

Universidade de Brasília
Faculdade UnB Planaltina
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

**Transições de fase líquido-líquido: modelo de campo médio
com duas estruturas**

Maria Licia de Lima Farias

Orientador:

Marco Aurélio Alves Barbosa

Brasília, 29 de Maio de 2019

Maria Licia de Lima Farias

Transições de fase líquido-líquido: modelo de campo médio com duas estruturas

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília.

Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

Orientador: Marco Aurélio Alves Barbosa

Brasília, 29 de Maio de 2019

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

dF224t de Lima Farias, Maria Licia
Transições de fase líquido-líquido: modelo de campo médio
com duas estruturas / Maria Licia de Lima Farias;
orientador Marco Aurélio Alves Barbosa. -- Brasília, 2019.
82 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciência de Materiais)
-- Universidade de Brasília, 2019.

1. anomalias da água. 2. transições de fase líquido
líquido. 3. teoria de campo médio de Bragg-Williams. I.
Alves Barbosa, Marco Aurélio, orient. II. Título.

Maria Licia de Lima Farias

Transições de fase líquido-líquido: modelo de campo médio com duas estruturas

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília.

Brasília, 29 de Maio de 2019:

Paulo Eduardo de Brito
Presidente da banca

Vera Bohomoletz Henriques
Membro externo - IF-USP

Ismael Victor de Lucena Costa
Membro interno

Brasília, 29 de Maio de 2019

Agradecimentos

Chego enfim ao momento mais especial de toda a dissertação, não apenas porque representa o fim de mais uma etapa, mas porque agora relembro os momentos mais alegres e difíceis em que estive realizando este trabalho.

Dedico este trabalho à minha família que, todos os dias me mostra que não importa para quão longe de casa eu vá, sempre terei um lar amoroso e seguro me esperando.

Ao ao meu orientador Marco Aurélio Alves Barbosa, por ter me acolhido ainda durante a graduação e, através do exemplo, ter mostrado as qualidades mais valiosas de um bom professor e pesquisador. Obrigada pela paciência, dedicação, gentileza e generosidade durante os momentos difíceis que me afastaram deste trabalho. Espero um dia ter a honra de retribuir o privilégio que foi para mim trabalhar com ele.

Creio que durante toda a minha jornada acadêmica farei um agradecimento especial ao professor Paulo Eduardo de Brito que, além de ter me ensinado muita ciência, até hoje contribui para a minha formação como pessoa.

Ao professor Ismael Costa e a professora Vera Bohomoletz pelas contribuições e sugestões que com certeza contribuíram para a melhoria deste trabalho. À minha amiga Ágatha pela amizade e por todo o cuidado que teve comido no dia da defesa.

Aos professores do curso de Ciências Naturais e do programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Faculdade Unb Planaltina que, todos os dias me inspiram a lutar pelos meus sonhos.

Aos colegas e professores do CIFMC pelo apoio e pelo espaço físico cedido durante a escrita desta dissertação.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Um cenário termodinâmico com o objetivo de esclarecer o comportamento anômalo da água nos estados estável e super-resfriado foi desenvolvido em 1992 por Poole e colaboradores. Os autores sugeriram que as divergências observadas em funções de resposta estão relacionadas principalmente à coexistência, em baixas temperaturas, de dois líquidos distintos, um de baixa e outro de alta densidade. A transição de fase entre os dois líquidos terminaria em um ponto crítico escondido em uma região de difícil acesso experimental. Esta hipótese é consistente com um cenário que considera a água como uma mistura de duas estruturas distintas sendo este, um dos cenários mais promissores para o esclarecimento das propriedades anômalas da água.

Nesta perspectiva, várias equações de estado de duas estruturas foram propostas para investigar a possibilidade de uma transição de fase líquido-líquido, assim como a presença de anomalias termodinâmicas na água super-resfriada. Uma equação recente foi proposta por Holten e Anisimov, se ajustando bem à maioria dos dados experimentais disponíveis para a água super-resfriada. O sucesso desta abordagem, que considera a existência de duas estruturas, nos levou a questionar as origens estatística e mecânica deste tipo de equação e quais conexões podem ser realizadas entre os principais aspectos microscópicos dos sistemas com o comportamento termodinâmico considerado anômalo. Este tipo de questionamento nos permitiu contribuir para a compreensão de comportamentos macroscópicos considerados anômalos no contexto da água líquida, passando por uma redefinição do coeficiente de expansão térmica e uma generalização da conceito de anomalia na densidade para outros sistemas físicos, além da água.

Com este intuito, propomos uma analogia entre um fluido com célula compressível e um ferromagneto a partir da descrição de dois estados do modelo do paramagneto ideal de spin-1/2. Empregamos a teoria de campo médio de Bragg-Williams aos dois modelos e realizamos uma comparação direta entre a transição de fase líquido-líquido de um fluido com a transição paramagneto-ferromagneto. Utilizamos esta comparação para entendermos a transição de fase líquido-líquido e sua relação com as anomalias volumétricas da água, especialmente, o aumento da densidade com a temperatura entre 0°C e 4°C. Por fim, também investigamos o comportamento de funções termodinâmicas de resposta como o coeficiente de expansão térmica, a compressibilidade isotérmica e a capacidade térmica, associando seu comportamento às transições entre estados, no caso dos modelos não interagentes, e às transições de fase, nos sistemas com interação.

Palavras-chave: anomalias da água, transição de fase líquido-líquido, teoria de campo médio de Bragg-Williams.

Abstract

A thermodynamically hypothesis for explaining the anomalous behavior of water in the supercooled and in the stable liquid region was developed in 1992 by Poole et al. The authors suggested that the sharp increase of response functions are mainly associated with the coexistence of two liquid aqueous phases namely low-density liquid (LDL) and high-density liquid (HDL). The liquid-liquid phase transition (LLPT) between these two states would end on a liquid-liquid critical point (LLCP) hidden in a experimentally inaccessible area. An hypothesis that is consistent with a view that considers water as a mixture of two distinct structures, being one of the most promising scenarios for clarifying the anomalous properties of water.

Based on this concept, several of the so-called two structure equation of state (TSEOS) were proposed in order to investigate the possibility of a LLCP and the thermodynamic anomalies in supercooled water. One of the most recent models is the equation of state proposed by Holten and Anisimov which is able to describe most of the available experimental data for supercooled water. The success of the two structure approach lead us to ask for the statistical mechanical origin of this kind of equation, thus providing a connection between microscopic system details and the macroscopic behavior usually called as anomalous. This kind of question allowed us to contribute to the understanding of macroscopic behavior considered anomalous in the context of liquid water. We went over a redefinition of the coefficient of thermal expansion and a generalization of the concept of density anomaly for physical systems other than water.

In this work we propose an analogy between a fluid, through the approach of compressible cell models (CC) and, a ferromagnet based on the two states description of spin-1/2. We directly compare the liquid-liquid phase transition of a fluid with the paramagnetic-ferromagnetic phase transition using the classical Bragg-Williams mean-field approximation. This framework is used to understand the liquid-liquid phase transition and its relation with waterlike density anomalies and, particularly, the density increase with temperature between 0°C and 4°C . Moreover, we also investigate the behavior of thermodynamic response functions, mainly the coefficient of thermal expansion, isothermal compressibility and heat capacity, correlating its behavior to state transitions in the case of non-interacting models and to phase transitions in systems with interaction.

Keywords: waterlike anomalies, liquid-liquid phase transition, Bragg-Williams mean field theory.

Sumário

1	Água e transições líquido-líquido	2
1.1	Anomalias termodinâmicas da água	2
1.2	Transições de fase líquido-líquido e o cenário do segundo ponto crítico	6
1.3	Outros cenários termodinâmicos para a água na fase líquida	8
2	Transições de fase e fenômenos críticos	11
2.1	Transições de fase em fluidos	12
2.2	Equação de van der Waals	15
2.3	Transições de fase em sistemas magnéticos	21
3	Termodinâmica de mistura e equações de duas estruturas para a água	24
3.1	Modelo termodinâmico para mistura simples	25
3.2	Modelos termodinâmicos de mistura aplicados a água	27
4	Modelos estatísticos não-interagentes: paramagneto ideal e fluido com célula compressível	29
4.1	Modelo estatístico de dois estados: spin-1/2 interagindo com o campo	29
4.2	Modelo estatístico de duas estruturas: fluido com célula compressível	31
4.3	Resultados	33
5	Teoria de campo médio	44
5.1	Aproximação de Curie-Weiss	45
5.2	Aproximação de Bragg-Williams para o modelo de Ising	49
5.2.1	O modelo de Ising	49
5.2.2	Aproximação de Bragg-Williams	51
5.3	Aproximação de Bragg-Williams para o fluido compressível	53
5.4	Resultados	56
6	Conclusões	64

Lista de símbolos e abreviações

TMD	Temperatura de máximo de densidade
κ_T	Compressibilidade isotérmica
C_P	Calor específico isobárico
α_P	Coefficiente de expansão térmica a pressão constante
LDA	Low density amorphous
HDA	High density amorphous
LDL	Low density liquid
HDL	High density liquid
T_H	Temperatura de nucleação espontânea
T_x	Temperatura de transição para a forma vítrea
CLE	Conjectura do limite de estabilidade
k_B	Constante de Boltzmann
Z	Fator de compressibilidade
IAPWS	Associação Internacional para as Propriedades da Água e o Vapor
μ_B	Magneton de Bohr
χ_T	Susceptibilidade magnética
C_H	Calor específico a campo fixo
CC	Célula compressível

Lista de Figuras

1.1	Molécula de água formando quadro ligações de hidrogênio com moléculas vizinhas, resultando em uma configuração tetraédrica. Extraída da Ref. [1].	3
1.2	Dados experimentais para a curva da densidade da água pela temperatura. O comportamento anômalo é observado em temperaturas abaixo de 4°C e em pressões de 1 atmosfera. Extraída da Ref. [1].	4
1.3	A água a temperatura de 4°C é mais densa e por isso ocupa as camadas inferiores de rios e lagos. Extraída da Ref. [1].	4
1.4	Dados experimentais da água super-resfriada a pressão atmosférica para a compressibilidade isotérmica (κ_T) em função da temperatura. Extraída da Ref. [2] (Pág. 95).	5
1.5	Dados experimentais da água super-resfriada e D ₂ O a pressão atmosférica para o coeficiente de expansão térmica em função da temperatura. Extraída da Ref. [2] (Pág. 97).	5
1.6	Diagrama de fases que mostra a localização do hipotético segundo ponto crítico da água e da linha de coexistência entre os amorfos LDA e HDA que continua a partir da coexistência entre as fases líquidas LDL e HDL. Note que no diagrama de fases da água, ilustrado pela figura 2.1, a fase sólida cobre a região do líquido metaestável. Extraída da Ref. [3].	7
1.7	Ilustração dos estados estável e metaestáveis da água e seus respectivos intervalos de temperatura a pressão ambiente. Extraída da Ref. [4]	9
1.8	Conjectura do limite de estabilidade em que a espinodal sofre uma curvatura ao encontrar a linha TMD. Extraída da Ref. [5].	10
2.1	Diagrama de fases da água. As linhas vermelhas indicam as coexistências de fases. Os diversos pontos triplos e o ponto crítico também estão indicados. Extraída da Ref. [6]	12
2.2	Fluido simples em um diagrama da pressão em função da temperatura. Representação das curvas de fusão, sublimação e pressão de vapor e dos respectivos pontos triplo e crítico. Extraída da Ref. [7] (Pág. 2).	13
2.3	Competição entre os mínimos da energia livre de gibbs, (a) próximo à curva de coexistência (b) à medida que o ponto crítico é aproximado e (c) pontos além do ponto crítico. Extraídas da Ref. [8] (Págs. 256, 257 e 258).	14
2.4	(a) Ilustração da região em que as fases líquida e gasosa coexistem. (b) Comportamento das isotermas à medida que o ponto crítico é aproximado. Extraídas da Ref. [7] (Págs. 3 e 4).	15

2.5	Ajuste com uma equação cúbica para a curva de coexistência de oito distintos fluidos proposta por Guggenheim. Extraída da Ref. [9] (Pág. 294).	16
2.6	(a) Moléculas próximas sofrem uma atração. (b) Quando estão muito próximas elas se repelem.	16
2.7	Isotermas do fluido de van der Waals normalizadas através dos parâmetros críticos (P_c e T_c).	17
2.8	Correspondência entre os pontos de instabilidade da equação de van der Waals com os pontos em que a energia livre de Helmholtz é côncava. Extraída da Ref. [7] (Pág. 70).	18
2.9	A esquerda, energia livre de Gibbs em função da pressão para um fluido de van der Waals e a respectiva correspondência dos pontos de 1-7 em uma isoterma, ou seja, pressão em função do volume. Note que os pontos entre o intervalo 2-6 são termodinamicamente instáveis. Extraída da Ref. [10] (Pág. 183).	19
2.10	Dados experimentais da capacidade térmica isocórica em regiões próximas à densidade crítica (ρ_c) para o dióxido de carbono. Extraída da Ref. [11].	20
2.11	Dados experimentais de <i>Angell et al</i> (1982) a pressão atmosférica, da água super-resfriada para a variação do calor específico com a temperatura a pressão constante. Extraída da Ref. [2] (Pág. 96).	21
2.12	Magnetização em função da temperatura para um ferromagneto simples. Extraída da Ref. [7] (Pág. 4).	22
2.13	(a) Diagrama de fases para um ferromagneto simples em termos do campo aplicado pela temperatura e (b) campo aplicado em função do parâmetro de ordem (magnetização). Extraídas da Ref. [7] (Págs. 2 e 3).	23
4.1	Representação das primeiras e segundas derivadas da energia livre de Gibbs para o (a) modelo de spin-1/2 e (b) fluido com célula compressível.	34
4.2	(a) Magnetização em função do campo magnético para o modelo de spin-1/2 e (b) volume em função da pressão para o fluido compressível, para dois valores fixos de temperatura.	35
4.3	(a) Magnetização em função da temperatura para o modelo de spin-1/2 para valores fixos de campo magnético e (b) volume em função da temperatura para o fluido compressível para valores fixos de pressão.	36
4.4	(a) Entropia em função do campo magnético para o modelo de spin-1/2 e (b) entropia em função da pressão para o fluido compressível, para dois valores fixos de temperatura.	36
4.5	(a) Entropia em função da temperatura para o modelo de spin-1/2 para valores fixos de campo magnético e (b) entropia em função da temperatura para o fluido compressível para valores fixos de pressão.	37
4.6	(a) Compressibilidade isotérmica em função da temperatura para o fluido compressível para valores fixos de pressão e (b) susceptibilidade magnética em função da temperatura para o modelo de spin-1/2 para valores fixos de campo magnético.	38
4.7	Calor específico para o fluido compressível em função da (a) temperatura e (b) em função da pressão.	38
4.8	Coefficiente de expansão térmica para o fluido compressível para dois valores fixos de temperatura.	39

4.9	Coeficiente de expansão térmica para o fluido compressível para valores fixos de pressão.	40
4.10	Coeficiente de expansão térmica para o modelo de spin-1/2 para dois valores fixos de temperatura.	41
4.11	Coeficiente de expansão térmica para o modelo de spin-1/2 para valores fixos de campo magnético.	42
5.1	Orientação dos dipolos magnéticos em um material diamagnético com e sem a presença de um campo externo.	45
5.2	Orientação dos dipolos magnéticos em um material paramagnético com e sem a presença de um campo externo.	46
5.3	Ilustração do alinhamento dos dipolos magnéticos em um material ferromagnético ideal, que existe mesmo na ausência de um campo magnético.	46
5.4	Visualização das soluções da equação de Curie-Weiss para um campo magnético nulo. Extraída da Ref. [9] (Pág. 306).	47
5.5	Energia livre de Helmholtz molar em função da magnetização para um sistema ferromagnético descrito pela teoria de Weiss, para uma temperatura (a) acima, (b) igual e (c) abaixo da temperatura crítica. Extraída da Ref. [12] (Pág. 291).	48
5.6	Campo magnético em função da magnetização para uma temperatura (a) acima, (b) igual e (c) abaixo da temperatura crítica. Extraída da Ref. [12] (Pág. 290).	48
5.7	Representação do modelo de Ising bidimensional em uma rede quadrada 4×4 . Os spins de cor cinza representam as condições periódicas de contorno.	49
5.8	Representação do modelo de Ising para uma rede unidimensional contendo N dipolos magnéticos.	50
5.9	A esquerda, ilustração da interação entre as partículas de um sistema real. À direita, esquema da interação entre as partículas proposta pela teoria de campo médio. Note que a magnitude da interação (largura da seta) é reduzida pela metade neste exemplo.	51
5.10	(a) Magnetização e entropia em função do campo magnético e (b) volume e entropia em função da pressão, para dois valores fixos de temperatura.	57
5.11	Curvas das energias livres de Gibbs em função da temperatura para os fluidos de alta e baixa densidade no estado fundamental. O ponto mínimo em que as curvas se encontram representa a pressão da transição de fase ($p_{cm} = 3.0$).	58
5.12	(a) Coeficiente de expansão térmica em função da pressão para valores fixos de temperatura para o caso do fluido compressível e (b) coeficiente de expansão térmica em função do campo magnético a temperaturas fixas para a aproximação de Bragg-Williams.	58
5.13	Volume em função da temperatura para valores fixos de pressão para o modelo do fluido com célula compressível.	59
5.14	Coeficiente de expansão térmica em função da temperatura para o fluido compressível para valores fixos de pressão.	60
5.15	(a) Coeficiente de expansão térmica em função da pressão para valores fixos de temperatura para o caso do fluido compressível e (b) coeficiente de expansão térmica em função do campo magnético a temperaturas fixas para a aproximação de Bragg-Williams.	61

5.16	(a) Entropia em função da temperatura para valores fixos de pressão e (b) calor específico em função da temperatura a pressões fixas para o caso do fluido com célula compressível.	62
5.17	(a) Compressibilidade isotérmica em função da temperatura e (b) susceptibilidade magnética em função do campo magnético para dois valores fixos de temperaturas. .	63

Capítulo 1

Água e transições líquido-líquido

1.1 Anomalias termodinâmicas da água

Após o hidrogênio gasoso, a água é a substância mais abundante do universo. É considerada também um dos compostos químicos essenciais para a vida e, em sua forma líquida, constitui aproximadamente metade do volume de cada célula viva. A água é o solvente primordial para todas as reações bioquímicas nos seres vivos, embora existam especulações sobre o possível uso de amônia líquida, metano e etano por organismos extremófilos. Além de outros fatores, condições de temperatura e pressão que possibilitam a existência de água líquida caracterizam um dos requisitos básicos para que um corpo planetário apresente condições de habitabilidade por um intervalo de tempo. Por esse motivo, a procura de planetas e luas potencialmente habitáveis é baseada principalmente no critério da existência de água líquida [13, 14].

No que diz respeito aos aspectos termodinâmicos, em condições normais de temperatura e pressão, o diagrama de fases da água se assemelha ao diagrama de outros materiais, no qual sucessivos aquecimentos de uma amostra sólida resultam em transições para as fases líquida e vapor, respectivamente. Embora em certos aspectos ela possa ser considerada um fluido comum a água possui um conjunto de características anômalas, que envolvem diversas propriedades físicas e químicas. Apesar de serem alvo de investigações durante séculos, tais anomalias¹ ainda não foram completamente esclarecidas [15].

Compreender a forma como as moléculas de água se organizam, seja na fase líquida, nas diversas fases cristalinas², ao redor de uma proteína, ou mesmo dentro de um nanotubo, é um ponto de partida para o esclarecimento destes comportamentos. No gelo comum, denominado gelo Ih, cada molécula forma, em média, quatro ligações de hidrogênio com moléculas vizinhas a uma distância de 2,82 Å e um ângulo aproximado de 109°, em uma estrutura tetraédrica como ilustrado na figura 1.1 [1].

Quando o gelo derrete, parte da configuração tetraédrica permanece mesmo na fase líquida, já que o sistema exige um alto grau de ordenamento com uma orientação específica entre as moléculas de água, em razão das ligações de hidrogênio possuírem uma energia que é cerca de uma ordem de

¹Atualmente são reconhecidos 74 comportamentos singulares da água [15]. Encontre mais informações sobre a água, gelo e sistemas aquosos no website “Water structure and science”, por Martin Chaplin [6], uma das mais fundamentais referências acerca da ciência da água.

²São conhecidas atualmente dezoito fases sólidas da água [6].

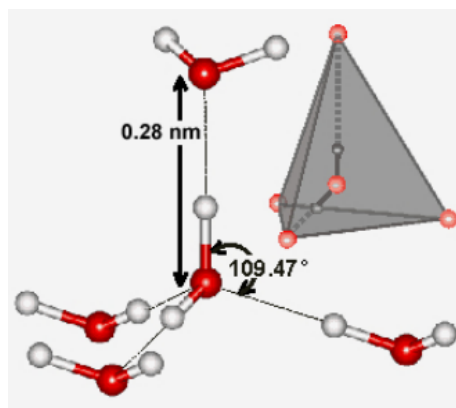


Figura 1.1: Molécula de água formando quatro ligações de hidrogênio com moléculas vizinhas, resultando em uma configuração tetraédrica. Extraída da Ref. [1].

grandeza maior que a interação de van der Waals³. O resultado é um arranjo que tende a formar dois tipos de estruturas moleculares: uma, em que as moléculas estão mais afastadas, formando uma estrutura aberta de baixa densidade e outra com conformação fechada, densa, no qual as moléculas estão mais próximas umas das outras, com ligações de hidrogênio mais distorcidas. A mistura destes dois tipos de estruturas compõem a água líquida e a alternância entre uma e outra pode potencialmente esclarecer alguns dos comportamentos incomuns da água [1, 16].

O comportamento anômalo mais conhecido é o aumento da densidade em função da temperatura, que ocorre a pressão atmosférica e a uma temperatura aproximada de $T \approx 0^\circ\text{C}$ no qual são as estruturas abertas que estão presentes em maior extensão na fase líquida. Conforme a temperatura sobe, há um favorecimento para o aumento dos aglomerados fechados que aumentam a densidade da água, um comportamento incomum que se mantém até a temperatura aproximada de 4°C . Este ponto é conhecido como a *temperatura de máximo de densidade* (TMD), que em um diagrama de fases da pressão pela temperatura ($p - T$) é uma curva com inclinação negativa [17]. Um aquecimento subsequente provoca um rompimento das ligações de hidrogênio aumentando o volume, como esperado para um fluido normal. A combinação dos efeitos de dilatação e contração é ilustrada pela curva da figura 1.2, que apresenta dados experimentais da água [1, 16, 17].

Uma consequência deste comportamento é o fato de que o resfriamento de porções de água em rios e lagos ocorre da superfície para baixo, uma vez que o líquido a 4°C é mais denso que o gelo, como ilustrado pela figura 1.3. Essa é uma propriedade fundamental, pois, juntamente com o fato de que o gelo é menos denso que a água e flutua, pode ter evitado que a água do planeta congelasse durante as grandes eras glaciais, possibilitando também a existência de formas de vida mesmo nas regiões mais profundas.

A água, como outros líquidos, é capaz de permanecer líquida mesmo abaixo do seu ponto normal de fusão, podendo ser super-resfriada até a denominada temperatura de nucleação espontânea, definida como a temperatura em que a cristalização espontânea do sistema começa a ocorrer [18]. Da mesma forma, ela pode ser super-aquecida, sendo possível mantê-la no estado líquido acima da temperatura de ebulição. Embora possam ser alcançados, esses estados não são estáveis do ponto

³A energia de uma ligação de hidrogênio é de aproximadamente 23.3 kJ/mol, enquanto a interação de van der Waals na água é de aproximadamente 5.5 kJ/mol.

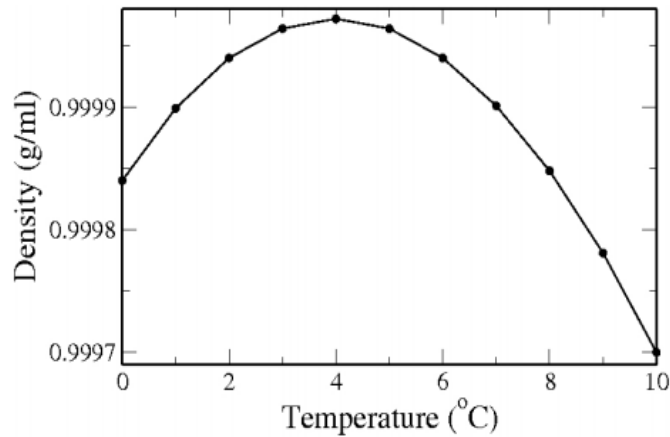


Figura 1.2: Dados experimentais para a curva da densidade da água pela temperatura. O comportamento anômalo é observado em temperaturas abaixo de 4°C e em pressões de 1 atmosfera. Extraída da Ref. [1].

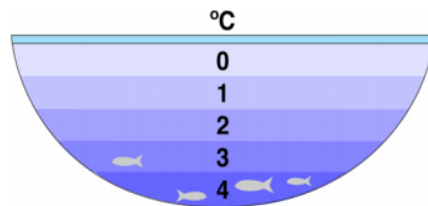


Figura 1.3: A água a temperatura de 4°C é mais densa e por isso ocupa as camadas inferiores de rios e lagos. Extraída da Ref. [1].

de vista termodinâmico e, por isso, são usualmente conhecidos como *metaestáveis* em relação aos estados de equilíbrio [2].

Desde os anos 70 contínuas investigações demonstraram que diversos comportamentos incomuns da água estavam relacionados ao estado super-resfriado. Revisões realizadas por Angell (1982), Sato *et al.* (1991) e Debenedetti (2003) [19, 20, 17] são referências na análise de dados experimentais acerca do comportamento de propriedades termodinâmicas abaixo do ponto de fusão. Nesta região metaestável, funções de resposta como a compressibilidade isotérmica (κ_T), calor específico isobárico (C_P) e a magnitude do coeficiente de expansão térmica (α_p), possuem comportamentos divergentes, aumentando rapidamente com a diminuição da temperatura [2, 21].

As figuras 1.4 e 1.5 ilustram o comportamento de κ_T e α_p , respectivamente, para dados experimentais da água super-resfriada. A compressibilidade isotérmica que para a maioria dos fluidos aumenta com a temperatura, no caso do água, decresce apresentando um mínimo aproximado em 46,5°C, no qual somente acima desta temperatura a função se comporta como em um líquido comum [2, 17].

Além de anomalias volumétricas a água também possui anomalias dinâmicas, como é o caso da constante de auto difusão, associada a forma incomum com que suas moléculas se movimentam. Em fluidos comuns, o aumento da pressão é acompanhado por um aumento da viscosidade, resultando

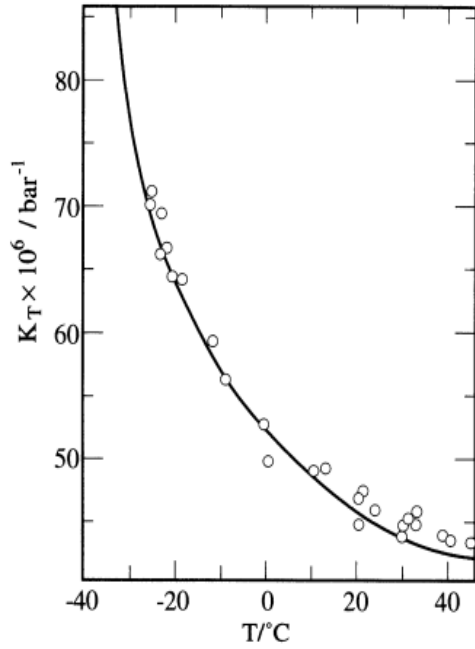


Figura 1.4: Dados experimentais da água super-resfriada a pressão atmosférica para a compressibilidade isotérmica (κ_T) em função da temperatura. Extraída da Ref. [2] (Pág. 95).

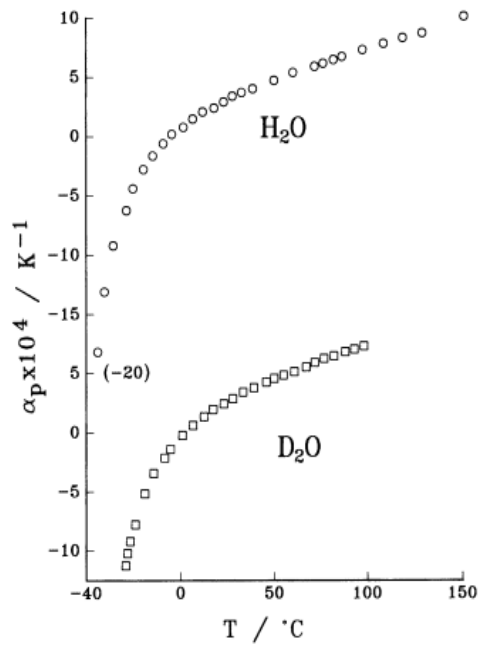


Figura 1.5: Dados experimentais da água super-resfriada e D_2O a pressão atmosférica para o coeficiente de expansão térmica em função da temperatura. Extraída da Ref. [2] (Pág. 97).

em uma maior aglomeração das moléculas que tornam o processo de difusão mais lento. Em temperaturas abaixo de 283 K e em pressões até 2 kbar, as moléculas de água se movem mais depressa com o aumento da pressão do sistema, um comportamento estranho que coincide com a mesma faixa de temperatura e pressão em que ocorre a anomalia na densidade. O aumento da pressão comprime as moléculas formando aglomerados densos onde as ligações de hidrogênio podem ser rompidas, liberando as moléculas para girar e se movimentar mais rapidamente [3].

Embora incomuns, muitos dos comportamentos termodinâmicos da água já foram observados em outros líquidos, como por exemplo, o Te, Ga, Bi, S, $\text{Ge}_{15}\text{T}_{85}$. Além disso, comportamentos anômalos similares à água também foram encontrados em simulações para sílica, silício e BeF_2 [22]. Resultados experimentais e trabalhos teóricos de simulação tem demonstrado que, para o caso específico da água, tais anomalias ocorrem devido ao favorecimento energético de configurações de distintas densidades a baixas temperaturas, uma hipótese que é discutida na próxima sessão [21].

1.2 Transições de fase líquido-líquido e o cenário do segundo ponto crítico

O rápido resfriamento de uma amostra de água a baixas temperaturas, sem que o processo de cristalização se inicie, dá origem a água no estado amorfo (vítreo), que talvez seja a forma mais comum da água no universo, podendo ser encontrada em poeiras estelares, nuvens densas, cometas, além de participar de certas atividades planetárias [3, 18, 23]. Registros da obtenção direta da água vítrea em laboratório datam de 1980, no qual microgotas de água foram vitrificadas a uma velocidade de resfriamento de aproximadamente 10^6 K/s ao serem lançadas em etano líquido [3].

Para complementar todas as características peculiares citadas anteriormente, vale mencionar que em 1985 e, posteriormente em 1998, Mishima, Stanley e colaboradores sugeriram que a água vítrea poderia existir em duas distintas formas⁴: um amorfo de baixa densidade ($\rho = 0.94 \text{ g/cm}^3$), denominado LDA⁵, que ao ser comprimido sofreria uma transição para um amorfo de alta densidade ($\rho = 1.19 \text{ g/cm}^3$), o HDA⁶ [18, 24].

A formulação teórica sugerida pelos autores foi a de que nas regiões de temperatura e pressão em que a transição entre os dois amorfos ocorreria, no fim da linha de coexistência entre as duas formas, estaria localizado um segundo ponto crítico para a água. Dados experimentais da época indicaram que se tratava de uma transição de primeira ordem, uma vez que foram observadas descontinuidades no volume e na entropia, embora outros resultados sugiram que esta transição ocorra de forma contínua [2, 21].

Um cenário termodinâmico para esclarecer o comportamento anômalo da água foi formulado por Poole *et al* em 1992 [5], no qual foi sugerido que a baixas temperaturas a água desenvolve uma coexistência entre dois tipos de *líquidos* com densidades diferentes. A linha de coexistência entre os dois amorfos continuaria em uma transição entre um líquido de baixa densidade (LDL)⁷ e um líquido de alta densidade (HDL)⁸. As divergências observadas nas funções de resposta poderiam ser explicadas pela existência de uma transição líquido-líquido que terminaria em um segundo

⁴Propriedade denominada *poliamorfismo*.

⁵LDA: do inglês, low-density amorphous.

⁶HDA: do inglês, high-density amorphous.

⁷LDL: do inglês, low-density liquid.

⁸HDL: do inglês, high-density liquid.

ponto crítico na região metaestável da água. A figura 1.6 ilustra a curva líquido-gás que termina no ponto crítico que conhecemos, C [21]. O novo cenário é representado pela curva em vermelho que corresponde a transição de primeira ordem entre os dois tipos de líquidos que termina em um segundo ponto crítico C' , de coordenadas $p = 1$ kbar e $T = 220$ K, estimadas por Mishima e Stanley [25].

Parte das evidências a respeito da existência de uma transição líquido-líquido na água vem de simulações computacionais, já que o segundo ponto crítico estaria escondido em uma região metaestável cuja temperatura está abaixo da denominada temperatura de nucleação espontânea, T_H . Os limites definidos pela temperatura de nucleação⁹ e pela temperatura de transição para a forma vítrea (glassy water), $T_x \equiv T_x(p)$, determinam uma região de difícil acesso experimental intitulada *no-man's land*¹⁰ [3, 4, 17]. Este intervalo é observado no diagrama da figura 1.7 que, a pressão atmosférica, indica as faixas de temperaturas dos diversos estados (estável, metaestáveis, vítreo, etc) da água líquida. Observe que a figura também relaciona os intervalos com os principais cenários termodinâmicos propostos para a água.

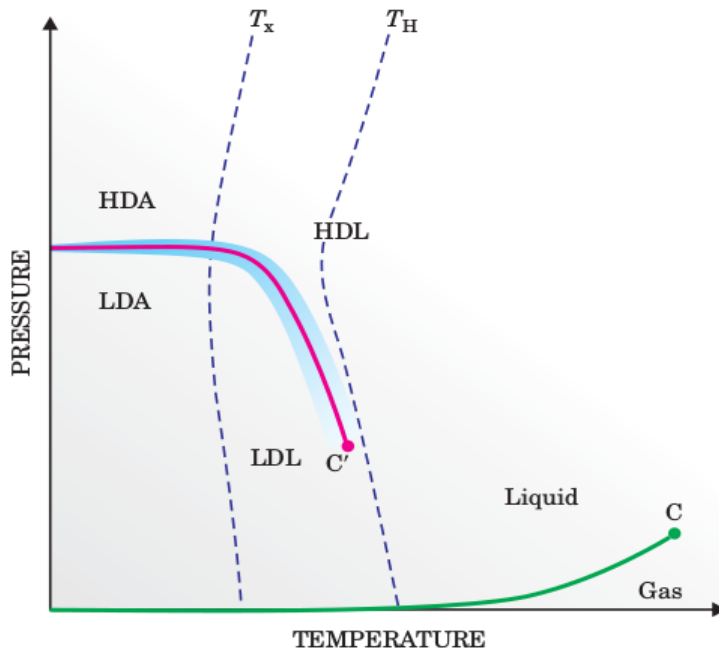


Figura 1.6: Diagrama de fases que mostra a localização do hipotético segundo ponto crítico da água e da linha de coexistência entre os amorfos LDA e HDA que continua a partir da coexistência entre as fases líquidas LDL e HDL. Note que no diagrama de fases da água, ilustrado pela figura 2.1, a fase sólida cobre a região do líquido metaestável. Extraída da Ref. [3].

Apesar da dificuldade na realização de medidas experimentais diretas, alguns trabalhos experimentais tem tido sucesso ao acessar temperaturas abaixo de T_H sem ainda alcançar o segundo ponto crítico, mas em regiões metaestáveis onde são observados picos em funções de resposta que

⁹A pressão atmosférica é possível resfriar a água até aproximadamente $T_H \approx 235K$ [4].

¹⁰Tradução livre: Terra de Ninguém.

darão origem às divergências críticas [26, 27, 28, 29, 30, 31]. Em 2003, Debenedetti [17] promoveu uma discussão acerca dos, até aquele momento, principais dados experimentais e computacionais sobre os estados metaestáveis, resfriado e não cristalino da água, com a intenção de apresentar hipóteses consistentes a respeito dos comportamentos anômalos a baixas temperaturas.

Diferente da linha de coexistência entre as fases líquida e gasosa que apresenta inclinação positiva, a curva da transição líquido-líquido para a água possui inclinação negativa. Uma consequência deste resultado pode ser compreendida ao analisarmos a equação de Clausius Clapeyron (1.1),

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_L - s_H}{v_L - v_H} = \frac{L}{T \Delta v}, \quad (1.1)$$

que é obtida por meio da igualdade entre as energias livres de Gibbs por mol de duas fases. Na transição entre um líquido menos denso (LDL) para uma fase mais densa (HDL) a variação de volume apresenta sinal negativo ($\Delta V < 0$), enquanto a variação de entropia é positiva ($\Delta S > 0$), uma vez que a fase de menor volume (HDL), que possui um número menor de ligações de hidrogênio, é a mais desordenada [21].

Além da água, transições entre dois líquidos também foram investigadas em materiais como sílica, carbono e fósforo. Em baixas pressões, a configuração energética mais favorável para estas substâncias é a de líquidos de baixa densidade (estruturas abertas), que logo é substituída por uma configuração compacta e densa, à medida que a pressão aumenta. Nesse ponto, há uma transição de primeira ordem entre os dois distintos líquidos. Destacamos o caso da sílica (SiO_2) que, assim como a água, forma configurações tetraédricas a baixas pressões e também possui um máximo de densidade na fase líquida, observado na fase super-resfriada do material. O fósforo (que também apresenta estrutura tetraédrica) e o fosfito de trifênolo são substâncias com transições líquido-líquido verificadas experimentalmente [21, 32].

1.3 Outros cenários termodinâmicos para a água na fase líquida

Além da hipótese da transição líquido-líquido outros cenários tentam esclarecer o comportamento termodinâmico da água nas regiões metaestáveis. No contexto deste trabalho há outras duas propostas teóricas relevantes, que serão discutidas a seguir.

Conjectura do Limite de Estabilidade (CLE)

As curvas que definem os limites de estabilidade entre duas fases, ou seja, que separam estados estáveis de instáveis, são denominadas *espinodais*. Quando investigadas próximas à linha espinodal, muitas funções termodinâmicas podem apresentar comportamentos singulares, de forma análoga ao seu comportamento nas vizinhanças do ponto crítico.

Em um líquido comum, a temperaturas suficientemente baixas, a espinodal ocorre apenas a pressões negativas e se origina a partir do ponto crítico que marca o fim da coexistência entre as fases líquida e gasosa. Proposta por Speedy [33] a hipótese da Conjectura do Limite de Estabilidade (CLE) sugere que no caso da água metaestável a linha espinodal sofre uma curvatura e entra na região de pressões positivas ao encontrar a linha de máximos de densidade (TMD). Nesta hipótese,

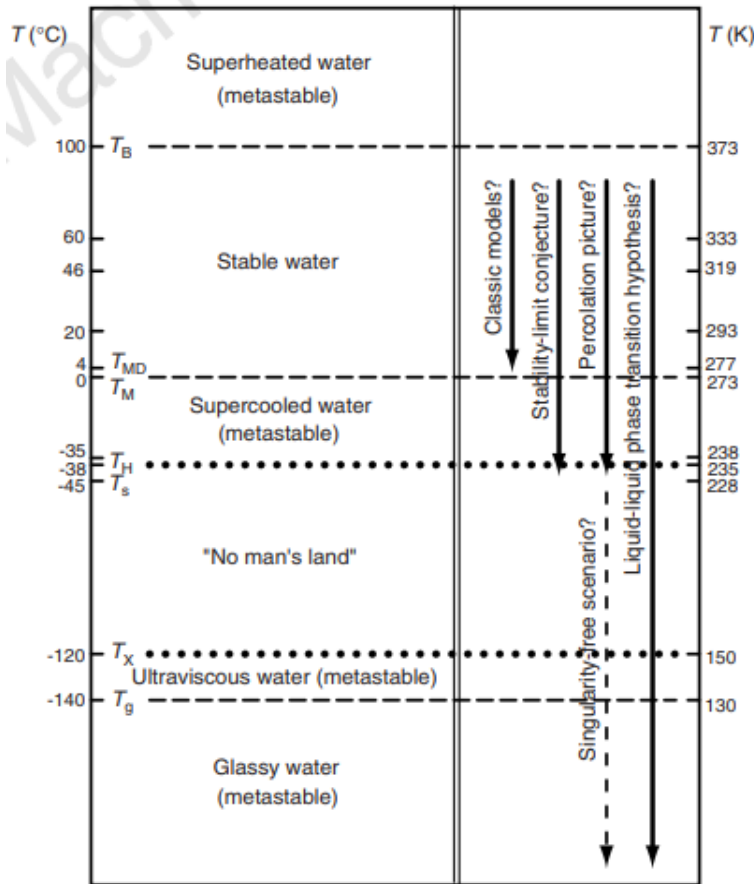


Figura 1.7: Ilustração dos estados estável e metaestáveis da água e seus respectivos intervalos de temperatura a pressão ambiente. Extraída da Ref. [4]

a mudança na direção da espínodal para regiões de altas pressões, ilustrada pela figura 1.8, daria origem ao comportamento anômalo da água a baixas temperaturas [21, 34].

Não-singularidade

Sastry, Debenedetti e colaboradores assumiram que o comportamento incomum da água poderia ser esclarecido sem a existência de uma singularidade [12]. O comportamento incomum da densidade, correspondente a uma linha de máximos de densidade com inclinação negativa seria suficiente para explicar o repentino aumento das funções termodinâmicas de resposta. Todas as anomalias seriam interpretadas como uma consequência de flutuações na densidade que causariam máximos, não divergências, em funções de resposta como κ_T e C_P .

Nas duas principais referências para este cenário [35, 36], os autores descrevem um modelo de rede com interação de primeiros vizinhos que, exibe comportamentos termodinâmicos consistentes com as anomalias apresentadas pela água super-resfriada, como o inesperado aumento na compressibilidade isotérmica, calor específico e coeficiente de expansão térmica. Ressaltamos que a magnitude destas funções de resposta aumenta, entretanto, permanece finita.

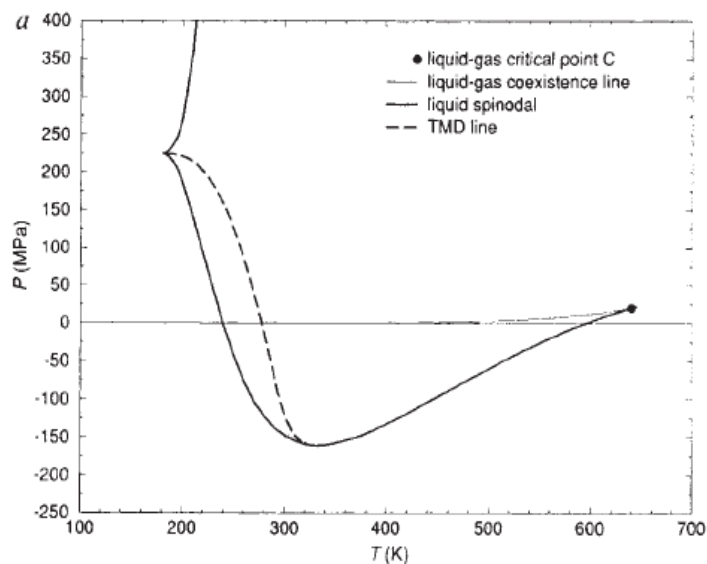


Figura 1.8: Conjectura do limite de estabilidade em que a espinodal sofre uma curvatura ao encontrar a linha TMD. Extraída da Ref. [5].

Neste capítulo, apresentamos ao leitor um quadro geral sobre as principais concepções que envolvem a água, com ênfase em algumas das propriedades físico-químicas consideradas incomuns, além das mais importantes formulações teóricas que buscam explicar porque, embora tão simples, a água seja tão diferente das demais substâncias.

A seguir, vamos apresentar uma revisão bibliográfica acerca da termodinâmica de transições de fase e fenômenos críticos que podem ser observados em uma grande variedade de sistemas. Inicialmente, estudaremos as transições para o caso de fluidos simples, seguida por uma das mais conhecidas abordagens críticas que descrevem adequadamente a transição líquido-vapor e seu respectivo ponto crítico, a equação de van der Waals. Por fim, finalizamos o capítulo discutindo alguns aspectos das transições de fase magnéticas, onde já familiarizamos o leitor com as analogias que podem ser feitas entre fluidos e sistemas magnéticos. Ressaltamos que o capítulo foi escrito de forma em que assumimos que o leitor já possui familiaridade com a termodinâmica.

Capítulo 2

Transições de fase e fenômenos críticos

Transições de fase e fenômenos críticos constituem um campo de estudo interdisciplinar, uma vez que correlacionam diversas áreas do conhecimento e estão presentes em uma grande variedade de sistemas como fluidos simples, misturas de fluidos, cristais líquidos, materiais magnéticos e ferroelétricos, superfluidos, supercondutores, dentre outros. Além da variedade de substâncias, as mudanças de fase contínuas ocorrem em uma ampla gama de condições, a exemplo do condensado de Bose-Einstein a 10^{-7} K, a obtenção do Hélio superfluido a 2,2 K e a transição paramagnético-ferromagnético, que ocorre no ferro à temperatura aproximada de 1,000 K [9, 37]. Transições de fase como a sólido-líquido e a líquido-gás são caracterizadas por mudanças descontínuas nas propriedades extensivas (e.g. volume, energia interna, entropia) de uma substância.

Para uma substância simples, distintas fases termodinâmicas de um material são representadas por diagramas de fases bidimensionais. As condições em que duas ou mais fases podem coexistir em equilíbrio são descritas por linhas em um diagrama de fases de parâmetros intensivos, como o $P \times T$ ou $H \times T$, que eventualmente podem se encontrar em um ponto triplo, ou seja, um ponto de coexistência entre três fases diferentes [12]. A figura 2.1 ilustra o diagrama de fases da água, em que são definidos múltiplos pontos triplos. O ponto triplo mais conhecido é indicado pela coexistência entre as fases sólida (Gelo Ih), líquida e vapor, que ocorre à pressão de 611,7 Pa (0,006037 atm) e à temperatura de $0,01^\circ$ C (273,16 K).

Teorias fenomenológicas clássicas de transições de fase como as descritas por van der Waals para sistemas fluidos e, por Pierre Curie e Pierre Weiss para o caso de sistemas magnéticos, se tornaram alvo de investigações mais cuidadosas em meados da década de 60. Nesta época, novas estratégias possibilitaram a realização de experimentos nas vizinhanças dos pontos críticos que, definem regiões em que duas fases já não podem ser distinguidas [9]. No diagrama de fases da água, nota-se que a curva da pressão de vapor termina em um ponto que ocorre à pressão $P_c = 22,06$ MPa (217,7 atm), à temperatura $T_c = 374,0^\circ$ C (647,15 K) e densidade $\rho_c = 0,322$ g/cm³, com coordenadas¹ P_c, T_c, ρ_c , definindo uma região em que não há mais diferença entre as fases líquida e vapor [12]. No que concerne à curva de fusão, acredita-se que ela não termine em um segundo ponto crítico sólido-líquido, apesar da inexistência deste ponto ainda não ter sido comprovada [7].

Observações realizadas nas vizinhanças do ponto crítico datam de 1869, quando o químico holandês Thomas Andrews, notou que a dispersão da luz causada por grandes flutuações de densidade tornou a substância leitosa e opaca na altura da transição crítica entre as fases líquida e gasosa do material. Um sutil resfriamento ou aquecimento da substância provoca uma restauração

¹Pressão, temperatura e densidade crítica.

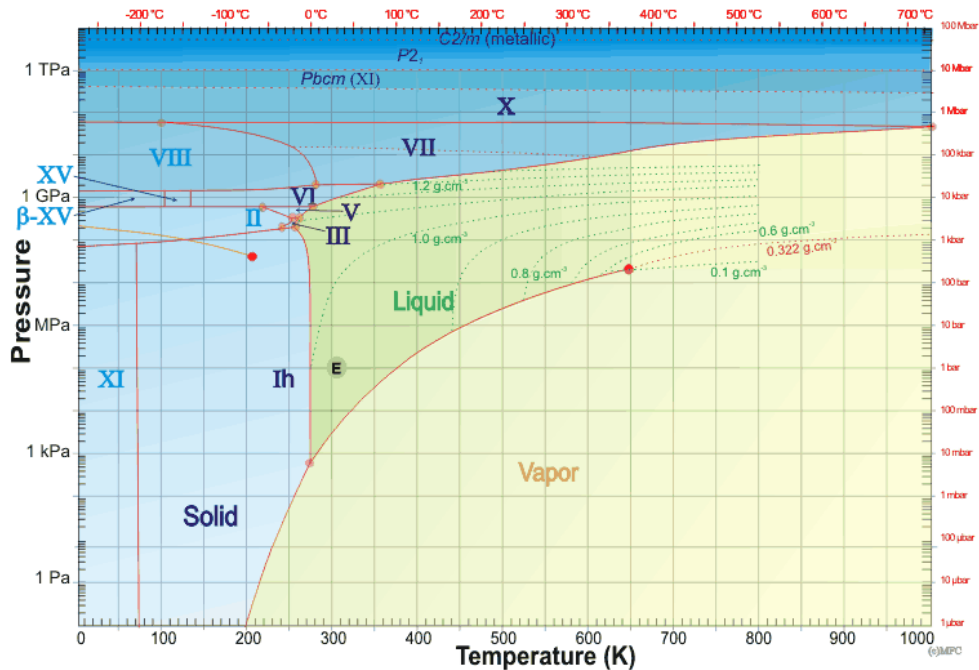


Figura 2.1: Diagrama de fases da água. As linhas vermelhas indicam as coexistências de fases. Os diversos pontos triplos e o ponto crítico também estão indicados. Extraída da Ref. [6]

do seu estado transparente normal [8, 38]. Nas vizinhanças do ponto crítico, grandezas termodinâmicas como capacidades térmicas, compressibilidades e susceptibilidades magnéticas, apresentam um comportamento singular, divergindo sem limites nas vizinhanças do ponto crítico.

Divergências assintóticas de tais grandezas foram caracterizadas por uma série de expoentes críticos, em uma ampla gama de materiais conhecidos, possuindo um caráter universal, ou seja, os comportamentos de tais funções de resposta eram descritos pelo mesmo valor de um expoente bem definido independentemente do material. Tal característica é descrita pela teoria do grupo de renormalização, proposta por Kenneth Wilson² na década de 70, no qual o valor dos expoentes para a maior parte dos materiais é determinado principalmente pela dimensionalidade e simetria do sistema e do seu respectivo parâmetro de ordem [8, 9].

2.1 Transições de fase em fluidos

Consideraremos agora o caso de um sistema fluido, ilustrado pelo diagrama de fases da figura 2.2. Nesta projeção da pressão em função da temperatura, observamos as três fases da matéria mais comuns - sólido, líquido e gás, assim como as respectivas curvas de coexistência entre duas fases e os pontos triplo e crítico. Nessa representação, a equação de estado que descreve o estado de equilíbrio termodinâmico do sistema à temperatura e pressão constantes é a energia livre de Gibbs, $G(T, P, N)$. A função $G(T, P, N)$ pode ser obtida a partir de uma transformação

²Prêmio Nobel de Física em 1982.

de Legendre³ da energia livre de Helmholtz $F(T, V, N)$.

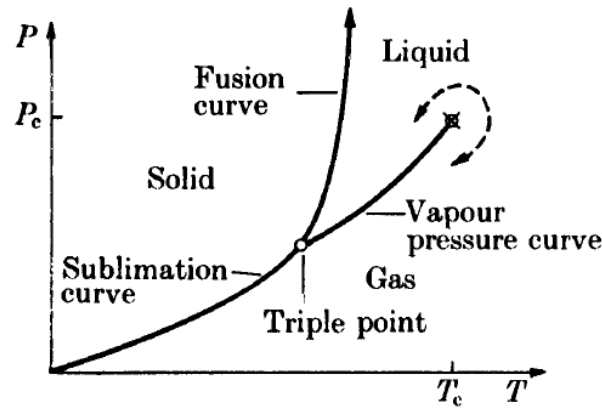


Figura 2.2: Fluido simples em um diagrama da pressão em função da temperatura. Representação das curvas de fusão, sublimação e pressão de vapor e dos respectivos pontos triplo e crítico. Extraída da Ref. [7] (Pág. 2).

As curvas de fusão, sublimação e pressão de vapor no diagrama representam respectivamente os estados de equilíbrio entre as fases sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás. Em um diagrama $p - T$, tais curvas são caracterizadas pela já mencionada equação de Clausius-Clapeyron. A transição de fase descontínua relaciona a inclinação da linha de coexistência no diagrama $p - T$ com as primeiras derivadas da energia livre, ou seja, as variáveis extensivas entropia e volume [9].

Transições críticas são descritas como transições na qual as primeiras derivadas da energia livre como densidades (volumes) e magnetizações são contínuas, enquanto as suas derivadas (segundas derivadas da energia livre) são descontínuas [37]. Neste cenário, ao percorrermos a curva da pressão de vapor no diagrama da figura 2.2, a diferença entre as densidades das fases líquida e gasosa se torna cada vez menor, se anulando no ponto crítico, caracterizando uma região em que as fases se tornam idênticas (transição contínua). A variável que apresenta valores diferentes de zero abaixo da temperatura crítica, e se anula acima do ponto crítico é denominada *parâmetro de ordem*, uma medida que descreve quantitativamente mudanças na estrutura de um corpo ao atravessar o ponto de transição [7].

Como mencionado, o potencial de Gibbs descreve o estado de equilíbrio do sistema, no qual cada uma das fases que competem em uma transição de primeira ordem, corresponde a um mínimo local de $G(T, p; v)$ em um plano $G - v^4$. Analisando um ponto sob a curva, os dois mínimos da energia livre de Gibbs competem visto que, este se encontra exatamente sobre a curva de coexistência entre as duas fases ($G_l = G_s$). No caso do ponto de interesse estar localizado em regiões fora da linha de equilíbrio, um dos mínimos de energia será mais expressivo, representando a região mais estável (menor valor de G), como ilustrado na figura 2.3a. À medida que o ponto considerado é aproximado do ponto crítico, os dois mínimos do potencial se unem, representando a região em que não há mais distinção entre as fases. Este cenário é ilustrado na figura 2.3b. A figura 2.3c, demonstra o que acontece com a curva da energia livre para os pontos que estão além do ponto

³Veja as seções 5.2 e 5.3 da referência [8].

⁴As figuras 2.3a, 2.3b e 2.3c representam cenários de uma transição de fase de primeira ordem descrita pela termodinâmica clássica.

crítico no qual, o mínimo é apenas um ponto simples que, aos poucos desenvolve uma região plana que se separa em dois mínimos, conforme o ponto crítico é alcançado [8].

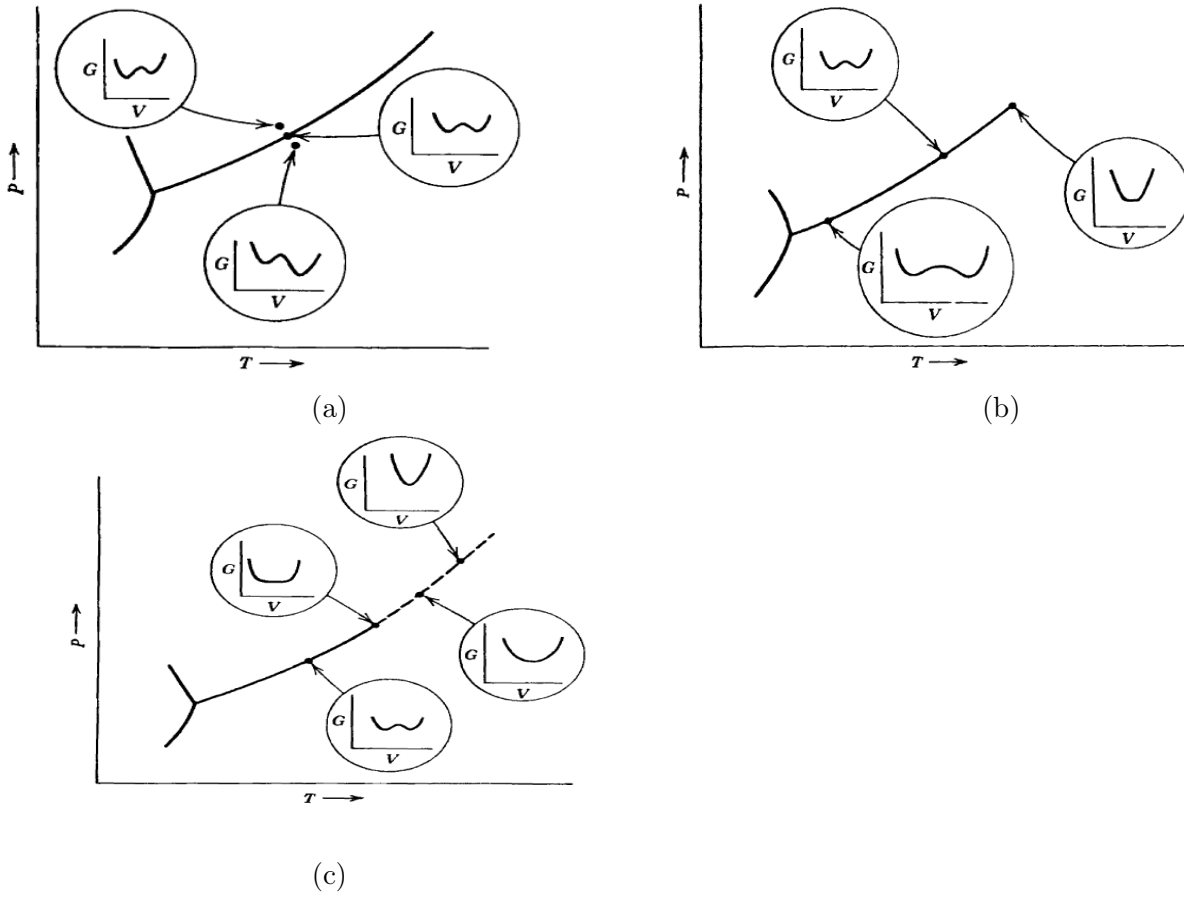


Figura 2.3: Competição entre os mínimos da energia livre de gibbs, (a) próximo à curva de coexistência (b) à medida que o ponto crítico é aproximado e (c) pontos além do ponto crítico. Extraídas da Ref. [8] (Págs. 256, 257 e 258).

O comportamento crítico de um fluido também pode ser ilustrado no plano $\rho - T$, no qual diferentes valores de temperatura nos fornecem características quantitativas acerca do parâmetro de ordem, neste caso, a densidade. Nota-se que a baixas temperaturas a diferença, $\psi = \rho_l - \rho_g$, entre as densidades das duas fases é maior e, à medida que a temperatura crítica é alcançada, o parâmetro de ordem ψ se anula, como ilustrado na figura 2.4a, em que a curva define os limites da região de coexistência entre as fases líquida e gasosa. O comportamento assintótico do parâmetro de ordem que ocorre quando a temperatura se aproxima da temperatura crítica T_c é caracterizado pela seguinte expressão:

$$\psi \sim B \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\beta, \quad (2.1)$$

onde os valores B e T_c não possuem características universais, entretanto o expoente crítico β é aproximadamente⁵ 1/3 para quaisquer fluidos ou, grandezas correspondentes para o caso de outros

⁵O valor é o mesmo para o caso de sistemas análogos a um fluido.

sistemas físicos. A figura 2.5 ilustra a curva de estabilidade proposta por Guggenheim em 1945 para oito diferentes fluidos (Ne, A, Kr, Xe, N₂, O₂, CO e CH₄). Diferente do que foi proposto por van der Waals que, o melhor ajuste para os dados seria uma função quadrática, os dados são ajustados de forma mais adequada por uma equação cúbica [7, 9].

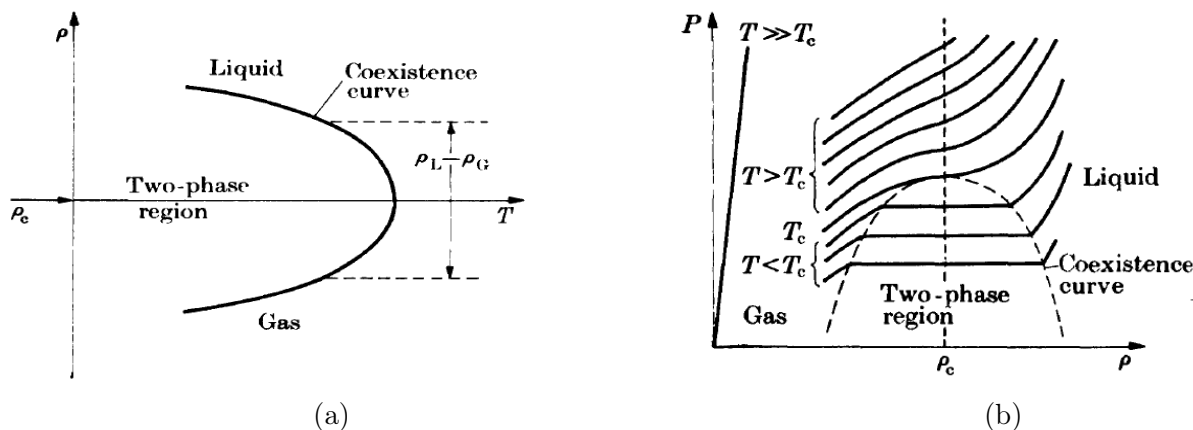


Figura 2.4: (a) Ilustração da região em que as fases líquida e gasosa coexistem. (b) Comportamento das isothermas à medida que o ponto crítico é aproximado. Extraídas da Ref. [7] (Págs. 3 e 4).

É interessante destacar o formato das isothermas conforme a temperatura crítica é alcançada. Para valores de $T \gg T_c$ o sistema apresenta um comportamento típico de gás ideal e as isothermas são descritas por linhas retas que obedecem a clássica equação dos gases ideais⁶:

$$P = \frac{\rho k_B T}{m}, \quad (2.2)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann⁷ e m é a massa da molécula. A equação de estado (2.2) descreve o comportamento de moléculas de gases monoatômicos que não interagem entre si, exceto em colisões elásticas. A expressão é uma excelente aproximação para os gases, sendo que quanto mais rarefeito, quanto mais distante a temperatura está do seu ponto de liquefação e quanto menor a pressão, mais as moléculas se aproximam do comportamento de um gás ideal [39].

Conforme a temperatura diminui as isothermas apresentam curvaturas e precisamente na temperatura T_c as densidades das duas fases coincidem, como ilustrado na figura 2.4b. Para valores de $T < T_c$ a figura indica a coexistência para uma dada pressão, de uma fase líquida (com densidade ρ_l) e uma fase gasosa (com densidade ρ_g) [7, 9].

2.2 Equação de van der Waals

J. D. van der Waals em sua tese de doutorado, intitulada “Sobre a continuidade dos estados líquido e gasoso”⁸ e defendida em 1873, apresentou a primeira teoria que descreveu quantitativamente a

⁶Também pode ser escrita na forma $PV = nRT$.

⁷ $k_B = R/N_A = 1.3807 \cdot 10^{-23} J/K$, onde N_A é a constante de Avogadro.

⁸Over de Continuïteit van den Gas - en Vloeistoftoestand (On the continuity of the gas and liquid state).

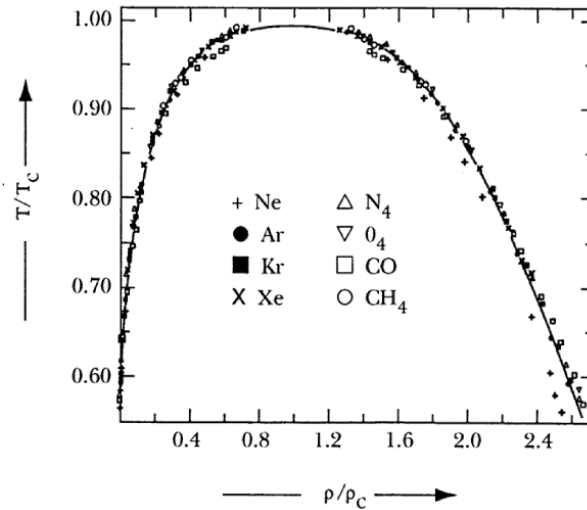


Figura 2.5: Ajuste com uma equação cúbica para a curva de coexistência de oito distintos fluidos proposta por Guggenheim. Extraída da Ref. [9] (Pág. 294).

transição líquido-gás, se tornando uma importante ferramenta para a análise de fenômenos críticos em sistemas fluidos [9, 12].

A equação de van der Waals é dada por

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad (2.3)$$

em que representa uma modificação da equação (2.2), considerando um cenário em que o fluido é formado por moléculas esféricas que interagem umas com as outras, de forma que se atraem a longas distâncias e se repelem a curtas distâncias. A adição das constantes a e b se relaciona com estas interações, na qual a substituição de p por $p + a/v^2$ representa uma correção na parte atrativa do potencial, ilustrada pela figura 2.6a, enquanto a substituição de v por $v - b$ é associada a repulsão devido à rigidez das moléculas, bem como representa o volume efetivo ocupado por cada molécula que, agora é levado em consideração como mostra a figura 2.6b. Tais constantes possuem valores distintos para diferentes substâncias [10, 12].



Figura 2.6: (a) Moléculas próximas sofrem uma atração. (b) Quando estão muito próximas elas se repelem.

Na figura 2.7, ilustramos o comportamento da pressão em função do volume para diferentes temperaturas, normalizados de acordo com os valores destas quantidades no ponto crítico, eqs. (2.8). Para valores acima de T_c as isotermas apresentam um comportamento esperado, obedecendo

a lei de Boyle dos gases ideais. Analisando o caso de $T < T_c$, verifica-se o aparecimento das *alças* de van der Waals, no qual para um mesmo valor de pressão p há três valores diferentes de volume v . O gráfico ilustra um comportamento termodinamicamente instável, com $(\partial p/\partial v)_T > 0$, sugerindo que em certas regiões a compressão do fluido resulta em uma diminuição da pressão⁹, o que não está em consonância com o comportamento esperado de fluidos [10, 12].

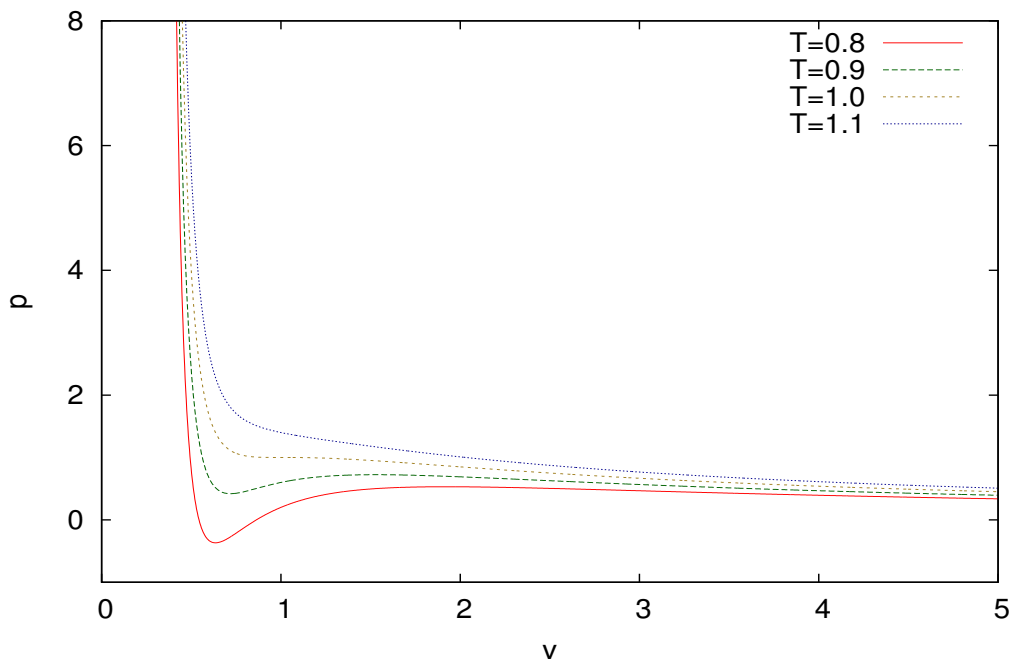


Figura 2.7: Isothermas do fluido de van der Waals normalizadas através dos parâmetros críticos (P_c e T_c).

Menos de dois anos após a publicação da tese de van der Waals, J. C. Maxwell sugeriu um caminho para corrigir esta inconsistência. A construção de Maxwell se inicia a partir da representação do fluido de van der Waals pela energia livre molar de Helmholtz $f(T, v)$, que é obtida por meio da integral de $p(T, v)$:

$$f = \int p(T, v)dv + f_0. \quad (2.4)$$

A partir de uma análise da estabilidade termodinâmica do potencial de Helmholtz descrito pela equação (2.4), entendemos que ele é uma função côncava em relação a T e convexa de v . Para satisfazer a convexidade da energia livre de Helmholtz, a seguinte relação deve ser satisfeita [7]:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{v\kappa_T} \geq 0 \quad (2.5)$$

ou seja,

$$\kappa_T \geq 0. \quad (2.6)$$

⁹Corresponde a um valor de compressibilidade isotérmica (κ_T) negativo.

Para que o sistema seja estável, em conformidade com a equação (2.6), $f(T, v)$ deve ser uma função convexa para todos os valores de v . A figura 2.8 correlaciona os pontos de instabilidade da curva de van der Waals com as regiões em que a curva da energia livre é uma função côncava em relação a v , ou seja, a região $(\partial p/\partial v)_T > 0$ corresponde a uma área onde $(\partial^2 f/\partial v^2) < 0$ (côncava de v) [7].

A solução de Maxwell para o problema da instabilidade termodinâmica na curva de van der Waals consiste na restauração da convexidade da energia livre, a partir de uma dupla tangente à curva de f contra v nos limites de $v_L - v_g$, que coincide com as fronteiras de um segmento paralelo ao eixo dos volumes no diagrama $p - v$. A construção da tangente equivale à separação de duas regiões, A e B que possuem áreas iguais, no qual o laço de van der Waals é substituído por uma linha de coexistência entre as duas fases [7] (Pág. 70).

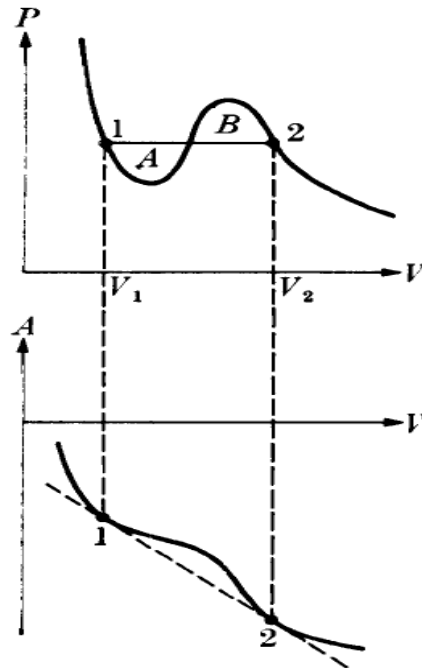


Figura 2.8: Correspondência entre os pontos de instabilidade da equação de van der Waals com os pontos em que a energia livre de Helmholtz é côncava. Extraída da Ref. [7] (Pág. 70).

Uma abordagem equivalente utilizaria o diagrama $G - p$, em que para um mesmo valor de pressão o sistema se torna uma função com três valores distintos da energia livre de Gibbs. Observe que no primeiro diagrama da figura 2.9, os pontos 2, 4 e 6 correspondem à três valores da energia livre para um mesmo valor da pressão. A construção das áreas iguais de Maxwell é equivalente a desconsiderar os valores mais altos da energia livre, ou seja, os pontos 3, 4 e 5, restando um único ponto termodinamicamente estável, correspondente ao segmento de linha reta no diagrama $p - v$. A figura abaixo ilustra os pontos 3, 4 e 5 nos dois diagramas, que representam os pontos de maior energia (figura a esquerda) que correspondem exatamente aos pontos de instabilidade termodinâmica no diagrama da figura a direita, onde $(\partial p/\partial v)_T > 0$ [7].

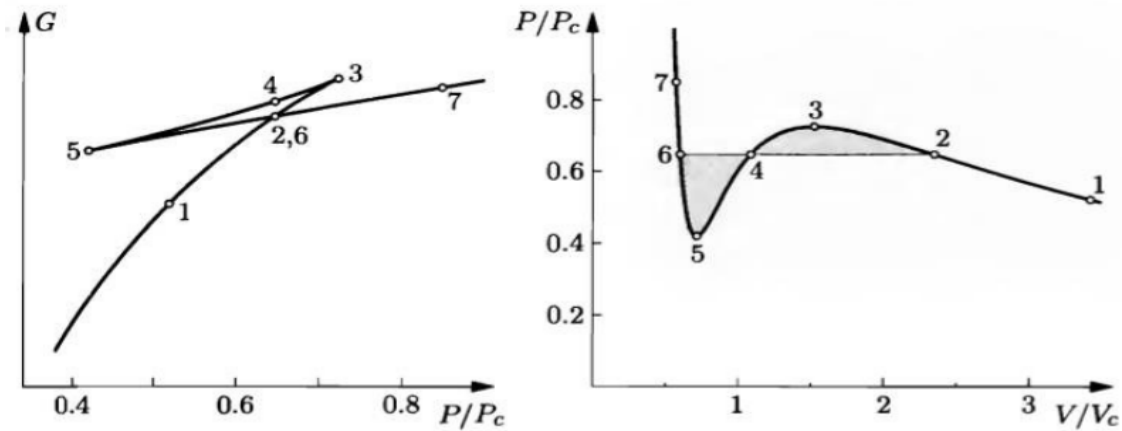


Figura 2.9: A esquerda, energia livre de Gibbs em função da pressão para um fluido de van der Waals e a respectiva correspondência dos pontos de 1-7 em uma isoterma, ou seja, pressão em função do volume. Note que os pontos entre o intervalo 2-6 são termodinamicamente instáveis. Extraída da Ref. [10] (Pág. 183).

O ponto crítico

O ponto crítico no diagrama de fases da figura 2.1 que, marca o fim da linha de coexistência entre as fases líquida e gasosa, é um ponto estacionário e de inflexão, sendo obtido através das relações:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \quad e \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0. \quad (2.7)$$

A partir da equação de van der Waals e usando as equações listadas em (2.7), os seguintes parâmetros críticos (volume, temperatura e pressão) podem ser determinados,

$$v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad e \quad p_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (2.8)$$

A expressão que relaciona as três variáveis críticas e elimina os parâmetros a e b é dada pelo fator de compressibilidade Z definido por $Z = pv/RT$. No ponto crítico, o fluido de van der Waals prevê um fator de compressibilidade de aproximadamente [12]:

$$\frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8}. \quad (2.9)$$

Por outro lado, por serem descritos no regime de densidades suficientemente baixas, os gases ideais apresentam um valor de $Z = 1$. A medida de Z para outras substâncias representa uma medida de desvio do comportamento ideal. Calculado no ponto crítico, a água, por exemplo, apresenta um valor aproximado de $Z_c = 0,230$ [12].

No decorrer desta dissertação, parte das análises dos sistemas escolhidos serão realizadas em regiões próximas aos pontos críticos. Desta forma, é importante apresentar a nomenclatura das variáveis reduzidas em relação ao ponto crítico, definidas por

$$\tilde{p} = \frac{P}{P_c}, \quad \tilde{v} = \frac{V}{V_c} \quad e \quad \tilde{t} = \frac{T}{T_c}. \quad (2.10)$$

A partir destas definições, a equação de van der Waals pode ser reescrita por meio de variáveis adimensionais e reduzidas

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2}\right)(3\tilde{v} - 1) = 8\tilde{t}, \quad (2.11)$$

que é a equação que utilizamos para a construção das isotermas da figura 2.7.

Calor específico

Considerando o ponto crítico líquido-gás mencionado, do mesmo modo que a compressibilidade isotérmica¹⁰, a capacidade térmica molar para um fluido de van der Waals também apresenta um comportamento divergente ao longo da isocórica crítica. A figura 2.10 ilustra os valores de c_v próximos à densidade crítica, ρ_c , para dados experimentais do dióxido de carbono em função da temperatura [11].

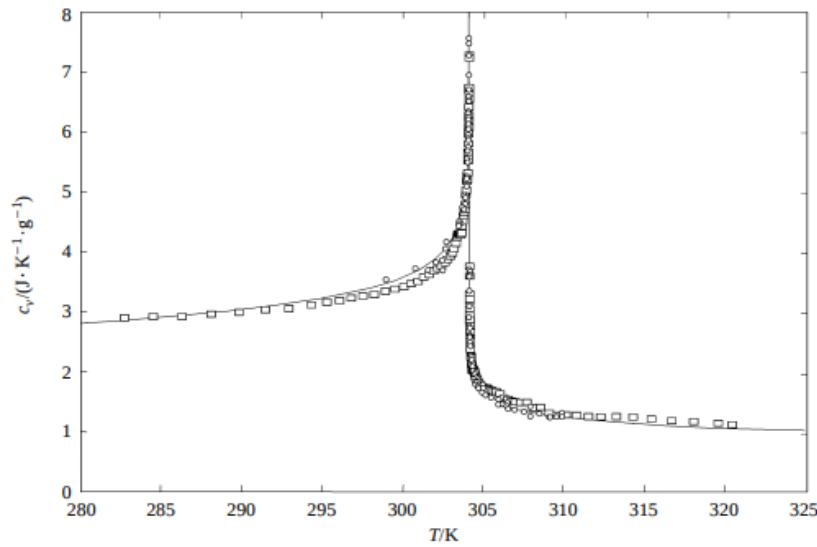


Figura 2.10: Dados experimentais da capacidade térmica isocórica em regiões próximas à densidade crítica (ρ_c) para o dióxido de carbono. Extraída da Ref. [11].

No contexto da água super resfriada, C_P aparenta divergir (figura 2.11), continuando a aumentar até a temperatura mais baixa (-38°C) na qual medidas experimentais puderam ser realizadas, dados de *Angell et al* (1973) [40]. Apenas em regiões de altas temperaturas ($T > 36^\circ\text{C}$), a função apresenta um comportamento considerado normal, isto é, em conformidade com a maior parte dos líquidos. É importante esclarecermos que o dióxido de carbono e a água super-resfriada apresentam comportamentos divergentes que estão relacionados a diferentes cenários. Enquanto a substância da figura 2.10 é um exemplo de fluido de van der Waals em que a divergência está relacionada com o ponto crítico líquido-gás, a água super-resfriada possui comportamentos singulares cuja origem ainda não foi completamente esclarecida.

Dados experimentais de confinamento da água em nanoporos de vidro de sílica [41] resultaram em valores máximos do calor específico que, para diferentes pressões e temperaturas, definiam

¹⁰Na temperatura crítica κ_T diverge, uma vez que $\partial p/\partial v = 0$ [12].

uma linha de máximos que é comumente conhecida como *linha de Widom*. Um das hipóteses que discutimos no capítulo 1 foi a suposta existência de um segundo ponto crítico para a água, em que os autores sugerem que na vizinhança deste ponto o calor específico apresenta um máximo antes de divergir, ou seja, os picos encontrados são evidências dos comportamentos divergentes ocorridos na região crítica.

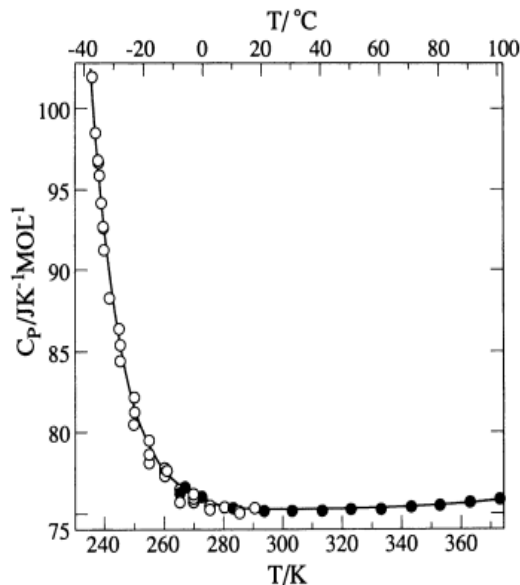


Figura 2.11: Dados experimentais de *Angell et al* (1982) a pressão atmosférica, da água super-resfriada para a variação do calor específico com a temperatura a pressão constante. Extraída da Ref. [2] (Pág. 96).

2.3 Transições de fase em sistemas magnéticos

A temperatura ambiente ferro, cobalto, níquel, algumas terras-raras e o mineral magnetita (Fe_3O_4), conhecido desde a antiguidade, são exemplos de materiais que apresentam magnetizações muito grandes e permanentes, podendo ser considerados como ímãs naturais.

Tais características se originam a partir dos momentos magnéticos que consideraremos como pequenos ímãs compostos por um pólo norte e um pólo sul, formando dipolos magnéticos microscópicos. Em cada átomo os momentos magnéticos resultam dos movimentos dos elétrons que, podem ser de dois tipos. O primeiro está relacionado ao movimento orbital do elétron ao redor do núcleo e o segundo em relação ao seu momento angular intrínseco. Em materiais ferromagnéticos como os citados anteriormente, os momentos magnéticos já se encontram alinhados mesmo sem a presença de um campo magnético.

Entretanto, quando aquecidos, os movimentos aleatórios dos átomos provocam desalinhamentos dos dipolos magnéticos, causando uma diminuição gradual na magnetização, até que ela se anule na temperatura crítica T_c , também conhecida como *Temperatura de Curie*. Neste ponto tais materiais perdem sua imantação natural (veja a figura 2.12) [12, 42].

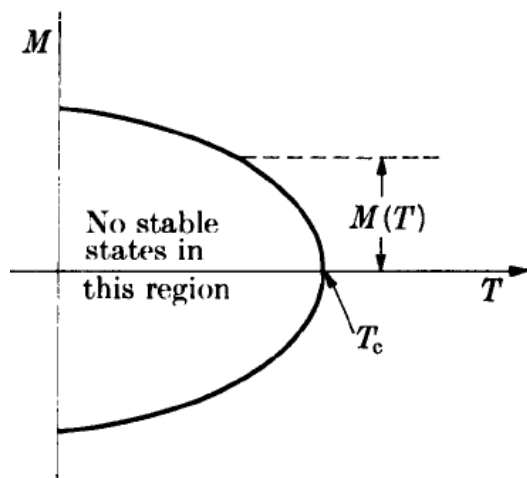


Figura 2.12: Magnetização em função da temperatura para um ferromagneto simples. Extraída da Ref. [7] (Pág. 4).

Neste ponto é importante salientar que no decorrer desta dissertação realizaremos diversas analogias entre sistemas fluidos simples e sistemas paramagnéticos ideais, sendo necessária a definição das quantidades correspondentes entre esses dois tipos de sistemas. No caso dos fluidos, apresentaremos análises de grandezas e funções de resposta em termos das variáveis p, V e T , seguidas por funções análogas para sistemas magnéticos, representadas por meio de H, M e T , onde H e M fazem referência ao campo magnético externo e à magnetização total de uma amostra. A correspondência entre estas variáveis é dada por

$$v \rightarrow M \tag{2.12}$$

e

$$-p \rightarrow H, \tag{2.13}$$

que mais a frente serão utilizadas para uma comparação direta entre a transição paramagneto-ferromagneto e a transição de fase líquido-líquido em um fluido.

No caso de um sistema magnético, a magnetização desempenha um papel similar ao volume enquanto o campo magnético um papel que corresponde a um valor negativo da pressão. Análogo ao diagrama $p-T$, o diagrama de fases dos planos $H-T$, figura 2.13a, ilustra a curva de coexistência das fases spins para cima e spins para baixo que, ao longo da linha possuem a mesma energia livre magnética por átomo e magnetizações iguais porém, com sinais contrários. Da mesma forma que ocorre com os fluidos, as isotermas no magneto se aproximam de linhas retas a elevadas temperaturas, em um plano $H-m$ elas apresentam um comportamento similar representando os limites não interagentes, como ilustrado pela figura 2.13b [7, 9].

Na ausência de um campo magnético externo os momentos magnéticos assumem orientações aleatórias, de forma que o material não apresenta nenhuma magnetização espontânea resultante. Quando submetido a um campo externo, os momentos magnéticos se orientam na mesma direção que o campo aplicado caracterizando um estado paramagnético [42].

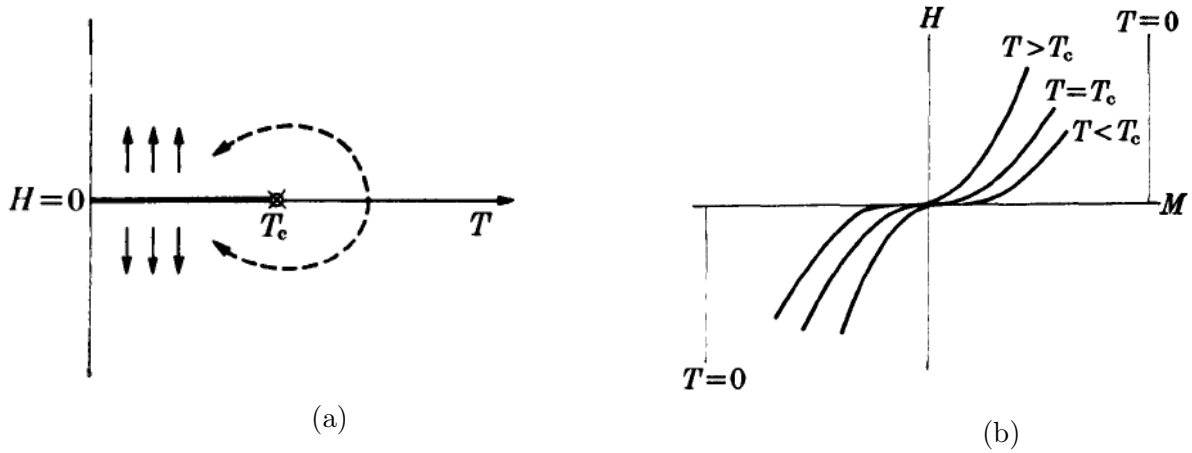


Figura 2.13: (a) Diagrama de fases para um ferromagneto simples em termos do campo aplicado pela temperatura e (b) campo aplicado em função do parâmetro de ordem (magnetização). Extraídas da Ref. [7] (Págs. 2 e 3).

Nosso objetivo nos dois primeiros capítulos foi familiarizar o leitor com os principais aspectos termodinâmicos relacionados a água, além de contextualizar o cenário que envolve fenômenos críticos e transições de fase em sistemas fluidos e magnéticos. A seguir, empregamos o modelo simples de dois estados para a investigação de comportamentos típicos de água em modelos do paramagneto ideal de spin-1/2 e do fluido de célula compressível com duas estruturas.

Capítulo 3

Termodinâmica de mistura e equações de duas estruturas para a água

Princípios da mecânica estatística definem que propriedades macroscópicas de um sistema podem ser obtidas a partir de valores médios de propriedades microscópicas. A temperatura, por exemplo, é o resultado de uma média da energia cinética das partículas de um sistema. A pressão por outro lado, é dada pelas colisões das partículas com uma superfície. Perceba que, o grande desafio da mecânica estatística é obter propriedades macroscópicas dos sistemas, ou seja, grandezas que podem ser observadas em uma escala macroscópica (e.g. temperatura, pressão) a partir de leis microscópicas.

O primeiro passo para a descrição estatística de um sistema físico consiste na especificação dos estados microscópicos do sistema. No geral, postulados estatísticos como teorias de probabilidade, além de outros, são utilizados para a obtenção de todos os estados acessíveis. Um dos modelos mais simples estudado na mecânica estatística é o modelo de dois estados que, considera apenas duas possíveis configurações para os componentes de um sistema. Dessa forma, seja para o caso de uma moeda¹, para uma partícula localizada de spin, no qual há apenas dois auto-estados (up ou down), ou mesmo para uma mistura de dois componentes, as propriedades termodinâmicas dos sistemas podem ser rapidamente obtidas por meio de argumentos combinatórios ou mesmo através de uma função de partição [9].

Ao longo deste trabalho abordaremos dois modelos de dois estados que a partir de agora, para o caso de um fluido, vamos nos referir como *teoria de duas estruturas* já que esta terminologia se ajusta melhor ao modelo de fluido que estudamos nesta dissertação. Iniciamos o capítulo contextualizando o cenário termodinâmico que envolve a mistura de dois componentes. Pretendemos familiarizar o leitor com as equações fundamentais, as grandezas molares e as expressões para a energia livre e a entropia de uma mistura. Embora considerada simples, a teoria de duas estruturas é a que fundamenta um dos principais cenários para a origem das anomalias volumétricas da água a baixas temperaturas, a possível existência de uma transição entre dois tipos de líquidos. Assim, na seção 3.2, apresentamos um contexto histórico dos diversos trabalhos teóricos e experimentais que, desde o século XVIII, consideravam a água como uma mistura binária.

¹Há apenas duas configurações possíveis: cara ou coroa.

3.1 Modelo termodinâmico para mistura simples

Nos capítulos anteriores, o estudo termodinâmico de transições de fase se limitou ao caso de substâncias puras², ou seja, transições que ocorrem em espécies de apenas um componente. No que se segue, apresentamos uma descrição da termodinâmica de uma mistura de vários componentes, introduzindo a dependência da composição de cada um nas equações fundamentais [12, 43].

Na representação de Gibbs as propriedades termodinâmicas de uma mistura são definidas pelas variáveis temperatura T , pressão P , número de moles n_1 do primeiro componente, número de moles n_2 do segundo componente e número de moles n_c do c -ésimo componente, ou seja, $G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c)$. O potencial termodinâmico que descreve o sistema, incluindo todos os constituintes da mistura, é dado por

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i, \quad (3.1)$$

onde μ_i representa o potencial químico de cada um dos componentes. No caso de um sistema de c constituintes, utilizamos grandezas molares como a energia livre molar de Gibbs, definida por $g = G/N$, o número total de moles da mistura é dado por $N = N_1 + N_2 + \dots + N_c$ e a fração molar de cada um dos componentes, definida por $x_i = N_i/N$. As frações molares são dependentes e se relacionam por $x_1 + x_2 + \dots + x_c = 1$ [12].

Consideramos agora um sistema dividido em n compartimentos inicialmente isolados por paredes diatérmicas e móveis em que cada um contém, por exemplo, um tipo distinto de gás ideal. Neste modelo, todos os gases estão a mesma pressão e temperatura e, após a retirada das paredes que os separam, há a formação de uma mistura homogênea que possui o mesmo valor de temperatura e pressão que os constituintes isolados. Para esta solução ideal, a variação na energia livre após a mistura decorre apenas da contribuição da entropia molar que certamente é maior, uma vez que há um aumento no número de possibilidades de arranjo entre as moléculas. A energia livre molar de Gibbs do sistema após a mistura é dada por [10, 12]

$$g = \sum_{i=1}^c x_i [g_i(T, p) + RT \ln x_i], \quad (3.2)$$

onde $x_i = N_i/N$ e $g_i(T, p)$ é a energia livre de Gibbs molar da i -ésima substância pura. A partir da equação (3.2) a entropia molar $s = S/N$ assume a forma

$$s = \sum_{i=1}^c x_i [s_i(T, p) - R \ln x_i], \quad (3.3)$$

onde $s_i = -(\partial g_i / \partial T)$ é a entropia molar i -ésima substância pura.

Anteriormente, discutimos alguns cenários que buscam esclarecer a origem das anomalias termodinâmicas da água. Nesta dissertação, as propostas e análises são baseadas no cenário que considera que a água super-resfriada é uma mistura de duas estruturas com diferentes arranjos moleculares: um líquido de baixa densidade e mais ordenado e outro de alta densidade, em que

²Substâncias puras são formadas por apenas um tipo de átomo (substância simples) ou por apenas um único tipo de molécula (substância composta).

há mais desordem. No que se segue, iremos estudar a energia livre de uma mistura binária ideal visando posteriormente aplicá-la ao caso da água na fase líquida.

Podemos definir as grandezas anteriores para um sistema de apenas dois constituintes A e B . As frações molares de cada um dos componentes se tornam $x_A = N_A/N$ e $x_B = N_B/N$ e se relacionam por $x_A + x_B = 1$. O número total de moles da mistura é dado por $N = N_A + N_B$.

Levando em conta que inicialmente os dois componentes estão isolados a energia livre total antes da mistura é apenas a soma da parcela da energia livre de cada constituinte [10]:

$$g' = (1 - x)g_A + xg_B, \quad (3.4)$$

em que x é a fração molar do componente B , no qual para $x = 0$ há somente a energia livre de A , e para $x = 1$, somente a de B . Para uma mistura ideal de apenas dois componentes a variação da entropia do sistema após a mistura é dada por

$$\Delta s = -R[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)]. \quad (3.5)$$

Considerando que o processo de mistura das substâncias é isotérmico, não há variação de entalpia ($\Delta H = 0$) e a variação da energia livre molar de Gibbs para esta mistura binária ideal se dá por

$$\Delta g = -T\Delta s. \quad (3.6)$$

Dessa forma, a energia livre de Gibbs final para uma mistura ideal é dada pela soma da energia livre antes da mistura (g') com a variação da energia livre do sistema, decorrente apenas da contribuição da entropia molar (Δg), assim

$$\frac{g}{k_B T} = (1 - x) \frac{g_A}{k_B T} + x \frac{g_B}{k_B T} + x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x), \quad (3.7)$$

em termos das frações molares dos dois componentes da mistura.

A descrição termodinâmica apresentada acima é utilizada para a análise de misturas de substâncias puras, que no geral são caracterizadas em homogêneas e heterogêneas. Em uma mistura homogênea, os distintos componentes da mistura estão tão bem dispersos que não é possível distingui-los, mesmo com o auxílio de um microscópio, ou seja, a mistura apresenta uma única fase. Por outro lado, quando os constituintes são grandes o suficiente que podem ser distinguidos a olho nu, a mistura possui mais de uma fase sendo denominada heterogênea [44].

Conforme a alteração de variáveis como temperatura, pressão e composição, misturas binárias podem ser completamente ou parcialmente miscíveis entre si, ou seja, podem ser totalmente solúveis entre si (formando uma mistura homogênea) ou apresentar solubilidade parcial, podendo formar mais de uma fase dependendo das condições a que são submetidas.

Misturas binárias formadas por água e etanol, água e metanol e acetona e clorofórmio, são exemplos de líquidos completamente miscíveis em todas as proporções, ou seja, misturas homogêneas ou “soluções”. Outros exemplos são o silicato de magnésio e silicato de ferro (olivina), prata e ouro, germânio e silício, bismuto e antimônio que, são pares de substâncias que formam misturas binárias homogêneas na fase sólida mas que ao submetidas a temperaturas muito altas se transformam em soluções líquidas. Misturas parcialmente miscíveis podem formar duas fases coexistindo em certos intervalos. A liga metálica formada por cobre e zinco (latão) é um exemplo da coexistência entre duas fases sólidas, apenas para concentrações de zinco em um intervalo de 0,32 - 0,48. Um outro exemplo é o bronze que é uma liga formada entre o cobre e o estanho que a temperatura ambiente são completamente imiscíveis entre si [12].

3.2 Modelos termodinâmicos de mistura aplicados a água

A primeira formulação teórica que considerou a água como uma mistura binária foi proposta por Röntgen em 1892, que considerou que o equilíbrio termodinâmico entre duas estruturas em nível molecular, seria a origem das anomalias da água [45]. Um dos modelos de dois estados mais simples para a descrição de propriedades da água considera a coexistência entre ligações de hidrogênio “intactas” e “quebradas”, ou seja, estados em que os átomos de hidrogênio podem ou não participar de ligações de hidrogênio. Tal modelo que, foi proposto por Angell [46] e posteriormente aperfeiçoado por Muller [47], define um estado ordenado de baixa energia (hidrogênios envolvidos em ligações) e um estado mais desordenado e mais energético (hidrogênios não participam de ligações) [48, 49].

Na década de 90, Vedamuthu e colaboradores publicaram uma série de trabalhos [50, 51, 52] em que consideraram que as duas configurações dos átomos de hidrogênio dão origem a uma estrutura de baixa densidade, similar a do gelo Ih, e uma estrutura mais compacta (densa), com uma densidade próxima às dos polimorfos gelo-II, -III, -V e -VI. Apesar da comparação, o que o modelo descreve de fato é uma mistura de dois tipos de ligações intermoleculares, comumente encontradas em polimorfos do gelo. Os autores demonstram que este modelo permite esclarecer comportamentos da água em grandes intervalos de temperatura e pressão, além de possibilitar uma melhor compreensão das propriedades anômalas da água líquida [52].

Ainda nesta época, generalizações no modelo de Muller foram realizadas por Lee e Graziano [48], em que parâmetros como variação na entalpia e entropia dos estados são levados em consideração. Além de caracterizar um sistema de dois estados para a água, o modelo Muller-Lee-Graziano (MLG) também permitiu uma descrição estatística para os fenômenos de desenovelamento a quente e à frio em modelos minimalistas de proteínas [53].

A existência da competição entre dois tipos de arranjos moleculares é um dos cenários mais promissores para o esclarecimento das propriedades anômalas da água. Baseando-se nessa ideia, muitas das denominadas equações de estado de duas estruturas, foram propostas ao longo dos anos para explicar o comportamento anômalo da água na fase líquida, particularmente em seu estado metaestável super-resfriado, também possibilitando uma interpretação estatística de fenômenos observados em simulações de modelos de água como mW, ST2 e TIP4P/2005 [54]. Além disso, as equações de estado são adotadas como referência pela Associação Internacional para as Propriedades da Água e o Vapor (IAPWS)³ [55]. Com a disponibilidade de novos dados experimentais, novas equações e modelos podem descrever com mais precisão os comportamentos termodinâmicos da água.

No contexto de uma transição líquido-líquido, Fuentevilla e Anisimov e, posteriormente, Bertrand e Anisimov, foram os pioneiros no desenvolvimento de uma equação de estado que considera a existência de um segundo ponto crítico. Entretanto, a formulação mais recente é a equação proposta por Holten e Anisimov [56], dada por

$$\frac{G}{k_B T} = \frac{G^A}{k_B T} + x \frac{G^{BA}}{k_B T} + x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x) + \omega x(1 - x), \quad (3.8)$$

onde x é a fração de moléculas no estado B e ω é uma função empírica que descreve a interação de agregados moleculares em estados distintos. Neste modelo, a separação das fases ocorre com um

³Do inglês: International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS).

excesso na energia livre de Gibbs associado a entropia, um modelo que se ajusta bem aos dados experimentais da água super-resfriada. Note a semelhança da equação proposta pelos autores com a equação (3.7), que descreve a energia livre de Gibbs para uma mistura binária. Equações de estado de campo médio também possibilitam uma descrição precisa de algumas das propriedades termodinâmicas da água [57].

Em um trabalho mais recente Anisimov e colaboradores utilizaram modelos de dois estados para unificar discussões acerca do polimorfismo de fluidos, no qual a existência de diferentes arranjos em um líquido podem ou não vir acompanhadas de transições de fase, dependendo de características do parâmetro de ordem [58].

Capítulo 4

Modelos estatísticos não-interagentes: paramagneto ideal e fluido com célula compressível

Neste capítulo, apresentamos a descrição de dois estados aplicada ao modelo do paramagneto ideal de spin-1/2 não interagente, onde cada estado caracteriza uma configuração individual de um spin: $s = +1/2$ ou $s = -1/2$. A partir do contexto do ensemble canônico obtivemos todas as propriedades termodinâmicas do modelo. Devido às muitas possibilidades de aplicações desta teoria, na seção 4.2, descrevemos um modelo estatístico de duas estruturas aplicada a um fluido com célula compressível em que assim como no caso do paramagneto, não há interação entre as partículas. Finalizamos o capítulo na seção 4.3 ilustrando analogias entre as propriedades termodinâmicas de sistemas magnéticos e fluidos, acompanhada de uma investigação sobre o comportamento de ambos os modelos nos pontos de transição.

4.1 Modelo estatístico de dois estados: spin-1/2 interagindo com o campo

Propriedades estatísticas gerais de um sistema podem ser determinadas a partir de especificações de seu estado microscópico e posteriores conexões com a termodinâmica, ou seja, com variáveis observadas no mundo macroscópico [9]. Modelos estatísticos possibilitam uma descrição simplificada do estado macroscópico de sistemas físicos, com base no cálculo de valores médios de propriedades microscópicas do sistema [59].

Para o caso de um paramagneto ideal de spin 1/2, o cálculo das propriedades termodinâmicas e magnéticas é realizado considerando-se o formalismo do *ensemble canônico*, formado pelo conjunto de microestados associados à todas as probabilidades acessíveis do sistema. A conexão com a termodinâmica é realizada através da função de partição [9].

O estado microscópico de um sistema com N partículas magnéticas na presença de um campo magnético H em contato com um reservatório térmico à temperatura T é dado pelo hamiltoniano

estatístico:

$$\mathcal{H} = -\mu_B H \sum_{j=1}^N \sigma_j, \quad (4.1)$$

onde $j = 1, 2, \dots, N$, $\sigma_j = \pm 1$, admitindo-se que cada momento magnético de spin pode estar orientado para cima (\uparrow) ou para baixo (\downarrow), sendo este um número inteiro associado ao momento de dipolo magnético do elétron onde $\sigma_j = 2m_s$, em que m_s é o número quântico magnético de spin que pode assumir apenas dois valores: $m_s = \pm 1/2$. O magneton de Bohr, $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$, é utilizado como o momento magnético de referência para o elétron. A função de partição do sistema pode ser escrita como

$$Z = \sum_{\{\sigma_j\}} e^{-\beta \mathcal{H}}, \quad (4.2)$$

uma soma que, neste caso, se fatoriza e se torna

$$Z = \left[\sum_{\sigma_1} e^{\beta \mu_B H \sigma_1} \right] \dots \left[\sum_{\sigma_N} e^{\beta \mu_B H \sigma_N} \right] = Z_1^N, \quad (4.3)$$

onde

$$Z_1 = \sum_{\sigma=\pm 1} e^{\beta \mu_B H \sigma} = 2 \cosh(\beta \mu_B H) \quad (4.4)$$

A conexão com a termodinâmica é estabelecida por meio da energia livre magnética por partícula

$$g(T, H) = -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z, \quad (4.5)$$

que se torna

$$g(T, H) = -k_B T \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right) \right], \quad (4.6)$$

do qual podem ser obtidas todas as propriedades termodinâmicas do paramagneto. A equação de estado para a magnetização é dada por

$$m = - \left(\frac{\partial g}{\partial H} \right)_T = \mu_B \tanh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right). \quad (4.7)$$

A partir da equação $m = m(T, H)$ (4.7) podemos obter a expressão para a susceptibilidade magnética, que representa o análogo da compressibilidade isotérmica para os fluidos. É dada por

$$\chi_T = \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = \frac{1}{k_B T} (\mu_B^2 - m^2). \quad (4.8)$$

A entropia por partícula é dada pela expressão

$$s = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_H = k_B \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right) \right] - k_B \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right) \tanh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right), \quad (4.9)$$

da qual podemos calcular o calor específico a campo fixo,

$$C_H = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_H = \frac{H^2}{k_B T^3} (\mu_B^2 - m^2). \quad (4.10)$$

4.2 Modelo estatístico de duas estruturas: fluido com célula compressível

Análogo ao modelo de spin-1/2, em que os momentos magnéticos podem assumir apenas duas orientações e, ao modelo do gás de rede¹ em que cada sítio pode estar ocupado por uma partícula ou vazio, o modelo de *fluido com célula compressível*² proposto por Fisher e colaboradores [60] considera que o volume de cada célula individual pode variar e acessar dois possíveis volumes, $v_A = v_0$ e $v_B = v_0 + \delta v$, onde δv é o termo de incremento (variação) do volume, com $\delta v > 0$.

Ao contrário do gás de rede em que o volume de cada célula é constante e ocupa inteiramente o espaço dos sítios, no modelo de célula compressível (CC) cada um dos N sítios de dimensão d e com número de coordenação (número de vizinhos próximos ou átomos em contato) c , contém uma célula cujo volume v_0 pode flutuar, ou seja, cada sítio ocupado é associado a um *volume livre*, uma região em que a partícula pode se mover livremente.

Considerando o modelo descrito como um protótipo para o estudo de transições líquido-líquido de um único componente, nossa abordagem pressupõe a coexistência de duas estruturas moleculares de distintas densidades, cujo hamiltoniano e o volume são dados por

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \epsilon_L \eta_i - \sum_{i=1}^N \epsilon_H (1 - \eta_i) \quad (4.11)$$

e

$$V = Nv_0 + \delta v \sum_{i=1}^N \eta_i, \quad (4.12)$$

onde L e H representam as estruturas de baixa e alta densidade, respectivamente e η_i é a variável de ocupação. Note que o hamiltoniano é escrito de forma que ao assumir os valores $\eta = 0$ ou $\eta = 1$ restam apenas os termos de uma única fase. Quando $\eta = 0$ há somente o termo de alta densidade, enquanto para $\eta = 1$, apenas o termo da estrutura de baixa densidade.

Para tal sistema, a função de partição no ensemble das pressões pode ser expressa por

$$Y(T, P, N) = e^{-\beta G}, \quad (4.13)$$

onde $\beta = 1/k_B T$ e G é a energia livre de Gibbs que depende da temperatura e da pressão. Considerando a energia livre de Gibbs por partícula, $g = G/N$, temos

$$Y(T, P, N) = e^{-\beta G} = e^{-\beta g N}, \quad (4.14)$$

ou

$$Y(T, P, N) = \left(\sum_{i=1}^N e^{-\beta g_i} \right)^N, \quad (4.15)$$

que considera a distribuição de estados acessíveis dada pelo hamiltoniano, onde g_i é a *energia livre microscópica* definida como

$$g_i \equiv g_i(T, P) \equiv u_i - T s_i + P v_i, \quad (4.16)$$

¹Modelo que define um fluido confinado em uma rede de volume V dividida em células de volume v , no qual cada sítio pode estar ocupado por uma partícula ($\eta = 1$) ou vazio ($\eta = 0$), onde η representa a variável de ocupação.

²A fim de simplificar a terminologia é possível que durante a dissertação utilizemos apenas o termo "fluido compressível".

onde u_i e v_i são, respectivamente, a energia e o volume intrínsecos da estrutura i , $s_i = k_B \ln \omega$ é a entropia intrínseca desta estrutura, com ω sendo a sua degenerescência.

Ao considerarmos as duas estruturas do modelo, L e H , a equação (4.14) pode ser reescrita como:

$$Y(T, P, N) = (e^{-\beta g_L} + e^{-\beta g_H})^N. \quad (4.17)$$

Por fim, no limite termodinâmico a energia livre de Gibbs é definida por

$$g(T, P) = -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Y(T, P, N) \quad (4.18)$$

que se torna

$$g(T, p) = -k_B T \ln \left\{ e^{-\beta \left(\frac{g_L + g_H}{2} \right)} 2 \cosh \left[\beta \left(\frac{g_H - g_L}{2} \right) \right] \right\}. \quad (4.19)$$

Em seguida, utilizamos o diferencial da energia livre de Gibbs para a obtenção da entropia e do volume

$$s = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P \quad e \quad v = \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T, \quad (4.20)$$

resultando em

$$v = \frac{(v_L + v_H)}{2} + \frac{(v_L - v_H)}{2} \tanh \left[\beta \left(\frac{g_H - g_L}{2} \right) \right] \quad (4.21)$$

e

$$s = k_B \ln [2(\omega_L \omega_H)^{\frac{1}{2}}] + k_B \ln \left\{ \cosh \left[\beta \left(\frac{g_H - g_L}{2} \right) \right] \right\} - \frac{\Delta p (v_H - v_L)}{2T} \tanh \left[\beta \left(\frac{g_H - g_L}{2} \right) \right], \quad (4.22)$$

onde $\Delta p = p - p_c$ e p_c é a pressão de transição do modelo, determinada a partir de uma análise do estado fundamental, ou seja, em $T = 0$. Uma expressão para p_c pode ser obtida a partir da igualdade entre as duas energias livres microscópicas

$$p_c = \frac{\epsilon_H - \epsilon_L}{v_H - v_L}. \quad (4.23)$$

Utilizando as equações (4.21) e (4.22), obtemos funções de resposta como o coeficiente de expansão térmica (α), compressibilidade isotérmica (κ_T) e capacidade térmica a pressão constante (C_P) definidos por

$$\alpha' = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P, \quad \kappa'_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T, \quad C'_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P. \quad (4.24)$$

Neste momento, é importante deixarmos claro que as três funções de resposta que calculamos e que analisaremos foram redefinidas como

$$\alpha = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P, \quad \kappa_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T, \quad C_P = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P, \quad (4.25)$$

uma vez que nosso intuito era realizar uma analogia direta com funções de resposta de sistemas magnéticos e, considerando que os termos v e T são positivos não haveria uma alteração significativa

no comportamento das funções. Estas correspondências serão apresentadas na seção seguinte³. Destacamos que, a fim de simplificar a terminologia e evitar a utilização de novos termos e símbolos, continuaremos utilizando os símbolos α , κ_T , C_P e os termos *coeficiente de expansão térmica*, *compressibilidade isotérmica* e *calor específico*, quando nos referirmos às derivadas da equação (4.25). Diante destas redefinições, utilizando as expressões em (4.25) obtemos

$$\alpha = \frac{\Delta p(v_L - v)(v - v_H)}{k_B T^2}, \quad (4.26)$$

$$\kappa_T = -\frac{(v - v_L)(v - v_H)}{k_B T} \quad (4.27)$$

e

$$C_P = \frac{\Delta p^2(v_L - v)(v - v_H)}{k_B T^3}. \quad (4.28)$$

que serão discutidas a seguir. Observe que no caso de α , a equação (4.26) já indica que a função é nula quando $p = p_c$, positiva em $p > p_c$ e negativa em $p < p_c$. A compressibilidade isotérmica é positiva ($\kappa_T > 0$) em todos os valores de T e p e, do mesmo modo que o coeficiente de expansão térmica, o calor específico é nulo em $p = p_c$. Entretanto, este último é sempre positivo em pressões acima e abaixo da pressão de transição, um resultado indicado pela equação (4.28).

Antes de discutirmos nossos resultados relembremos que, no geral, embora o parâmetro de ordem em fluidos seja tomado como $\tilde{\rho} = \rho_L - \rho_g$ (figura 2.4a), neste trabalho o parâmetro considerado será a variação de volume (Δv).

4.3 Resultados

Iniciamos nossa análise por meio de uma analogia entre as variáveis termodinâmicas obtidas a partir da energia livre de Gibbs para o caso de paramagnetos e fluidos simples, que aqui será utilizada para a compreensão da relação formal entre modelos de spin-1/2 e modelos de fluido com célula compressível, uma analogia que é ilustrada pelos diagramas das figuras 4.1a e 4.1b. É importante salientar que todas as variáveis já se encontram parametrizadas em relação a variável N . No caso do sistema magnético, a magnetização $m(T, H)$ é obtida diante do negativo da derivada da energia livre em relação à sua variável conjugada, o campo magnético, H . De forma análoga, o volume $v(T, p)$ é resultado do negativo da derivada da energia livre em relação à sua variável conjugada que, neste caso é o negativo da pressão, $-p$. Em ambos os casos, o negativo da derivada da energia livre em relação a temperatura resulta na entropia molar.

Considerando o modelo do paramagneto, ilustrado pela figura 4.1a, a segunda derivada da energia livre em relação ao campo magnético, ou a primeira derivada da magnetização em função de H , dá origem a susceptibilidade magnética (χ_T), que mede variações na magnetização de um material, quando submetido a um campo magnético a temperatura constante. Do mesmo modo, o negativo da derivada do volume em relação à $-P$ (negativo da segunda derivada da energia livre em relação à $-P$), observado na figura 4.1b, resulta na compressibilidade isotérmica (κ_T), que à temperatura constante relaciona o decréscimo no volume com o incremento da pressão em um fluido simples. Novamente, a derivada da entropia em relação a temperatura para os dois

³Destacamos que o calor específico a campo fixo também foi redefinido.

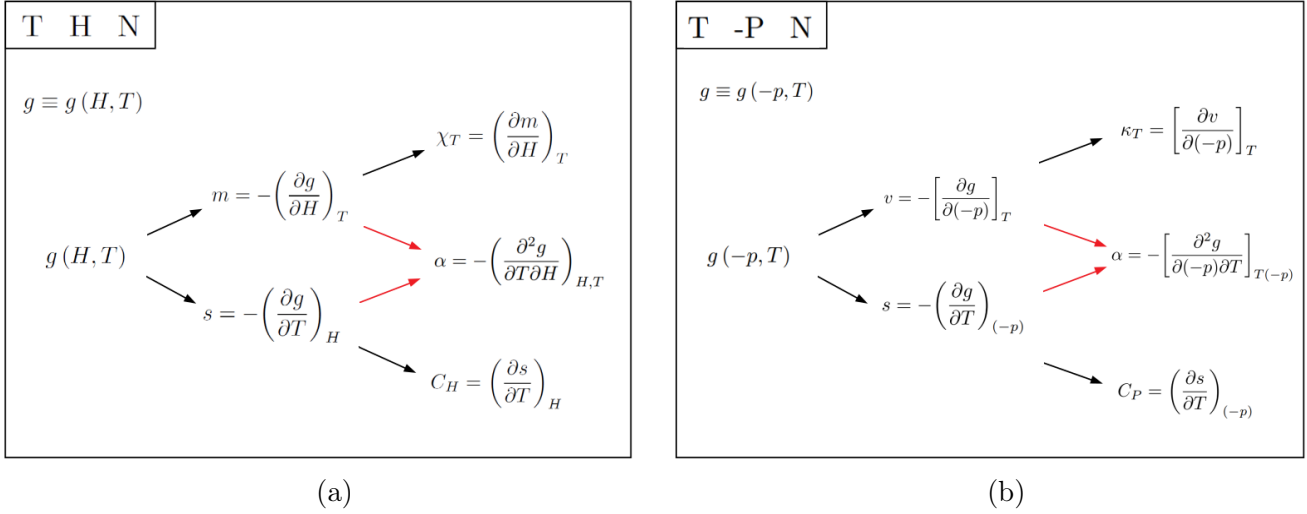


Figura 4.1: Representação das primeiras e segundas derivadas da energia livre de Gibbs para o (a) modelo de spin-1/2 e (b) fluido com célula compressível.

modelos, ou a segunda derivada da energia livre em relação a T , resulta nos calores específicos a campo e a pressão constantes, respectivamente, C_H e C_P . As expressões para α nos dois casos serão discutidas mais tarde, sendo obtidas através de duas derivadas cruzadas na temperatura e no campo magnético (na pressão) no caso do paramagneto (fluido).

Uma vez estabelecidas as devidas correspondências entre as variáveis e funções de resposta, mapeamos o comportamento de cada uma para o caso do paramagneto de spin-1/2 e do fluido com célula compressível apresentados nas seções 4.1 e 4.2, respectivamente. Antes de prosseguir, destacamos as variáveis reduzidas $t = k_B T / \epsilon$, $p = P v_0 / \epsilon$ e $g = G / \epsilon$ e uma vez que parâmetros como entropia e volume são obtidos por derivadas da energia livre em relação à t e p , respectivamente, estes já são obtidos em termos das variáveis reduzidas. Para a construção dos resultados que serão discutidos nas próximas subseções, os valores dos parâmetros do modelo de célula compressível foram escolhidos de forma que $\omega_L = \omega_H = 1.0$, $v_L = 2v_H = 2.0$, $\epsilon_L = 1.0$ e $\epsilon_H = 0.0$.

Magnetização e Volume

Inicialmente comparamos a magnetização do modelo de spin-1/2 em função do campo magnético com o volume do fluido compressível em função da pressão para dois valores de temperaturas fixas, ilustrados pelas figuras 4.2a e 4.2b. Nota-se que os dois parâmetros de ordem apresentam mudanças bruscas a medida que os valores de H e p se aproximam de H_c e p_c , sendo estas transições mais nítidas a temperaturas mais baixas, no qual as duas grandezas apresentam descontinuidades nos limites de $T \rightarrow 0$.

Para o caso da magnetização em função da temperatura, a figura 4.3a ilustra curvas para valores do campo magnético na região da transição ($H_c = 0$), bem como valores do campo abaixo e acima do ponto de transição. Do mesmo modo, a figura 4.3b ilustra o comportamento do volume para o modelo de um fluido de duas estruturas na região crítica ($p_c = 1.0$), e em regiões levemente abaixo e acima de p_c .

Nota-se que quando $p = p_c$, a curva do volume é precisamente constante no valor do volume

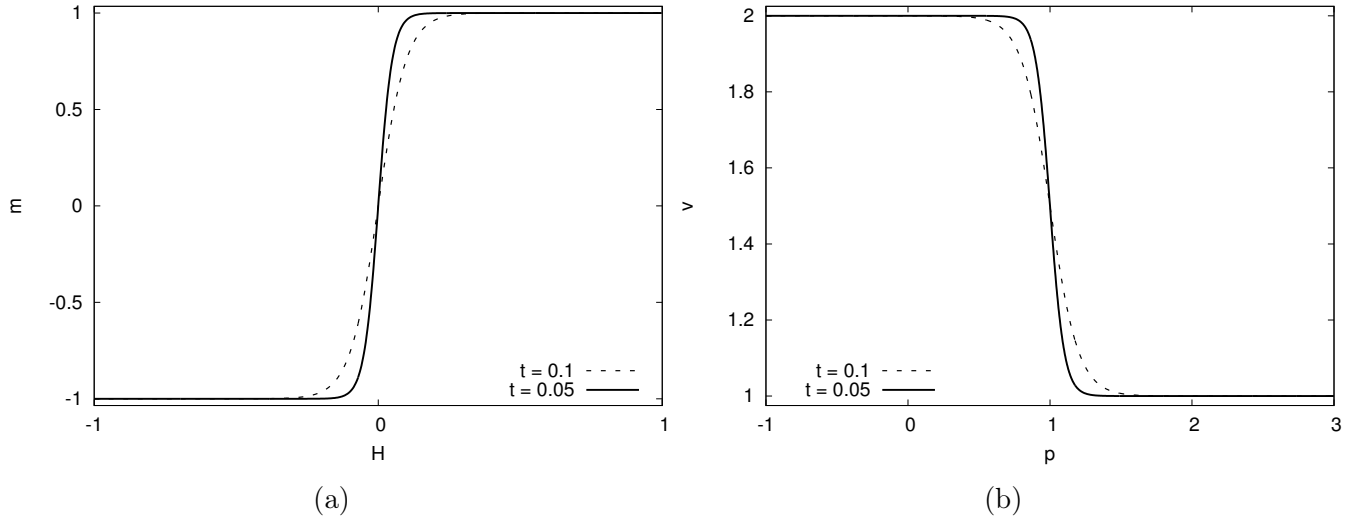


Figura 4.2: (a) Magnetização em função do campo magnético para o modelo de spin-1/2 e (b) volume em função da pressão para o fluido compressível, para dois valores fixos de temperatura.

de transição ($v_c = 1.5$) que representa a média entre os dois valores para o volume admitidos no modelo (v_L e v_H). Na figura 4.3a note que, no ponto de transição para o modelo de spin ($H_c = 0$), um comportamento similar é observado para a magnetização.

Para $p > p_c$, o fluido apresenta um comportamento considerado comum, uma vez que se expande com o aumento da temperatura (curva em vermelho), confirmando que regiões de pressão acima da pressão de transição, reproduzem propriedades termodinâmicas usuais para fluidos simples. Regiões acima do ponto de transição também são consideradas para o sistema magnético, no qual para $H > H_c$, com o aumento da temperatura, a magnetização diminui gradualmente. Enquanto a diminuição do parâmetro de ordem com a temperatura é um comportamento reconhecido e considerado comum na literatura [42] para o modelo de spin, uma curva similar para o caso de um fluido simples (diminuição do volume com a temperatura), indica um comportamento incomum, que quando observado na água em um certo intervalo de temperatura é considerado uma anomalia volumétrica. Esta curva é ilustrada pela figura 4.3b para valores de pressão abaixo da pressão de transição, $p < p_c$ (em azul).

Entropia

De forma a obter mais informações sobre os dois modelos também investigamos o comportamento da entropia a temperatura fixa, ilustrada pelas figuras 4.4a e 4.4b. Observamos que no estado fundamental, $T \rightarrow 0$ e, nas regiões próximas às transições ($H_c = 0$ e $p_c = 1$), há um rápido aumento nas entropias para um valor máximo de $s = k_B \ln 2$, uma entropia não nula em $T = 0$ é denominada de entropia residual e, neste caso, é um valor esperado para modelos com apenas dois microestados acessíveis. Note que quaisquer outras regiões de campo magnético e pressão apresentam valores de entropia nula em $T = 0$, indicando que os dois modelos só exibem entropias residuais nos pontos $T = 0$, $H = 0$ ou $p = 1$.

Repare que nas figuras 4.5a e 4.5b, as entropias residuais (curvas na cor preta) para os dois modelos ocorrem exatamente nas regiões de transição, validando o resultado observado nas fi-

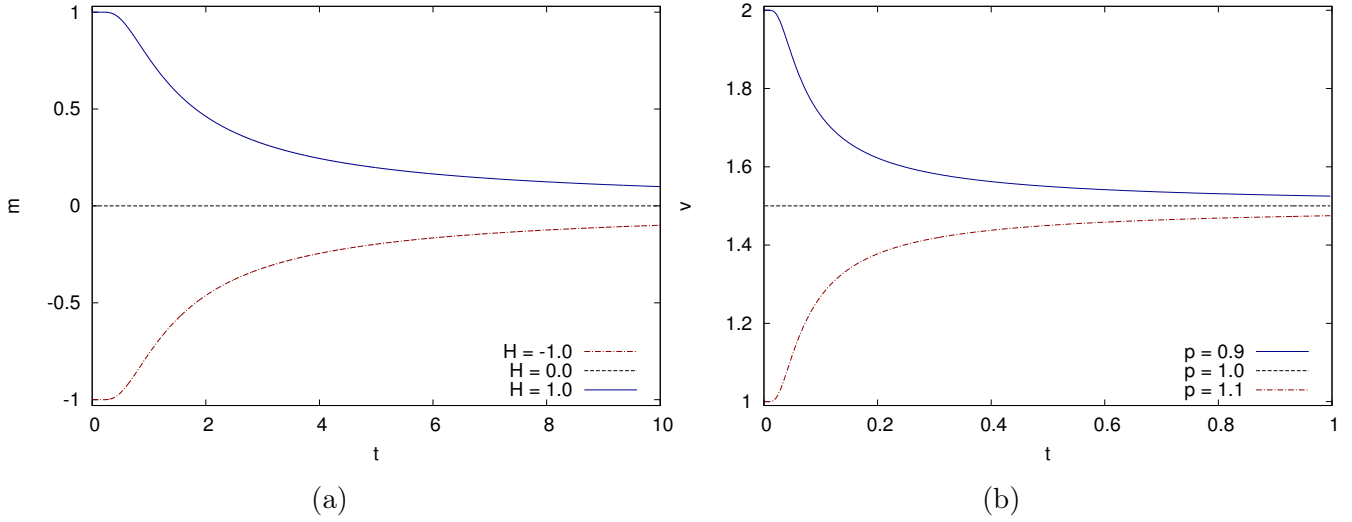


Figura 4.3: (a) Magnetização em função da temperatura para o modelo de spin-1/2 para valores fixos de campo magnético e (b) volume em função da temperatura para o fluido compressível para valores fixos de pressão.

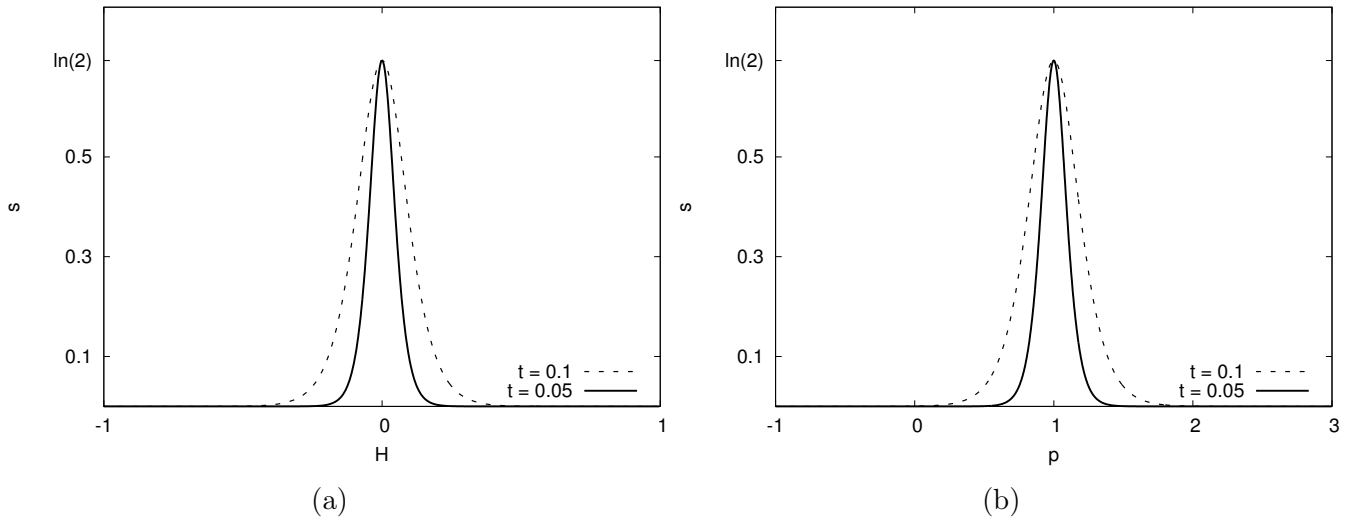


Figura 4.4: (a) Entropia em função do campo magnético para o modelo de spin-1/2 e (b) entropia em função da pressão para o fluido compressível, para dois valores fixos de temperatura.

Figuras 4.4a e 4.4b. Nas transições os dois estados de cada modelo ($\sigma = \{-1, +1\}$ e $\eta = 0$ ou $\eta = 1$) são igualmente acessíveis e, o valor numérico representado em 4.5b é resultado do fato que $\omega_L = \omega_H = 1$. Em regiões abaixo e acima dos pontos de transição, as entropias partem de um valor nulo e a medida que a temperatura aumenta ($T \rightarrow \infty$), elas se aproximam de $s = Nk_B \ln 2$.

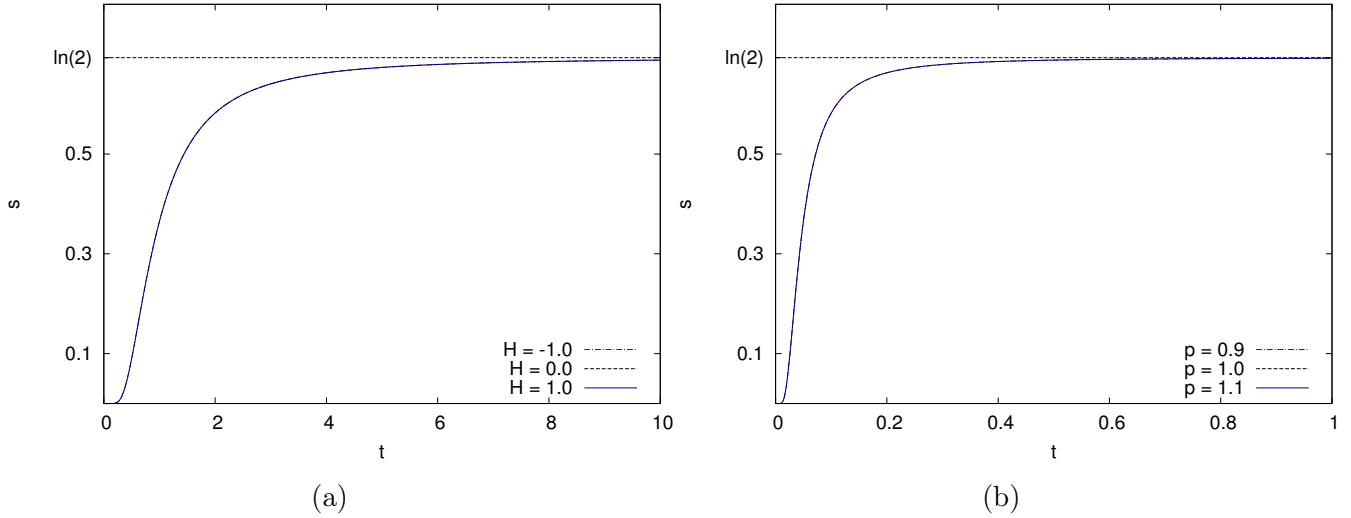


Figura 4.5: (a) Entropia em função da temperatura para o modelo de spin-1/2 para valores fixos de campo magnético e (b) entropia em função da temperatura para o fluido compressível para valores fixos de pressão.

Compressibilidade isotérmica e Susceptibilidade magnética

Princípios de estabilidade termodinâmica indicam que a compressibilidade isotérmica (κ_T), não pode ser negativa, como indicado pela equação (2.6), de forma que um aumento no volume, a temperatura constante, sempre acarreta uma diminuição na pressão [12]. Como já discutido anteriormente, κ_T usualmente aumenta com a temperatura para a maior parte dos fluidos simples, sendo que na água apresenta um mínimo à temperatura aproximada de 46.5°C [3].

Considerando a compressibilidade isotérmica para o modelo do fluido compressível descrito anteriormente, de acordo com a figura 4.6a é possível observar um aumento de κ_T com a diminuição da temperatura, um comportamento incomum, mas que é observado na água e, que se acentua à medida que se aproxima da transição. Nossos dados também podem ser discutidos para regiões de baixas temperaturas e nas vizinhanças da transição em $T \rightarrow 0$ e $p = p_c$ respectivamente, em que a compressibilidade isotérmica exibe um padrão divergente semelhante ao comportamento anômalo típico da água, como discutido na seção 1.1.

Embora a compressibilidade isotérmica em nosso modelo se encaminhe para um valor máximo assim como no caso da água, ela não apresenta um valor mínimo, o que pode ser considerado um defeito na nossa modelagem. Na figura 4.6b exemplificamos o comportamento da susceptibilidade magnética χ_T em função da temperatura, no qual novamente notamos uma divergência da função na vizinhança da transição em $H_c = 0$ e $T = 0$.

Calor específico

Nas figuras 4.7a e 4.7b mostramos a dependência do calor específico para o fluido compressível a temperatura e a pressão constantes, respectivamente. Embora a compressibilidade isotérmica e a susceptibilidade magnética apresentem divergências nos pontos de transição, o calor específico em função da temperatura permanece finito, se aproximando de zero, como ilustrado pela curva

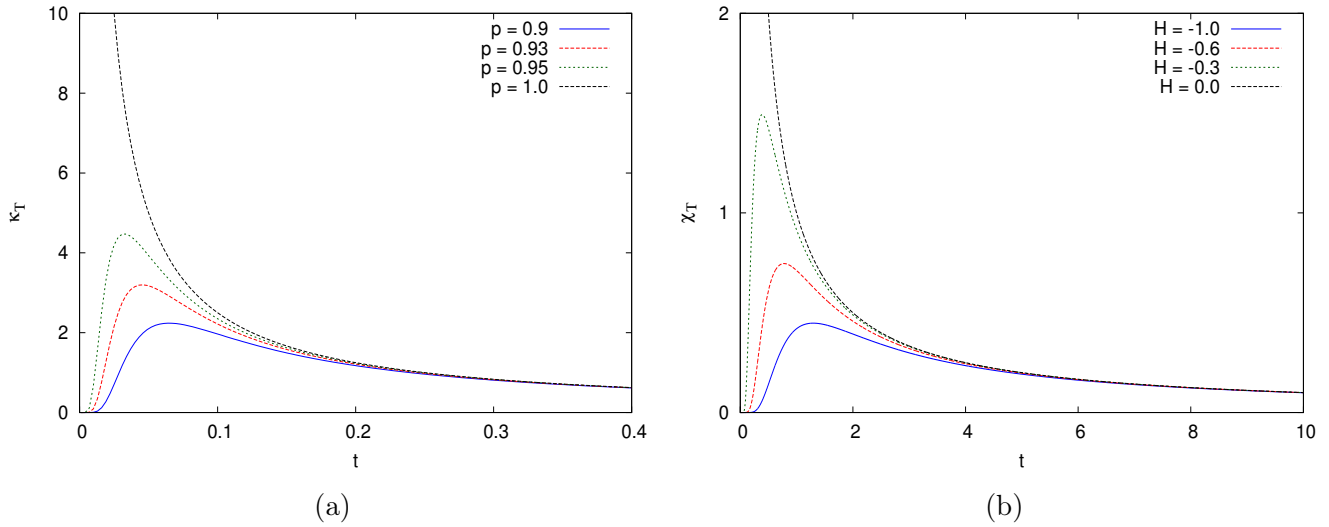


Figura 4.6: (a) Compressibilidade isotérmica em função da temperatura para o fluido compressível para valores fixos de pressão e (b) susceptibilidade magnética em função da temperatura para o modelo de spin-1/2 para valores fixos de campo magnético.

$p = 1.0$. Em regiões abaixo da pressão de transição, a função começa no zero, atinge um máximo e então diminui continuamente até zero a medida que $T \rightarrow \infty$.

Em função da pressão, o calor específico do fluido compressível apresenta máximos em regiões abaixo e acima da pressão de transição, e é nulo em p_c , um resultado ligado diretamente ao valor constante da entropia em $p = p_c$.

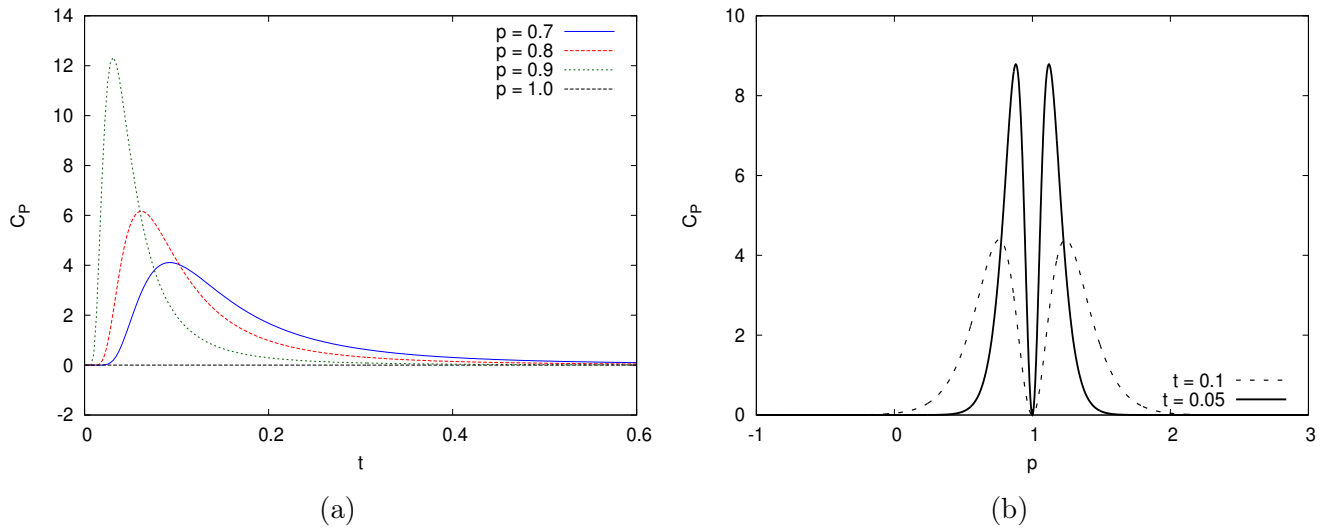


Figura 4.7: Calor específico para o fluido compressível em função da (a) temperatura e (b) em função da pressão.

Coeficiente de expansão térmica

Por fim, consideramos o comportamento do coeficiente de expansão térmica para o modelo de fluido, dado pela expressão

$$\alpha = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T} \right)_{T,p} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial (-p) \partial T} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad (4.29)$$

que corresponde a uma derivada cruzada da energia livre em relação a $-p$ e T , ilustrada no diagrama da figura 4.1b.

Podemos analisar melhor o comportamento divergente de α em função da pressão com valores de temperaturas fixas. De acordo com a figura 4.8 notamos que, na vizinhança do ponto de transição, o comportamento da função muda dependendo da forma como este ponto é alcançado. Repare que ao nos aproximarmos do limite $T \rightarrow 0$ e $p_c = 1$, pela região de baixas pressões (esquerda), α diverge para $-\infty$. Por outro lado, quando o limite é tomado pelas regiões de altas pressões (direita), a função diverge para $+\infty$. O comportamento divergente é acentuado à medida que a temperatura de transição é alcançada.

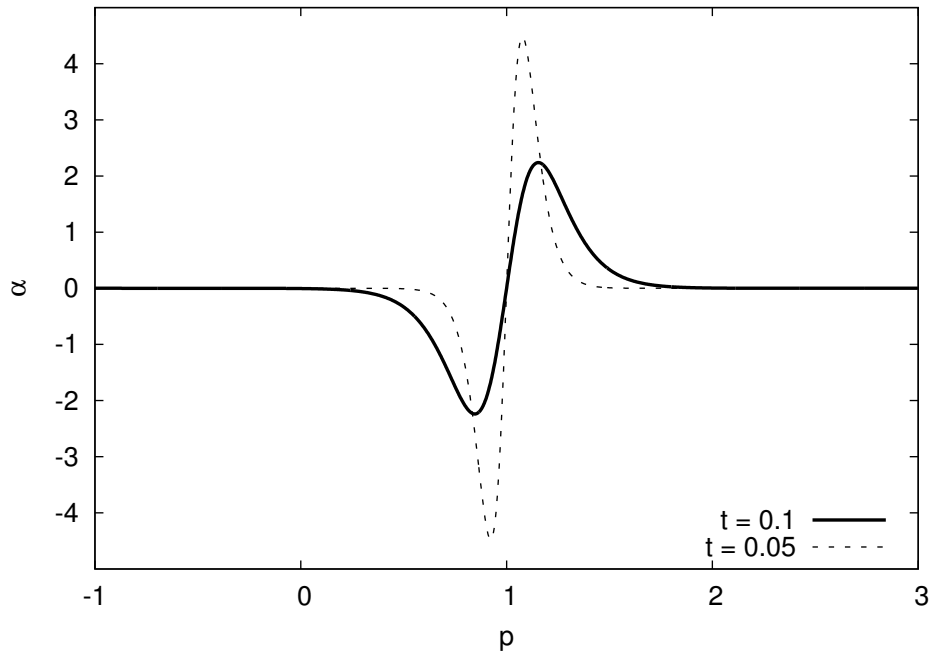


Figura 4.8: Coeficiente de expansão térmica para o fluido compressível para dois valores fixos de temperatura.

Neste ponto, conectamos esta oscilação à anomalia volumétrica exibida pelo modelo, discutida anteriormente. Repare que abaixo da pressão de transição, α possui sinal negativo, correspondente ao decréscimo no volume observado na figura 4.3b, enquanto que para valores acima de p_c , a função possui valores positivos, o que condiz com o aumento do volume em função da temperatura. Tal comportamento pode ser melhor ilustrado em função da temperatura, figura 4.9, onde destacamos

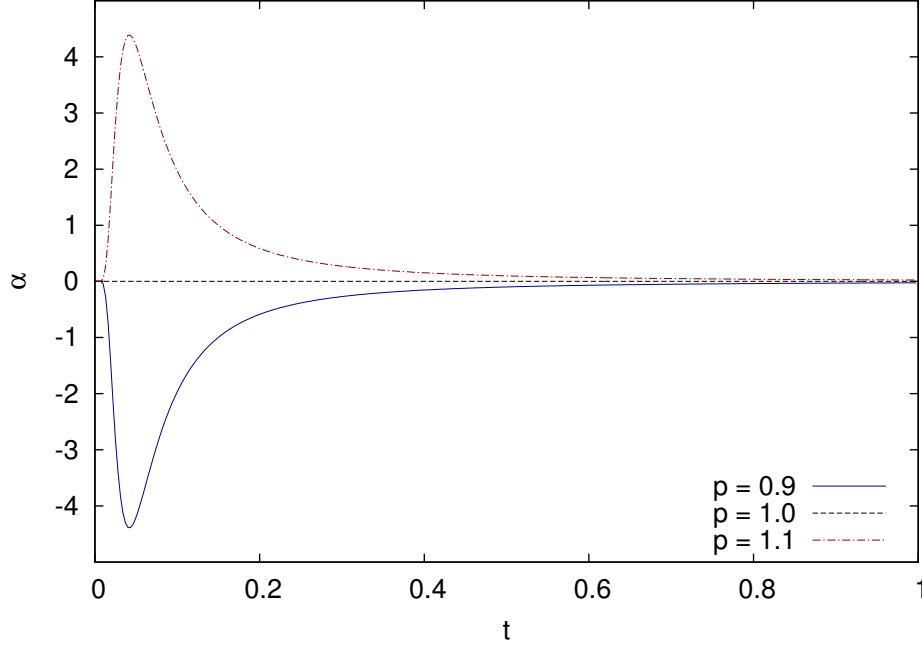


Figura 4.9: Coeficiente de expansão térmica para o fluido compressível para valores fixos de pressão.

as duas regiões em que $\alpha > 0$ e $\alpha < 0$, assim como a pressão em que $\alpha = 0$ quando não há variação de volume no modelo.

O comportamento oscilatório de α também pode ser analisado considerando-se a entropia residual exibida pelo modelo. De acordo com a relação de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (4.30)$$

valores negativos de α correspondem a uma derivada positiva da entropia em relação à pressão, o que corresponde a um rápido aumento da função s até o valor de $k_B \ln 2$. Por outro lado, valores positivos do coeficiente de expansão térmica se associam a derivadas negativas, o que reflete na rápida diminuição da entropia, uma vez que a função s é nula em $T = 0$, exceto na transição.

Neste ponto levantamos a discussão acerca da função de resposta correspondente ao coeficiente de expansão térmica no sistema magnético. De forma análoga, a equação (4.29) pode ser escrita em termos dos parâmetros H, T e m :

$$\alpha = -\left(\frac{\partial^2 g}{\partial H \partial T}\right)_{T,H} = \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H, \quad (4.31)$$

assumindo a forma

$$\alpha = \frac{H}{k_B T^2} (m^2 - \mu_B^2). \quad (4.32)$$

A semelhança entre as equações (4.26) e (4.32) é rapidamente identificada, onde ambas apresentam comportamentos divergentes na forma $\alpha \sim T^{-2}$ em torno do ponto de transição. A figura 4.10

ilustra o coeficiente de expansão térmica em função do campo magnético para o modelo de spin-1/2, em que novamente notamos um comportamento oscilatório que é evidenciado a medida que a temperatura se aproxima da transição no estado fundamental. Repare que a oscilação exibida pelo sistema magnético está invertida em relação à apresentada pelo fluido da figura 4.8. A aproximação do ponto de transição pela esquerda resulta em uma divergência para $+\infty$, enquanto na aproximação pela direita a função tende para $-\infty$. Neste ponto convém salientar que uma relação de Maxwell similar à equação (4.30) pode ser escrita em termos das variáveis m, H e T :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H. \quad (4.33)$$

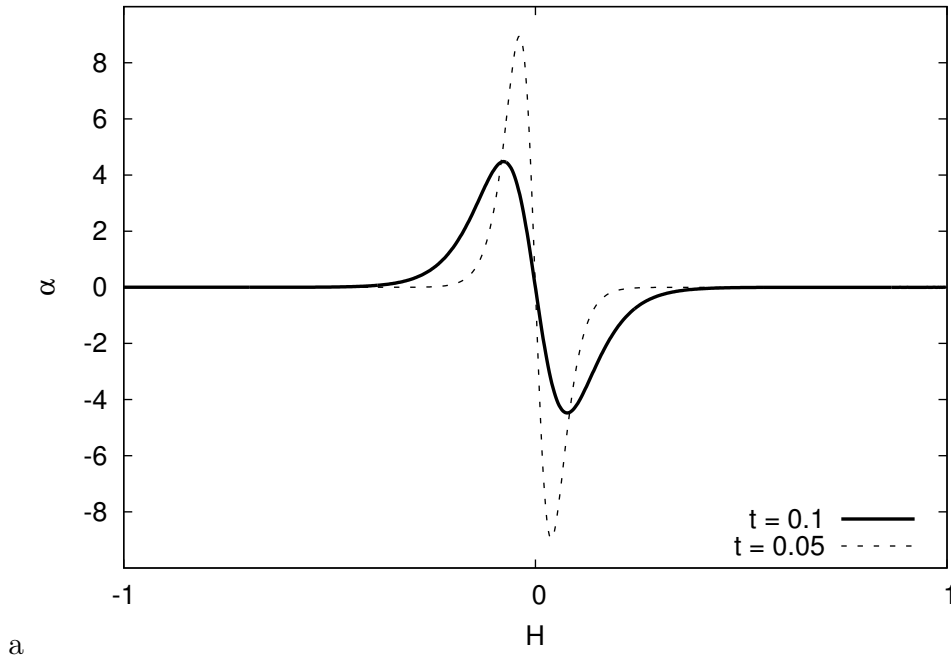


Figura 4.10: Coeficiente de expansão térmica para o modelo de spin-1/2 para dois valores fixos de temperatura.

Utilizando a expressão (4.33) para a análise da entropia residual verificamos que um rápido aumento da entropia em direção ao valor $k_B \ln 2$ ($\partial S/\partial H > 0$) corresponderia a valores de α positivos, como ilustrado na figura 4.10. De forma semelhante, a rápida diminuição da função s em relação ao valor zero ($\partial S/\partial H < 0$) resultaria em valores negativos para o coeficiente de expansão térmica.

Neste ponto, relembremos a notação discutida na seção 2.3, em que mencionamos a correspondência entre variáveis termodinâmicas para os dois modelos estudados. Lembrando que

$$v \rightarrow M \quad (4.34)$$

e

$$-\Delta p \rightarrow H. \quad (4.35)$$

onde $\Delta p = p - p_c$.

Note que, para $H > H_c$, a figura 4.3a indica que a magnetização em função da temperatura diminui gradualmente, um resultado que reflete em valores negativos de α . Repare que um comportamento similar do volume e do coeficiente de expansão térmica é observado para o modelo do fluido compressível, ou seja, a diminuição do volume com o aumento da temperatura conectada a regiões em que $\alpha < 0$. Destacamos que um resultado semelhante, quando observado em modelos que representam a água, é tipicamente apontado como incomum, embora, na literatura, seja considerado normal para um modelo magnético como o spin-1/2.

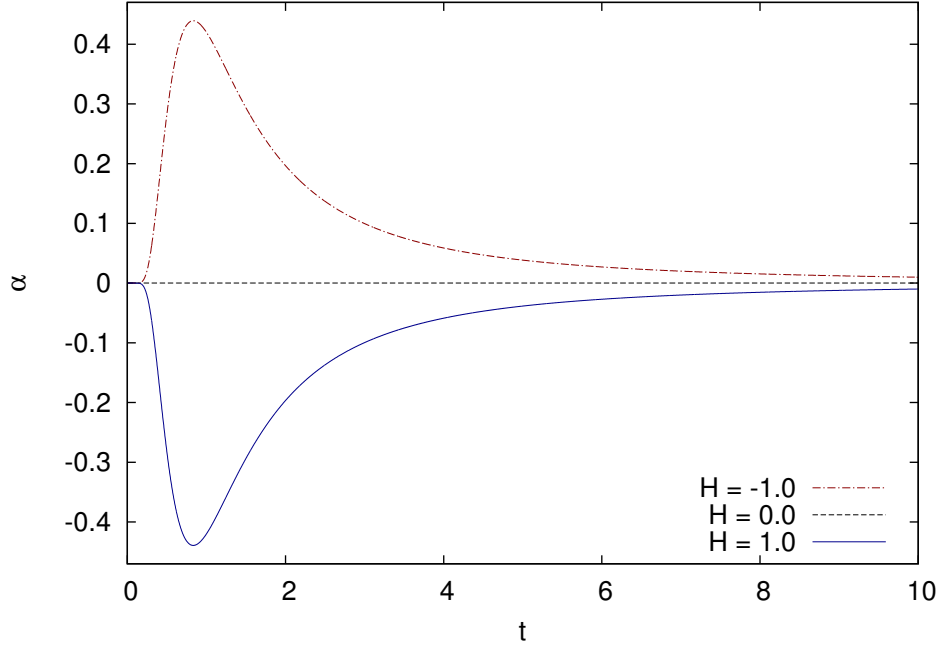


Figura 4.11: Coeficiente de expansão térmica para o modelo de spin-1/2 para valores fixos de campo magnético.

Neste capítulo, utilizamos um dos modelos mais simples da mecânica estatística, o modelo de dois estados, utilizado para descrever o paramagneto ideal e o empregamos em um modelo de fluido simples com célula compressível considerando a existência de duas estruturas líquidas, uma de baixa e outra de alta densidade. Elaboramos um diagrama ilustrando as relações termodinâmicas análogas nos dois modelos e analisamos cada par de funções correspondentes na vizinhança da transição entre estes estados.

Notamos que os dois sistemas apresentam transições de fase em $T = 0$ e que as funções obtidas a partir das energias livres (e.g. magnetização, volume, entropia, calor específico, etc) apresentam comportamentos similares nos correspondentes pontos de transição de cada modelo. Relembramos que, em nossa análise, destacamos o comportamento dos coeficientes de expansão térmica para cada um dos sistemas que, no caso de um fluido é uma das principais derivadas termodinâmicas estudadas, enquanto o análogo para o caso magnético não tem sido um alvo de interesse para a termodinâmica.

Com o intuito de realizar uma conexão direta entre o modelo de spin-1/2 e o fluido compressível,

propomos algumas generalizações tanto em relação às definições como em relação à notação que utilizamos. A princípio, apresentamos uma definição geral para uma das mais conhecidas anomalias da água, a diminuição do volume com a temperatura (ou o correspondente aumento da densidade), no qual nos referimos a este comportamento incomum como a diminuição do volume, v , em função da temperatura. Além disso, propomos uma notação geral para α , onde em ambos os casos ele é definido como a derivada das variáveis extensivas correspondentes (m ou v) em relação à temperatura.

Com este cenário definido, nossos resultados indicaram que os dois modelos apresentam magnetização e volume que diminuem conforme o aumento da temperatura, um comportamento que está diretamente ligado a valores negativos do coeficiente de expansão térmica. Quando observados na água ou em um sistema fluido simples, como o que discutimos, tais comportamentos são rapidamente classificados como anômalos, enquanto nos sistemas magnéticos não representam qualquer tipo de anormalidade.

Capítulo 5

Teoria de campo médio

Ao longo desta dissertação comentamos sobre diversas propriedades termodinâmicas e dinâmicas da água que são reconhecidas como incomuns. Esclarecer a natureza destes comportamentos anômalos ainda é uma tarefa complexa para muitos grupos de pesquisa, já que os principais cenários termodinâmicos sugerem que a origem de tais comportamentos está escondida em uma região experimentalmente inacessível já que a água começa a se cristalizar antes que essa região seja alcançada.

Ao longo deste trabalho, destacamos a hipótese que as anomalias surgem a partir de uma competição entre dois tipos de estruturas, no caso, dois líquidos com densidades diferentes. Com base na mecânica estatística de modelos de dois estados, conseguimos demonstrar que modelos simplificados em que não há interação entre as partículas do sistema reproduzem parcialmente características típicas de água, conectadas a fenômenos de entropia residual.

Até este ponto, restringimos nossa análise a modelos não-interagentes cujos cálculos são relativamente simples. No entanto, no mundo real os sistemas físicos não se comportam como gases ideais e apenas poucos materiais possuem comportamentos de partículas de spin-1/2 não interagentes. Geralmente, sólidos, líquidos, gases, materiais magnéticos, são formados por partículas interagentes que acrescentam ao modelo certo nível de complexidade.

Neste capítulo, faremos uma descrição termodinâmica dos dois modelos apresentados no capítulo anterior a partir da teoria fenomenológica de *campo médio*, considerando o efeito de interações entre as partículas do sistema. Iniciamos com uma seção acerca da aproximação de Curie-Weiss, seguida por uma seção que descreve a aproximação de campo médio para o modelo de Ising, denominada teoria de *Bragg-Williams (BG)*, sendo estas, revisões bibliográficas baseadas principalmente nos capítulos de transições de fase e sistemas magnéticos dos livros Introdução à Física Estatística [9] e Termodinâmica [12], respectivamente. Na seção 5.3 empregamos a Teoria de Campo Médio de Bragg-Williams para o caso do fluido com célula compressível interagente. Por fim, apresentamos e discutimos os resultados para os dois modelos na seção 5.4, em que investigamos se propriedades típicas de água ainda são encontradas nos dois casos após a introdução das interações intermoleculares (ou acoplamento de spin, no caso do sistema magnético). Esta abordagem nos permite desenvolver um tratamento para transições de fase líquido-líquido que é formalmente equivalente ao tratamento dado à transição paramagneto-ferromagneto.

5.1 Aproximação de Curie-Weiss

Comentamos anteriormente, na seção 2.3, que as propriedades magnéticas macroscópicas dos materiais são uma consequência dos momentos magnéticos que se originam a partir dos dois tipos de movimentos dos elétrons em cada átomo. Conforme a resposta dada pelos dipolos magnéticos e pelos elétrons à aplicação de um campo magnético externo, H , os materiais podem ser classificados em diamagnéticos, paramagnéticos ou ferromagnéticos, sendo que para o último também existem subclasses denominadas antiferromagnéticos e ferrimagnéticos [42].

A figura 5.1 mostra a disposição dos momentos magnéticos, representados pelas setas, para um material diamagnético, como o cobre, prata, bismuto, etc. Note que esta forma de magnetismo existe apenas sob a aplicação de um campo magnético externo e que a magnitude do momento magnético induzido ocorre na direção oposta à do campo, além de resultar em uma magnetização extremamente pequena. Em contrapartida, mesmo na ausência de um campo magnético certos materiais exibem momentos de dipolo permanentes com orientações aleatórias, um resultado do não cancelamento dos momentos magnéticos das contribuições orbitais e de spin, fazendo com que o material não apresente magnetização resultante.

Quando submetido a um campo magnético, cada dipolo magnético é orientado na direção do campo, ocasionando o aparecimento de uma magnetização macroscópica no material paramagnético, como ilustrado na figura 5.2. O alumínio e o magnésio são exemplos de materiais paramagnéticos. Propriedades diamagnéticas e paramagnéticas se manifestam apenas mediante a presença de um campo magnético [42].

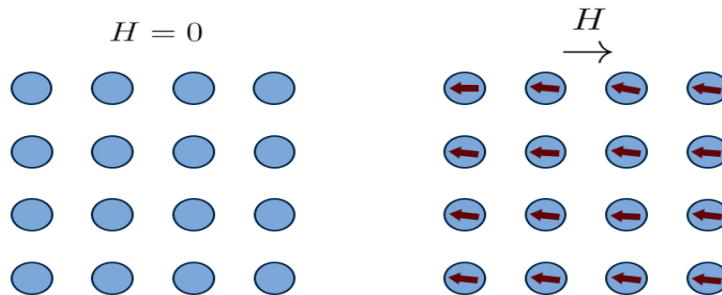


Figura 5.1: Orientação dos dipolos magnéticos em um material diamagnético com e sem a presença de um campo externo.

O ferromagnetismo é observado em materiais que mesmo na ausência de um campo magnético externo exibem momentos magnéticos permanentes, resultantes do cancelamento incompleto dos momentos magnéticos de spin e/ou orbital do elétron, como ilustrado na figura 5.3. Materiais ferromagnéticos como o ferro, cobalto e níquel, por exemplo, apresentam magnetizações altas e permanentes [42].

A teoria fenomenológica para o ferromagnetismo proposta por Pierre Weiss considera que a magnetização espontânea observada em materiais ferromagnéticos é resultado de uma interação média produzida por todos os dipolos magnéticos microscópicos. Nesta aproximação, o campo externo H , é substituído por um campo efetivo, H_{eff} , ou campo médio, dado por

$$H_{eff} = H + \lambda m, \quad (5.1)$$

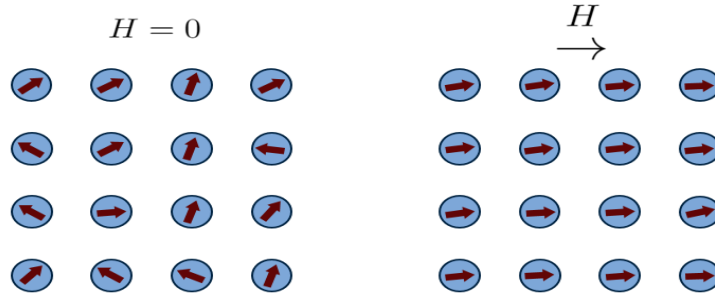


Figura 5.2: Orientação dos dipolos magnéticos em um material paramagnético com e sem a presença de um campo externo.

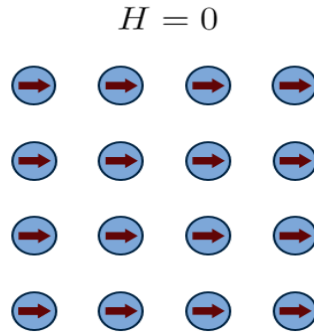


Figura 5.3: Ilustração do alinhamento dos dipolos magnéticos em um material ferromagnético ideal, que existe mesmo na ausência de um campo magnético.

onde o parâmetro λ representa a influência média do campo magnético produzido por todos os dipolos magnéticos (spins) da rede sobre um único sítio e m é a magnetização por spin. Observe que, pela equação (5.1), mesmo na ausência de um campo ($H = 0$) cada dipolo ainda pode estar sujeito à um campo local oriundo da interação média entre os spins do material, dada pelo parâmetro λ [9, 12].

Desse modo, substituindo o campo H por $H + \lambda m$ na equação de estado para a magnetização do sistema paramagnético, eq. (4.7) obtemos

$$m = \tanh(\beta H + \beta \lambda m). \quad (5.2)$$

As soluções desta equação não linear podem ser visualizadas por meio do método gráfico ilustrado na figura 5.4, em que observamos tanto o lado esquerdo da equação (5.2), m , como o lado direito, para valores de temperatura menores e maiores que T_c . Note que a campo nulo, o valor $m = 0$ é sempre uma solução para a equação, isto é, para qualquer temperatura. Outras soluções para a equação são obtidas a partir da intersecção dos dois gráficos, onde $m = \pm|m| \neq 0$ são soluções iguais em módulo e simétricas. Tais soluções existem apenas para temperaturas suficientemente baixas, quando

$$\frac{\lambda}{k_B T} > 1, \quad (5.3)$$

isto é, quando $T < T_c$. O parâmetro λ é dado por $k_B T_c$.

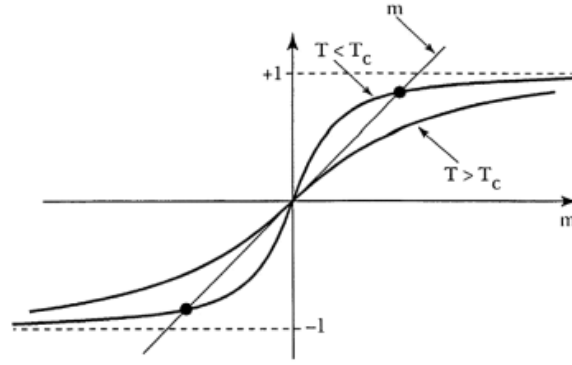


Figura 5.4: Visualização das soluções da equação de Curie-Weiss para um campo magnético nulo. Extraída da Ref. [9] (Pág. 306).

Análogo a um sistema fluido, em que a energia livre de Helmholtz é dada por $f(T, v) = g(T, p) - pv$, construímos a energia livre de Helmholtz magnética como¹:

$$f(T, m) = g(T, H) + mH, \quad (5.4)$$

Reescrevemos a equação (5.2) obtendo assim uma expressão para o campo magnético em função de T e m ,

$$H(T, m) = \frac{1}{\beta} \tanh^{-1} m - \lambda m. \quad (5.5)$$

Como

$$H = \left(\frac{\partial f}{\partial m} \right)_T, \quad (5.6)$$

uma expressão para $f(T, m)$ é obtida por meio da integral de $H(T, m)$

$$f(T, m) = \int \left(\frac{1}{\beta} \tanh^{-1} m - \lambda m \right) dm, \quad (5.7)$$

que ao ser expandida em série de potência, se torna

$$f(T, m) = f_0(T) + \frac{1}{2\beta}(1 - \beta\lambda)m^2 + \frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{12}m^4 + \frac{1}{30}m^6 + \dots \right). \quad (5.8)$$

A figura 5.5 ilustra as curvas da energia livre de Helmholtz molar magnética para um sistema ferromagnético em função da magnetização para valores de temperatura acima, igual e abaixo da temperatura crítica, enquanto a figura 5.6 mostra os diagramas do campo H versus a magnetização m para os respectivos valores de temperatura.

Para $H = 0$ e $T > T_c$ a energia livre apresenta um mínimo em $m = 0$ definindo o estado paramagnético, enquanto para $H = 0$ e $T < T_c$ o valor de $m = 0$ é um máximo e a energia livre possui dois mínimos simétricos, $m = \pm|m| \neq 0$ caracterizando o estado ferromagnético. Na

¹Note que a inversão de sinais é resultado da correspondência entre as variáveis P e H ($-P \rightarrow H$).

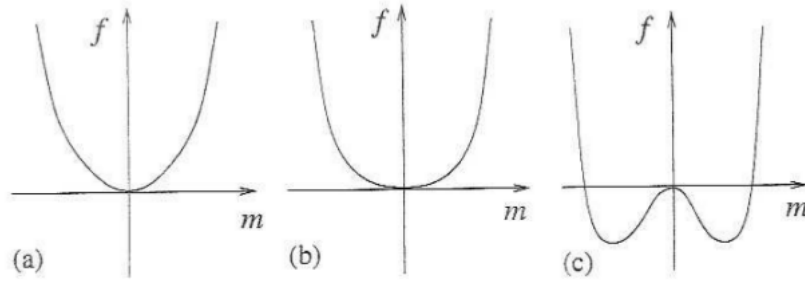


Figura 5.5: Energia livre de Helmholtz molar em função da magnetização para um sistema ferromagnético descrito pela teoria de Weiss, para uma temperatura (a) acima, (b) igual e (c) abaixo da temperatura crítica. Extraída da Ref. [12] (Pág. 291).

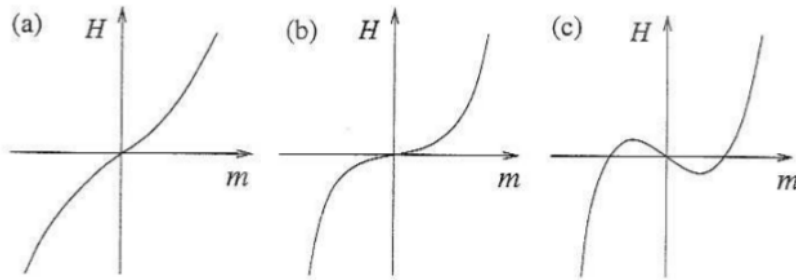


Figura 5.6: Campo magnético em função da magnetização para uma temperatura (a) acima, (b) igual e (c) abaixo da temperatura crítica. Extraída da Ref. [12] (Pág. 290).

região crítica ($T = T_c$ e $H = 0$), ou seja, na transição paramagnético-ferromagnético, podemos calcular a magnetização espontânea do sistema reordenando os termos da equação (5.5). Como na vizinhança do ponto crítico o valor de m é pequeno realizamos uma expansão em série de potência em $\tanh^{-1} m$,

$$\beta(H + \lambda m) = m + \frac{1}{3}m^3 + \frac{1}{5}m^5 + \dots \quad (5.9)$$

Coletando os termos até a 3ª ordem obtemos $m^2 \approx -3t$, que se torna

$$m(T, H = 0) \sim \pm\sqrt{3}(-t)^{1/2}, \quad (5.10)$$

onde $t = \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)$.

Além da teoria de Curie-Weiss existem outras aproximações de campo médio como a rede de Bethe e a aproximação de Bragg-Williams que, também descrevem uma transição paramagnético-ferromagnético com valores aproximados de temperatura e expoentes críticos clássicos. Estas aproximações são importantes para a mecânica estatística, uma vez que mesmo as representações mais simples de sistemas físicos apresentam limitações matemáticas que dificultam o cálculo das funções de partição. A seguir, faremos a descrição do modelo de Ising, um sistema de caráter universal, análogo ao modelo do *gás de rede* que, além da multiplicidade de interpretações é capaz de descrever importantes aspectos do comportamento crítico em transições de fase contínuas.

Em seguida, utilizaremos a aproximação de Bragg-Williams para descrever o comportamento do sistema ferromagnético nas vizinhanças do ponto crítico.

5.2 Aproximação de Bragg-Williams para o modelo de Ising

5.2.1 O modelo de Ising

Nesta seção, uma teoria para a transição ferromagnética será construída para o modelo de Ising em rede utilizando uma aproximação teórica proposta por W. L. Bragg e E. J. Williams na década de 30 [61]. Uma solução exata deste modelo em sua versão unidimensional foi encontrada por Ernst Ising em 1925. Considere uma rede de dimensão d e de N sítios, ilustrada pela figura 5.7 para o caso bidimensional, em que cada sítio contém um spin-1/2. Observe que o sistema apresenta condições periódicas de contorno. O hamiltoniano do sistema é definido por

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (5.11)$$

onde J é a magnitude da interação entre os spins vizinhos na rede.

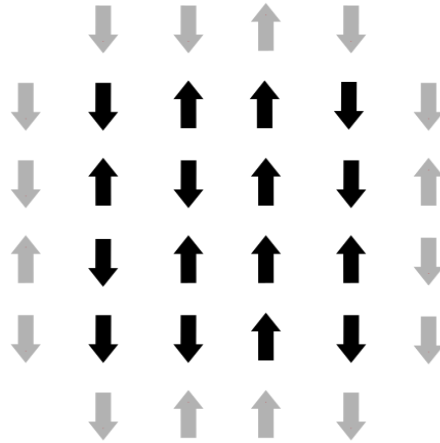


Figura 5.7: Representação do modelo de Ising bidimensional em uma rede quadrada 4×4 . Os spins de cor cinza representam as condições periódicas de contorno.

Note que o segundo termo da equação (5.11) é idêntico ao hamiltoniano do modelo de spin-1/2 descrito pela equação (4.1), tal que σ_i , do mesmo modo, é uma variável de ocupação que pode assumir os valores ± 1 nos sítios $i = 1, 2, \dots, N$. O primeiro termo faz referência a energia total de interação entre spins vizinhos, representados por σ_i e σ_j , que ao contrário do sistema paramagnético, agora é levada em consideração. No caso de spins vizinhos com direções opostas ($\uparrow\downarrow$ e $\downarrow\uparrow$) temos $J < 0$, enquanto para spins paralelos ($\uparrow\uparrow$ e $\downarrow\downarrow$) J é positivo. Nesse caso, ($J > 0$), o sistema apresenta um estado ferromagnético ordenado, ou seja, de menor energia.

A soma sobre todos os estados microscópicos acessíveis do modelo é dada pela função de partição canônica

$$Z_N = Z(T, H, N) = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta\mathcal{H}}, \quad (5.12)$$

do qual se obtém a energia livre magnética por sítio

$$g(T, H) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(-\frac{1}{\beta N} \ln Z_N \right). \quad (5.13)$$

No caso de uma rede unidimensional, representada na figura 5.8, a solução do modelo pode ser encontrada por meio da técnica da matriz de transferência, da qual se obtém uma função analítica para a energia livre de Gibbs, dada por [9]:

$$g(T, H) = -\frac{1}{\beta} \ln \left\{ e^{\beta J} \cosh(\beta H) + [e^{2\beta J} \cosh^2(\beta H) - 2 \sinh(2\beta J)]^{1/2} \right\}. \quad (5.14)$$

A magnetização por spin (5.15) se anula a campo nulo e o sistema não apresenta nenhuma magnetização espontânea, demonstrando que, em uma dimensão, o modelo não descreve o ferromagnetismo. Além disso, a solução mostra que o modelo apresenta uma transição de fase em $T = 0$ K, porém não a temperatura finita.

$$m(T, H) = -\left(\frac{\partial g}{\partial H} \right)_T = \frac{\sinh(\beta H)}{[\sinh^2(\beta H) + e^{-4\beta J}]^{1/2}}. \quad (5.15)$$

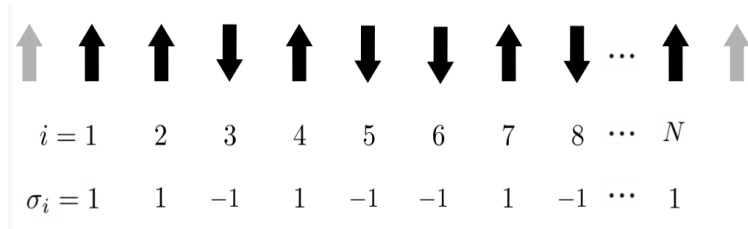


Figura 5.8: Representação do modelo de Ising para uma rede unidimensional contendo N dipolos magnéticos.

A princípio, a solução apresentada por Ising também sugeria que a ausência de magnetização espontânea também seria esperada para o caso de um sistema bidimensional. A ideia de que o modelo poderia apresentar propriedades ferromagnéticas para dimensões superiores foi sugerida por Peierls em 1936, porém nenhuma solução para o problema foi encontrada. Somente em 1944, Lars Onsager desenvolveu uma solução analítica para o modelo de Ising, encontrando uma expressão para a função de partição do sistema em duas dimensões. A solução para o caso bidimensional, também basou-se na técnica da matriz de transferência aplicada à uma rede quadrada. De acordo com a solução de Onsager, o modelo em duas dimensões apresenta uma transição de fase de um estado paramagnético (desordenado) para uma fase ferromagnética (ordenada) para $0 < T < T_c$. A temperatura crítica, T_c , pode ser encontrada através da análise de alguma função resposta que apresente comportamentos incomuns ao redor do ponto crítico. Lembre-se dos picos e divergências observados em funções como o calor específico e a susceptibilidade magnética, discutidos anteriormente. No caso do calor específico, para $T \rightarrow T_c$, a função diverge de forma assintótica logarítmica,

$$C_{H=0} \sim \ln |T - T_c|, \quad (5.16)$$

de forma que, na solução de escala, o valor da temperatura crítica é dado por

$$\frac{k_B T_c}{J} = \frac{2}{\ln(1 + \sqrt{2})} \simeq 2,2691859. \quad (5.17)$$

A solução de Onsager é um marco importante na história da mecânica estatística, abrindo caminhos para a compreensão das transições de fase em sistemas físicos com interações magnéticas, fluidos, polímeros, cristais líquidos, entre outros.

5.2.2 Aproximação de Bragg-Williams

A aproximação de campo médio para o modelo de Ising descrita pela teoria de Bragg-Williams considera que a interação entre spins vizinhos é substituída por uma interação média, em que um spin aleatório σ_i é afetado por um campo proporcional à média de todos os spins da rede. Observe que, na teoria de campo médio, as interações individuais entre vizinhos próximos é substituída por uma interação média (figura 5.9).

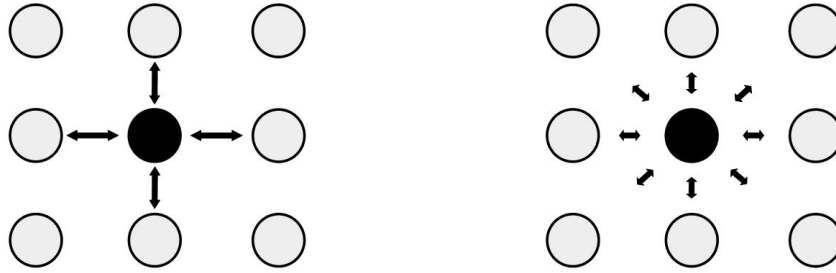


Figura 5.9: À esquerda, ilustração da interação entre as partículas de um sistema real. À direita, esquema da interação entre as partículas proposta pela teoria de campo médio. Note que a magnitude da interação (largura da seta) é reduzida pela metade neste exemplo.

No que se segue iremos calcular as propriedades termodinâmicas do modelo de Ising com N sítios em uma rede com dimensão d . A magnetização é dada pelo somatório dos momentos magnéticos de todos os spins:

$$M = \sum_i \sigma_j, \quad (5.18)$$

que pode ser reescrita em termos da densidade $m = M/N$ e da quantidade de spins para cima (up) e para baixo (down)

$$m = \frac{\sigma_+ N_+ + \sigma_- N_-}{N}, \quad (5.19)$$

onde N_+ é o número de spins *up*, N_- o número de spins *down* e $N = N_+ + N_-$. Considerando que $\sigma_+ = +1$ e $\sigma_- = -1$, a equação (5.19) pode ser reescrita como,

$$mN = N_+ - N_-. \quad (5.20)$$

Substituindo-se a equação $N = N_+ + N_-$ em (5.20) encontramos as expressões:

$$N_+ = \frac{N + Nm}{2} \quad e \quad N_- = \frac{N - Nm}{2}. \quad (5.21)$$

A entropia total é proporcional ao logaritmo natural da combinação de todas as possíveis configurações do sistema[9]

$$S = k_B \ln \frac{N!}{N_+!N_-!}. \quad (5.22)$$

no qual os termos fatoriais são resultado de um fator combinatório que pode ser encontrado no capítulo de *Introdução aos métodos estatísticos* da referência [9].

Considerando que o modelo pode ser representado por uma rede hipercúbica que apresenta simetria translacional, a energia interna da rede é dada por

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = -JdN \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - HNm, \quad (5.23)$$

onde d é a dimensão da rede e σ_i e σ_j são pares de spins vizinhos. Dessa forma, a energia livre de Gibbs magnética por spin assume a forma

$$g \langle T, H; m \rangle = \frac{1}{N} (U - TS) = -Jd \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - Hm - \frac{k_B T}{N} \ln \frac{N!}{\left(\frac{N+Nm}{2}\right)! \left(\frac{N-Nm}{2}\right)!}. \quad (5.24)$$

Enquanto a teoria de campo médio de Curie-Weiss, descrita na seção 5.1, considera que cada spin pode ser especificado pelo seu valor médio com a soma de flutuações em torno da média, $\sigma_i = \langle \sigma_i \rangle + \delta \sigma_i$, a teoria de campo médio de Bragg-Williams desconsidera qualquer tipo de flutuação e assume que

$$m = \langle \sigma \rangle, \quad (5.25)$$

mas aproxima o termo $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$ da equação (5.24) por

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle \approx \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle = m^2, \quad (5.26)$$

ou seja, a média do produto é substituída pelo produto das médias, uma vez que os spins σ_i e σ_j são independentes e estão descorrelacionados. Substituindo-se a expressão (5.26) na equação (5.24) e através da expansão de Stirling para os termos fatoriais, obtemos a energia livre de Bragg-Williams por spin

$$g_{BW}(T, H; m) = -Jdm^2 - Hm - \frac{1}{\beta} \ln 2 + \frac{1}{2\beta} [(1+m) \ln(1+m) + (1-m) \ln(1-m)]. \quad (5.27)$$

A fim de determinar as condições de estabilidade do sistema, notamos que o estado de equilíbrio corresponde a um mínimo na energia livre de Gibbs que, pode ser obtido através da minimização da expressão (5.24) em relação a m

$$\left(\frac{\partial g_{BW}}{\partial m} \right) = -2Jdm - H + \frac{1}{2\beta} \ln \frac{1+m}{1-m} = 0. \quad (5.28)$$

Desta relação é possível obter uma expressão para a magnetização:

$$m = \tanh(\beta 2Jdm + \beta H). \quad (5.29)$$

Note que esta é a expressão de Curie-Weiss, obtida na seção 5.1, em que o parâmetro λ é identificado como $2dJ$ e a temperatura crítica é definida por $k_B T_c = 2dJ$. A entropia por partícula

é obtida através da derivada da energia livre em relação à temperatura ou simplesmente pela expansão dos termos fatoriais da equação (5.22),

$$s = k_B \left[\ln 2 - \frac{1}{2}(1+m) \ln(1+m) - \frac{1}{2}(1-m) \ln(1-m) \right]. \quad (5.30)$$

Esta expressão está no formato da *entropia de Shannon* que, fornece uma medida de incerteza de uma dada distribuição de probabilidade [62], representada por

$$s = -k_B \sum_{i=1}^n p_i \ln p_i, \quad (5.31)$$

onde p_i é a probabilidade de ocorrência de cada estado i e $\sum_{i=1}^n p_i = 1$. No caso do modelo de Ising as probabilidades dos estados *up* e *down* são dadas pelas expressões:

$$p_+ = \frac{1+m}{2} \quad \text{e} \quad p_- = \frac{1-m}{2}. \quad (5.32)$$

A função de resposta análoga ao coeficiente de expansão térmica para o sistema ferromagnético é dada pela derivada da magnetização em relação à temperatura

$$\alpha = \frac{(1-m^2) \tanh^{-1} m}{T[(1-m^2)\beta 2Jd - 1]}. \quad (5.33)$$

Calculamos também a susceptibilidade magnética e o calor específico para o modelo, dados por

$$\chi_T = \frac{\beta(1-m^2)}{[1 - (1-m^2)2\beta Jd]} \quad (5.34)$$

e

$$C_H = \frac{k_B}{2} \ln \left(\frac{1-m}{1+m} \right) \frac{(1-m^2) \tanh^{-1} m}{T[(1-m^2)2\beta Jd - 1]}. \quad (5.35)$$

Na seção 5.4 as funções de resposta α , χ_T e C_H serão comparadas as funções correspondentes para o fluido compressível que serão calculadas a seguir.

5.3 Aproximação de Bragg-Williams para o fluido compressível

Nesta seção, nossa proposta consiste na descrição do modelo do fluido com célula compressível, apresentado na seção 4.2, a partir da teoria de campo médio de Bragg-Williams. Investigamos se a solução de campo médio para o modelo exhibe alguns dos comportamentos incomuns apresentados pela água.

As duas configurações possíveis dos spins no modelo de Ising equivalem no modelo do fluido, a dois volumes acessíveis, $v_H = v_0$ e $v_L = v_0 + \delta v$ que correspondem, respectivamente a um líquido de alta densidade, H e a um líquido de baixa densidade, L que coexistem em um fluido de um único componente.

Novamente, assim como na seção 4.2, mapeamos o modelo no ensemble das pressões (N, P, T) e as propriedades termodinâmicas são obtidas por meio da energia livre de Gibbs

$$G(T, P, N) = U - TS + PV. \quad (5.36)$$

O termo da entalpia, $H = U + PV$, pode ser reescrito em termos das médias do hamiltoniano efetivo do sistema, $H = \langle \mathcal{H}_{eff} \rangle$, onde $\mathcal{H}_{eff} = \mathcal{H} + PV$ e $V \equiv V(\eta)$ é o volume do sistema (4.12), que depende da configuração da célula. Para simplificar a notação, iremos separar o hamiltoniano em dois termos:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I, \quad (5.37)$$

em que

$$\mathcal{H}_0 = - \sum_{i=1}^N \epsilon_L \eta_i - \sum_{i=1}^N \epsilon_H (1 - \eta_i). \quad (5.38)$$

Note que a equação (5.38) representa o hamiltoniano apresentado na seção 4.2, no qual não há nenhum tipo de interação entre as partículas do fluido. A introdução do campo médio no modelo é feita através do termo \mathcal{H}_I , dado por

$$\mathcal{H}_I = \sum_{\langle i,j \rangle}^N \epsilon_{LL} \eta_i \eta_j, \quad (5.39)$$

onde ϵ_{LL} é a energia de interação entre as partículas do líquido de baixa densidade e o termo $\langle i, j \rangle$ implica que a soma é realizada sobre pares de células vizinhas. Note que a equação (5.39) é similar ao primeiro termo do hamiltoniano do modelo de Ising, expresso por

$$- J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j. \quad (5.40)$$

Neste ponto, ressaltamos que a interação entre agregados moleculares, ou moléculas vizinhas no modelo poderia ser realizada de várias formas², sendo que nossa escolha consistiu na interação entre moléculas do líquido de baixa densidade. A aproximação de Bragg-Williams descrita, pela equação (5.25), agora é empregada para o caso do fluido. Fisicamente, a aproximação de Bragg-Williams corresponde ao fato de que os volumes acessíveis do modelo são estatisticamente independentes uns dos outros. Assim como na equação (5.26)

$$\langle \eta_i \eta_j \rangle \approx \langle \eta_i \rangle \langle \eta_j \rangle = \eta^2. \quad (5.41)$$

Dessa forma, o valor médio do hamiltoniano de interação pode ser aproximado por

$$\langle \mathcal{H}_I \rangle \approx N \frac{q}{2} \epsilon_{LL} \eta^2, \quad (5.42)$$

onde $q = 2d$ representa o número de coordenação, ou de sítios vizinhos mais próximos. A entropia por partícula do modelo também é dada pela contagem de todos os estados acessíveis do sistema

$$S = k_B \ln \frac{N!}{N_L! N_H!}, \quad (5.43)$$

²A interação poderia ser entre as moléculas do líquido de alta densidade (ϵ_{HH}) ou mesmo entre os dois líquidos (ϵ_{LH}).

em que N_L e N_H são os números de partículas dos líquidos de baixa e alta densidade, respectivamente. As duas quantidades podem ser expressas por

$$N_L = N(1 - \eta) \quad e \quad N_H = N\eta. \quad (5.44)$$

Novamente, repare a forma dos termos das expressões (5.44). Quando $\eta = 0$, haverão somente partículas do líquido de baixa densidade, enquanto $\eta = 1$ faz com que haja somente partículas do líquido denso. Lembre-se que, na aproximação de campo médio para o modelo de Ising o número total de partículas do sistema era dado por $N = N_+ + N_-$ e a magnetização foi escrita de forma a considerar o valor que cada spin assume (± 1) e as suas respectivas quantidades (equação 5.19). De forma análoga, o número total de partículas do líquido é dado por

$$N = N_L + N_H, \quad (5.45)$$

ou seja, o número de partículas total do modelo é dado pela soma das partículas do líquido de baixa densidade com as partículas do líquido de alta densidade. Enquanto o volume é expresso por

$$v = \frac{v_L N_L + v_H N_H}{N}. \quad (5.46)$$

Assim como a equação (5.30) a entropia por partícula para o fluido compressível também tem o formato da entropia de Shannon que, indica a distribuição de probabilidades para o número de partículas de baixa ($1 - \eta$) e alta densidade (η):

$$s = -k_B[(1 - \eta) \ln(1 - \eta) + \eta \ln \eta]. \quad (5.47)$$

Observe que apesar de apresentar um padrão semelhante, a entropia por partícula para o modelo de Ising, (5.30), contém um termo de $k_B \ln 2$, que não é expresso na equação (5.47). Embora não esteja explícito, este termo aparece na expressão ao substituirmos a equação de η em (5.47).

Diante destas definições podemos, finalmente, escrever a energia livre de Gibbs por partícula para o modelo do fluido compressível como:

$$g_C(T, p; \eta) = -\epsilon_L \eta - \epsilon_B(1 - \eta) + p v_L \eta + p v_H(1 - \eta) - \frac{q}{2} \epsilon_{LL} \eta^2 + k_B T [(1 - \eta) \ln(1 - \eta) + \eta \ln \eta]. \quad (5.48)$$

Neste ponto, minimizamos a energia livre em relação à η , resultando na equação:

$$\left(\frac{\partial g_C}{\partial \eta} \right) = -\epsilon_L + \epsilon_H + p v_L - p v_H - q \epsilon_{LL} \eta + k_B T \ln \frac{\eta}{1 - \eta} = 0. \quad (5.49)$$

Podemos, a partir da equação (5.49), obter uma expressão para η , dada por

$$\eta = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\frac{1}{2} (\beta \Delta p \Delta v + \beta q \epsilon_{LL} \eta) \right], \quad (5.50)$$

onde $\Delta v = v_H - v_L$ e $\Delta p = p - p_c$. Lembre-se da seção 4.2, em que obtivemos $p_c = (\epsilon_H - \epsilon_L)/(v_H - v_L)$. Substituindo N_L e N_H , dados por (5.44), no volume (5.46), obtemos

$$v \equiv v(\eta) = v_L(1 - \eta) + v_H \eta. \quad (5.51)$$

Derivando o volume e a entropia em relação à temperatura e pressão obtemos as seguintes expressões para as funções de resposta:

$$\alpha = -\frac{(v_H - v_L)(\eta - \eta^2)(\beta\Delta p\Delta v + \beta q\epsilon_{LL}\eta)}{T[1 - (\eta - \eta^2)\beta q\epsilon_{LL}]} \quad (5.52)$$

$$\kappa_T = \frac{\beta(v_H - v_L)^2(\eta - \eta^2)}{[1 - \beta q\epsilon_{LL}(\eta - \eta^2)]} \quad (5.53)$$

$$C_P = k_B \ln \left(\frac{\eta}{1 - \eta} \right) \frac{(\eta - \eta^2)(\beta\Delta p\Delta v + \beta q\epsilon_{LL}\eta)}{T[1 - (\eta - \eta^2)\beta q\epsilon_{LL}]} \quad (5.54)$$

que serão discutidas a seguir.

5.4 Resultados

Os resultados apresentados na seção 4.3 descrevem o comportamento de variáveis termodinâmicas e funções de resposta para o paramagneto ideal e, para o fluido simples com célula compressível, a partir de uma descrição de modelos de dois estados. Neste capítulo, ambos os modelos foram abordados a partir de uma aproximação de campo médio que substitui interações de curto alcance entre primeiros vizinhos por uma interação média entre todas as N partículas dos sistemas.

O modelo de Ising é o modelo mais simples para o ferromagnetismo que prevê transições de fase e fenômenos críticos. Iniciamos a análise revisando este modelo com uma abordagem de campo médio de Bragg-Williams uma vez que essa aproximação é amplamente conhecida na literatura. Na figura 5.10a comparamos a magnetização e a entropia em função do campo magnético para dois valores de temperaturas fixas. Variáveis correspondentes (volume e entropia) são exibidas na figura 5.10b para o caso em que a teoria de Bragg-Williams é utilizada no modelo do fluido com célula compressível.

Inicialmente, notamos que os parâmetros de ordem dos dois modelos (magnetização e volume) sofrem mudanças bruscas à medida que aproximamos as funções dos valores críticos de H e P . Em ambos os casos, observamos transições descontínuas, ou seja, transições caracterizadas por descontinuidades nas primeiras derivadas da energia livre de Gibbs que, nos dois casos são observadas nos pontos críticos, que no modelo de Ising se mantém a $H_c = 0$, como no caso do modelo de spin-1/2. A pressão crítica para o fluido compressível com interação assume o valor $p_{cm} = 3$, no qual o índice cm indica que é a pressão do modelo com campo médio. Lembre-se que, para o fluido compressível sem interação, a pressão crítica possuía valor $p_c = 1$ (figura 4.2b), obtido a partir da expressão 4.23.

Do mesmo modo que esta equação a nova pressão de coexistência em $T = 0$ pode ser obtida pela igualdade das energias livres nas duas fases, ou seja, $g_L = g_H$, resultando em

$$p_{cm} = \frac{\epsilon_H - \epsilon_L - \frac{q}{2}\epsilon_{LL}}{v_H - v_L}, \quad (5.55)$$

que representa a coexistência entre as duas fases, ilustrada pela figura 5.11. Nesta figura, a curva $\eta = 0$ (azul) está relacionada com o líquido mais denso, enquanto a $\eta = 1$ (vermelha) representa a fase de menor densidade.

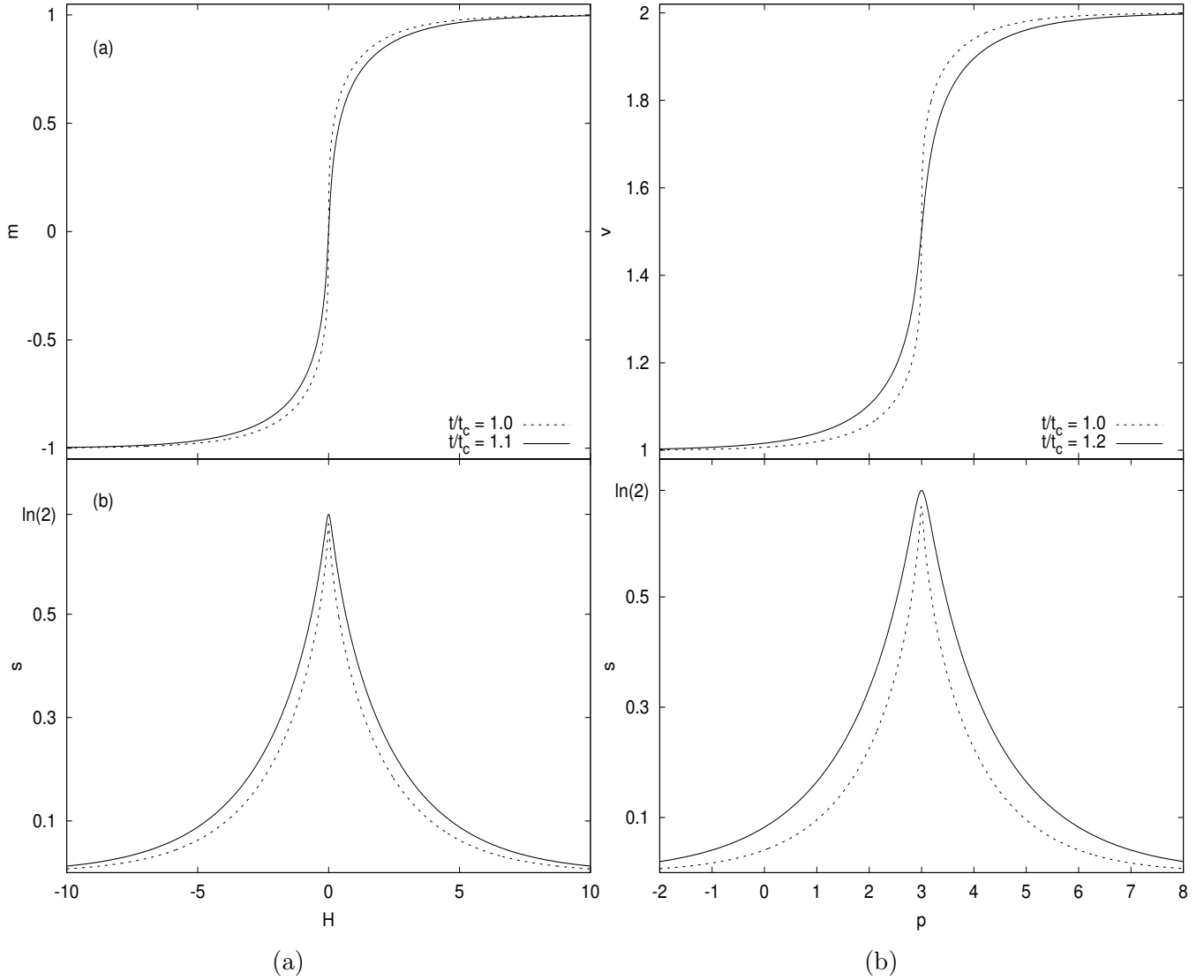


Figura 5.10: (a) Magnetização e entropia em função do campo magnético e (b) volume e entropia em função da pressão, para dois valores fixos de temperatura.

Os parâmetros termodinâmicos utilizados na construção de todos os gráficos desta seção foram escolhidos de forma que, $\omega_L = \omega_H = 1.0$, $v_L = 2v_H = 2.0$, $\epsilon_L = \epsilon_{LL} = 1.0$ e $\epsilon_H = \epsilon_{LH} = \epsilon_{HH} = \epsilon_{HL} = 0$. A inclusão do campo médio no modelo desloca o valor da transição crítica em um fator de $q\epsilon_{LL}/2(v_H - v_L)$. Novamente ressaltamos que, para valores de T cada vez mais próximos da temperatura do estado fundamental, a transição é cada vez mais descontínua, como é o caso das curvas pontilhadas ($T/T_c = 1.0$), um comportamento que é observado nos dois modelos.

Um resultado semelhante às figuras 4.4a e 4.4b é observado em 4.10b e 4.11b, em que as entropias para os dois modelos apresentam máximos em $k_B \ln 2$, coincidindo com os pontos em que $H = H_c$ e $p = p_c$. As entropias nos dois modelos se relacionam com o comportamento oscilatório do coeficiente de expansão térmica e da função de resposta análoga no sistema magnético representados

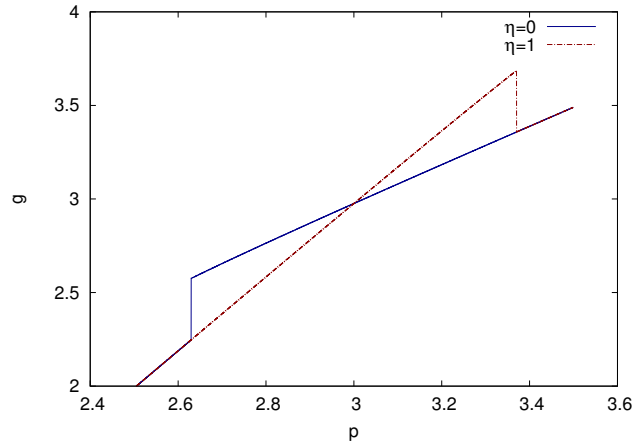


Figura 5.11: Curvas das energias livres de Gibbs em função da temperatura para os fluidos de alta e baixa densidade no estado fundamental. O ponto mínimo em que as curvas se encontram representa a pressão da transição de fase ($p_{cm} = 3.0$).

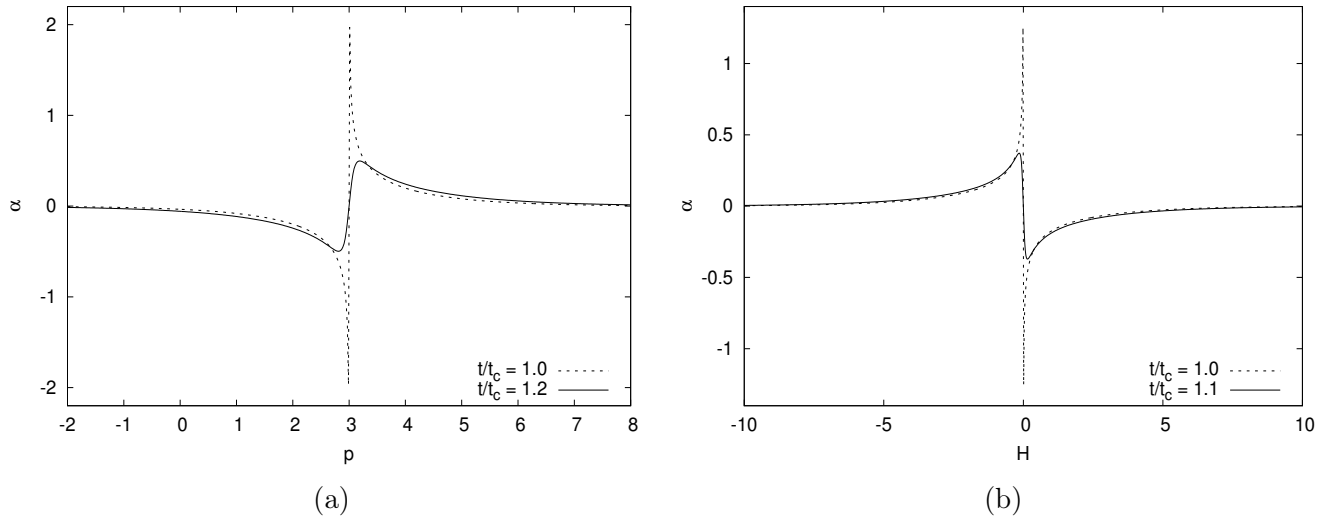


Figura 5.12: (a) Coeficiente de expansão térmica em função da pressão para valores fixos de temperatura para o caso do fluido compressível e (b) coeficiente de expansão térmica em função do campo magnético a temperaturas fixas para a aproximação de Bragg-Williams.

pelos gráficos 5.12a e 5.12b. As relações de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right) = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) \quad (5.56)$$

e

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right) = \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right), \quad (5.57)$$

são novamente utilizadas para a análise de s e α . A equação (5.56) indica que sempre que a entropia aumentar (diminuir), o coeficiente de expansão térmica é negativo (positivo), enquanto

um aumento (diminuição) na entropia no sistema magnético equivale a valores positivos (negativos) de α . Note que o sinal difere nos dois casos devido à equivalência $-(p - p_c) \leftrightarrow H$.

No caso do fluido com célula compressível podemos realizar uma investigação mais minuciosa do comportamento oscilatório do coeficiente de expansão térmica sob o ponto de vista das anomalias volumétricas, uma vez que tais características já foram identificadas no modelo simples de duas estruturas (seção 4.2). Partimos então de uma análise do volume em função da temperatura, ilustrado pela figura 5.13. Na curva da pressão de transição ($p_{cm} = 3.0$) há a representação da região de coexistência entre os dois líquidos.

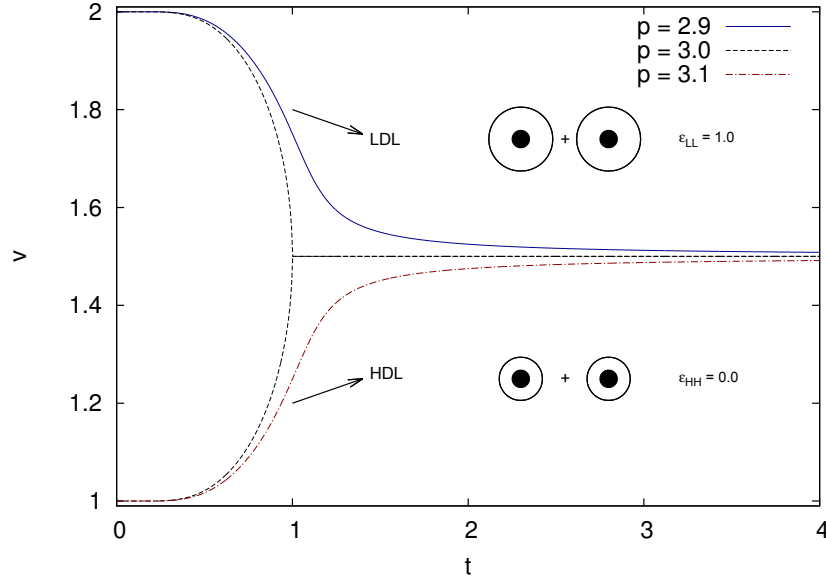


Figura 5.13: Volume em função da temperatura para valores fixos de pressão para o modelo do fluido com célula compressível.

A medida que a temperatura de transição é alcançada ($T_c = 1.0$), o parâmetro de ordem, aqui definido como $\Delta v = v_G - v_L$, se anula exatamente no volume crítico do modelo, dado por

$$v_c = \frac{v_L + v_H}{2}. \quad (5.58)$$

Na região $T > T_c$ não há mais distinção entre os dois fluidos e o sistema apresenta uma única fase. A curva de cor azul da figura 5.13 indica regiões de pressão menores que a pressão de transição e, faz referência ao líquido de baixa densidade (LDL) cujo volume diminui conforme o aumento da temperatura. A introdução de uma interação entre as moléculas do fluido também reproduz comportamentos anômalos típicos de água indicando que, a medida que a temperatura aumenta, a competição entre as duas estruturas dá origem a anomalia na densidade que, aqui é indicada por uma região em que a densidade aumenta com a temperatura. A natureza deste comportamento pode ser melhor investigada a partir de uma análise do coeficiente de expansão térmica, α . A figura 5.14 indica que a linha da anomalia da densidade corresponde a valores negativos de α , um resultado esperado, uma vez que $\partial v / \partial T < 0$.

Nas regiões em que $p > p_c$, o líquido de alta densidade exibe um comportamento considerado comum para a maior parte dos fluidos, no qual o sistema se expande com o aumento da temperatura.

Este comportamento pode ser verificado pela curva em vermelho da figura 5.14, que indica valores de α positivos. Observe também que α apresenta uma divergência no ponto crítico ($p_{cm} = 3.0$ e $T_c = 1.0$), um fato que pode indicar que, para este modelo, características anômalas típicas de água são resultado de uma transição entre líquidos de distintas estruturas. Note que acima da temperatura crítica, a linha $\alpha = 0$ coincide com a curva $v_c = 1.5$ (figura 5.13).

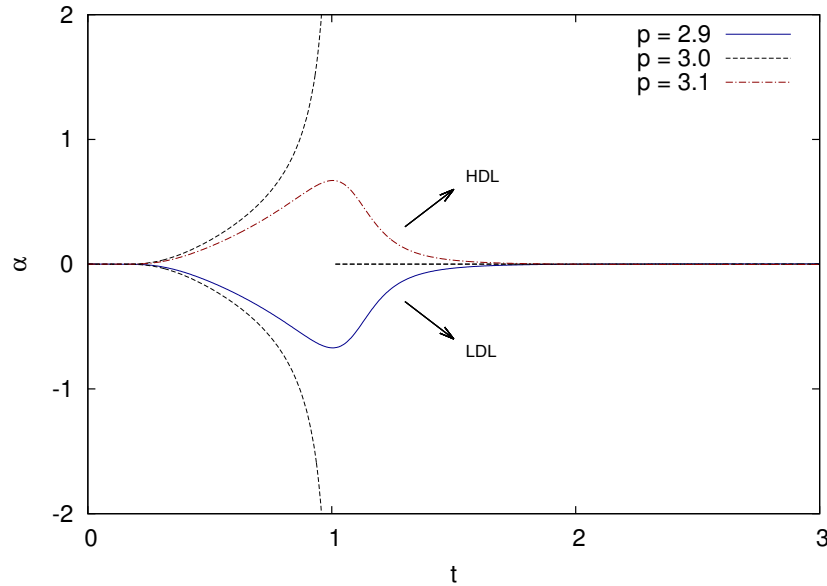


Figura 5.14: Coeficiente de expansão térmica em função da temperatura para o fluido compressível para valores fixos de pressão.

Resultados obtidos na seção 4.3 mostraram que anomalias características da água podem ser observadas em um modelo de spin-1/2. Neste contexto, investigamos se os mesmos comportamentos anômalos também são observados em uma versão do modelo que considera interações com células vizinhas.

A figura 5.15a apresenta o diagrama de fases da magnetização em função da temperatura quando o campo H permanece constante, para um sistema magnético investigado segundo a teoria de Bragg-Williams. A campo nulo a temperatura crítica T_c , indicada na figura, separa as regiões em que $m \neq 0$ e $m = 0$. A curva $H = 0$ mostra que em baixas temperaturas há um favorecimento do alinhamento paralelo dos spins, resultando em uma magnetização espontânea que é diferente de zero. Conforme ocorre o aumento da temperatura, a importância da interação entre os dipolos magnéticos é reduzida e os spins se orientam de forma aleatória, se aproximando de fase paramagnética. Quando a temperatura crítica é alcançada, o sistema apresenta uma rápida diminuição da magnetização até atingir o ponto $m = 0$ na temperatura de Curie (T_c).

Para valores de $H \neq 0$ a magnetização tende suavemente para zero a medida que $T \rightarrow \infty$. Vamos analisar melhor estes dois casos utilizando o coeficiente de expansão térmica magnético, definido em (4.32), ilustrado na figura 5.15b. Já mencionamos que, quando são aquecidos, materiais magnéticos perdem a sua imantação natural, sendo observado que a magnetização diminui continuamente até zero na temperatura de Curie específica para cada substância. A diminuição do parâmetro de ordem com o aumento da temperatura para o caso de sistemas magnéticos é um

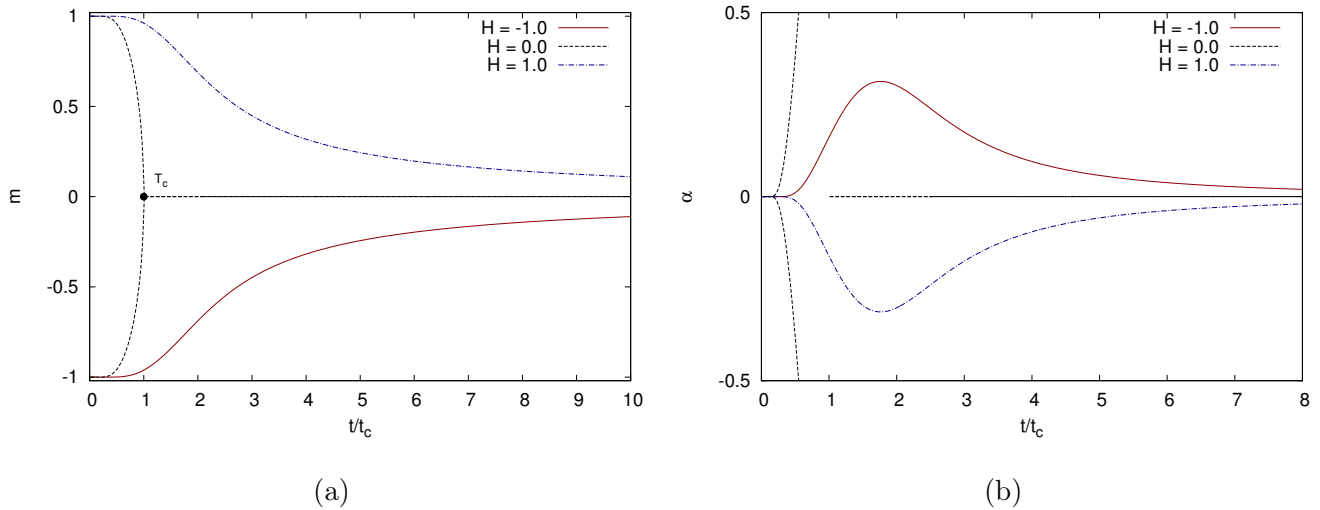


Figura 5.15: (a) Coeficiente de expansão térmica em função da pressão para valores fixos de temperatura para o caso do fluido compressível e (b) coeficiente de expansão térmica em função do campo magnético a temperaturas fixas para a aproximação de Bragg-Williams.

comportamento considerado comum na natureza, sendo observado pela curva pontilhada (azul) da figura 5.15a ($H > 0$).

Para o mesmo valor de H investigamos qual seria o comportamento do coeficiente de expansão térmica para este modelo. Obtivemos um resultado interessante, no qual a diminuição do parâmetro de ordem está diretamente ligada a valores negativos de α . Em nossas revisões bibliográficas foi possível perceber que um correspondente coeficiente de expansão térmica magnético não tem sido alvo de investigações teóricas e/ou experimentais³, embora ele possa ser definido de forma análoga ao coeficiente de expansão térmica para o caso de fluidos.

Note que quando os mesmos padrões de comportamento são obtidos para o parâmetro de ordem, Δv , em um caso como a água, tais resultados são considerados anômalos e são cercados por várias hipóteses que buscam encontrar a origem destes comportamentos.

Neste ponto deixamos claro que não é nossa intenção afirmar que, a anomalia na densidade da água na realidade é um comportamento que não apresenta características especiais, já que um padrão semelhante é considerado natural quando encontrado em um modelo magnético simples. Nosso objetivo é, de fato, encontrar mecanismos que fazem conexões entre transições de fase, fenômenos de entropia residual e coeficientes de expansão térmica negativos. A ideia é abrir caminho para que outros modelos, com um nível de complexidade maior, possam ser investigados sob esse ponto de vista, ampliando a percepção do leitor de que anomalias volumétricas também podem ser encontradas em sistemas diferentes da água.

Para regiões abaixo do ponto crítico, $H < H_c$, a magnetização aumenta com a temperatura, o que corresponde a valores positivos de α . Do mesmo modo que o coeficiente de expansão térmica do fluido compressível apresenta um comportamento divergente em $T \leq T_c$ na região da pressão crítica, o coeficiente α do modelo de Ising também diverge para valores de $H_c = 0$. A função é nula

³Nota do supervisor: Realizamos uma busca na literatura, mas acreditamos que um esforço maior deva ser realizado em projetos futuros, possivelmente, em um projeto de doutorado, dado as limitações de tempo de um projeto de mestrado.

para valores acima da temperatura crítica, uma vez que a magnetização é constante para valores acima de $T = 1^4$.

Obtivemos resultados muito semelhantes àqueles da seção 4.3 para os dois modelos em relação a entropia, calor específico, compressibilidade isotérmica e susceptibilidade magnética, de forma que escolhemos ilustrar apenas algumas situações. No caso da entropia, em regiões abaixo e acima dos pontos críticos, as curvas de s partem de zero e conforme a temperatura aumenta elas se aproximam de $s = k_B \ln 2$. Exatamente na pressão crítica, a função parte de zero até atingir um valor constante precisamente em valores acima da temperatura crítica $T/T_c = 1.0$, como mostra a figura 5.16a.

No caso do calor específico a pressões constantes, figura 5.16b, notamos que, nas regiões críticas e em temperaturas abaixo da temperatura de transição ($T/T_c < 1$) a função sofre um aumento contínuo e, ao atingir T_c , diminui bruscamente até o valor de zero. A compressibilidade isotérmica também apresenta um comportamento divergente no ponto crítico e, do mesmo modo, a susceptibilidade magnética apresenta um máximo apenas nas regiões críticas (figuras 5.17a e 5.17b).

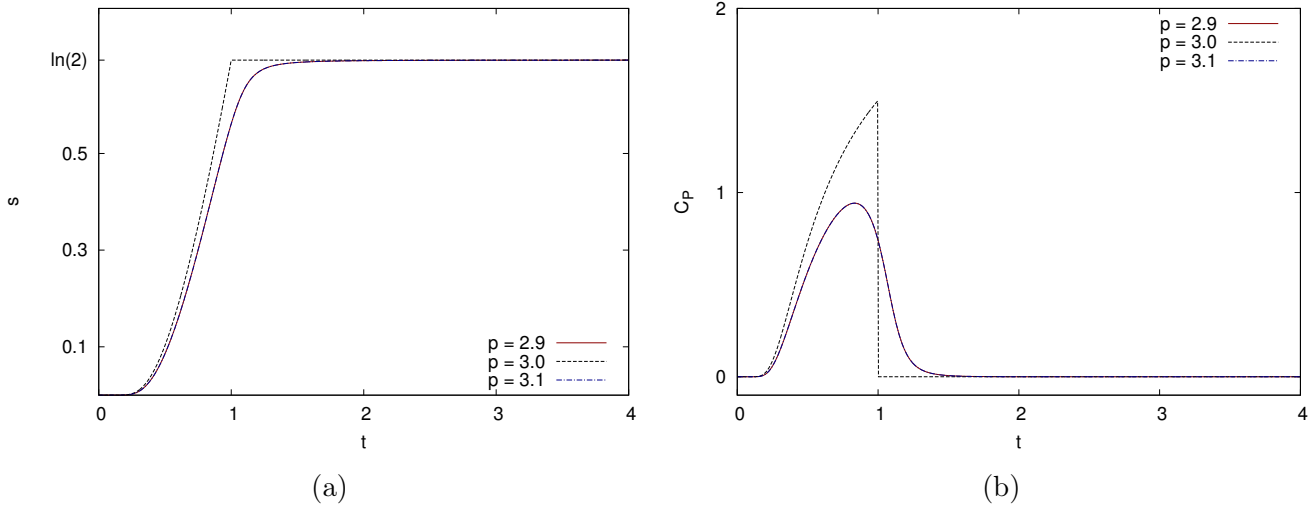
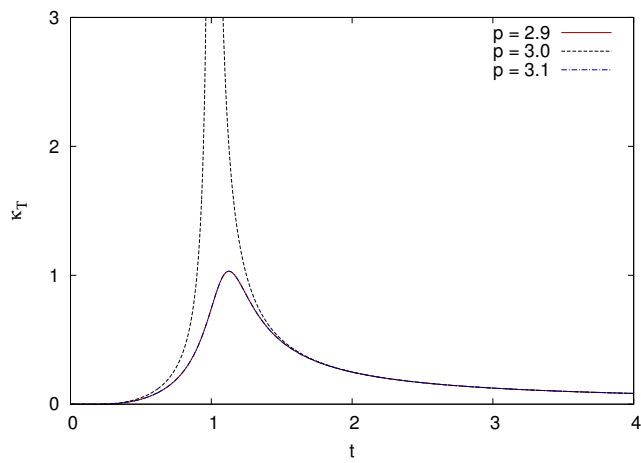


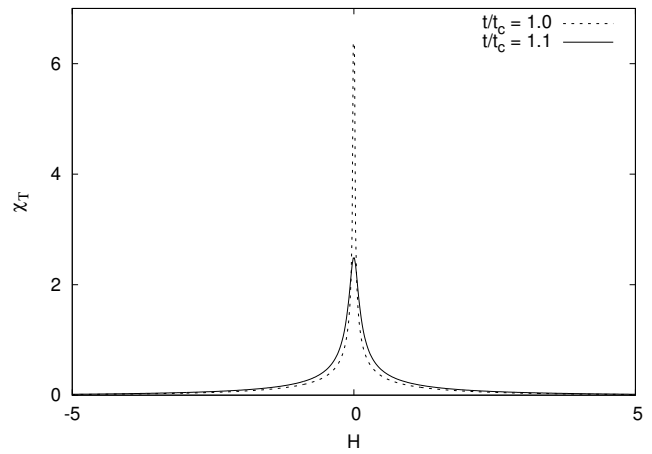
Figura 5.16: (a) Entropia em função da temperatura para valores fixos de pressão e (b) calor específico em função da temperatura a pressões fixas para o caso do fluido com célula compressível.

Por fim, destacamos que, considerando o fluido compressível interagente, estamos trabalhando em um modelo que acrescenta a degenerescência ao sistema, ou seja, a possibilidade de na mesma célula haver mais de um estado (ω) com a mesma energia. Através desta abordagem nosso modelo se torna idêntico ao fluido com célula compressível de Cerdeiriña e Stanley [63].

⁴De acordo com os valores dos parâmetros que escolhemos a temperatura crítica deste modelo é $T_c = 1$.



(a)



(b)

Figura 5.17: (a) Compressibilidade isotérmica em função da temperatura e (b) susceptibilidade magnética em função do campo magnético para dois valores fixos de temperaturas.

Capítulo 6

Conclusões

Nesta dissertação, fizemos um mapeamento do modelo do fluido com célula compressível no modelo de dois estados que descreve o paramagneto ideal de spin-1/2. Identificamos que as anomalias volumétricas apresentadas pelo fluido estão localizadas em uma região próxima à transição entre os líquidos de baixa (LDL) e alta densidade (HDL) e que o mecanismo que dá origem aos comportamentos anômalos é a competição, em baixas temperaturas, de duas estruturas líquidas distintas. Mostramos que mesmo os modelos estatísticos não-interagentes mais simples conseguem reproduzir propriedades termodinâmicas típicas da água. Além disso, também mostramos que há uma conexão entre a anomalia na densidade e a entropia residual a temperatura nula, compatível com uma distribuição de dois estados. Estes resultados estão diretamente conectados a um comportamento oscilatório do coeficiente de expansão térmica que, neste trabalho, é a função de resposta que dedicamos mais atenção. Propomos uma nova definição para o coeficiente de expansão térmica α , generalizando o conceito de expansão térmica e também a concepção de anomalia volumétrica que, no caso da água, corresponde a diminuição do volume com o aumento da temperatura de 0°C a 4°C, mas que, potencialmente podem ser aplicados a outros sistemas e fenômenos como exemplificado nesta dissertação para o modelo de Ising.

Foi demonstrado que a diminuição do parâmetro de ordem com a temperatura, ou seja, a diminuição do volume no caso da água, não é um comportamento exclusivo de fluidos, podendo ser encontrado também em sistemas magnéticos. Nosso trabalho levanta a discussão sobre a distinção entre as interpretações deste comportamento em cada um dos modelos. Quando observado em um sistema fluido há uma rápida associação com o conceito de “anomalia”, cuja origem tem sido alvo de inúmeras investigações, enquanto que em sistemas magnéticos este é um comportamento considerado normal.

A região anômala na densidade em fluidos está vinculada à um coeficiente de expansão térmica com valores negativos. Neste trabalho observamos um coeficiente de expansão térmica magnético negativo nas regiões em que o parâmetro de ordem (magnetização) diminui com a temperatura. Verificamos que o comportamento dos parâmetros de ordem e dos coeficientes de expansão térmica, para os dois modelos, são idênticos em regiões próximas aos pontos de transição.

Os dois modelos estatísticos descritos inicialmente na dissertação também foram investigados em uma abordagem de campo médio (Bragg-Williams), na qual consideramos que os spins do modelo de Ising e as moléculas do fluido com célula compressível poderiam interagir com seus primeiros vizinhos. Comparamos a transição paramagneto-ferromagneto e a transição líquido-líquido, onde as fases de baixa e alta densidade do fluido correspondem às fases paramagnética e

ferromagnética.

Neste contexto investigamos se, com a introdução do campo médio, os modelos ainda poderiam reproduzir propriedades típicas da água. No caso do fluido compressível, tomando os limites $T \rightarrow T_c$ e $P \rightarrow P_c$, observamos que funções de resposta como o coeficiente de expansão térmica e a compressibilidade isotérmica apresentaram comportamentos divergentes típicos de uma transição crítica clássica. Neste modelo o ponto crítico corresponde ao fim de uma linha de coexistência entre os líquidos de baixa e alta densidade.

Nossos resultados mostraram que modelos estatísticos de duas estruturas, desde o fluido não-interagente mais simples até uma aproximação de campo médio, apresentam comportamentos conhecidos como anomalias volumétricas, sendo eficazes para nos auxiliar na compreensão do cenário do segundo ponto crítico para as anomalias da água. Mesmo utilizando uma descrição de dois estados correspondente ao paramagneto ideal de spin-1/2 encontramos um comportamento típico da água, ou seja, uma região em que o coeficiente de expansão térmica é negativo.

Embora os modelos apresentados nesta dissertação envolvam formulações e cálculos relativamente simples, eles podem ser considerados um primeiro passo para conectar transições de fase, fenômenos críticos e anomalias na entropia e no volume. Esperamos que estes estudos nos auxiliem a compreender que comportamentos típicos da água também podem ser observados em outros sistemas físicos.

Referências Bibliográficas

- [1] Márcia Barbosa. Aprendendo com as esquisitices da água. *e-Boletim da Física*, 4(6), 11 2016.
- [2] Pablo G. Debenedetti. *Metastable liquids: concepts and principles*. Princeton University Press, 1996.
- [3] Pablo G. Debenedetti and H. Eugene Stanley. Supercooled and Glassy Water. *Physics Today*, 56(6):40–46, 6 2003.
- [4] Osamu Mishima and H. Eugene Stanley. The relationship between liquid, supercooled and glassy water. *Nature*, 396(6709):329–335, 11 1998.
- [5] Peter H. Poole, Francesco Sciortino, Ulrich Essmann, and H. Eugene Stanley. Phase behaviour of metastable water. *Nature*, 360(6402):324–328, 11 1992.
- [6] Martin Chaplin. Water structure and science: Contents.
- [7] H. Eugene Stanley. *Introduction to phase transitions and critical phenomena*. Oxford University Press, 1987.
- [8] Herbert B. Callen. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. Wiley, 1985.
- [9] S. R. Salinas. *Introdução a física estatística*. EDUSP, 1999.
- [10] Daniel V. Schroeder. *An introduction to thermal physics*. Addison Wesley, 2000.
- [11] L. Beck, G. Ernst, and J. Gürtner. Isochoric heat capacity of carbon dioxide and sulfur hexafluoride in the critical region. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 34(3):277–292, 3 2002.
- [12] Mario José de Oliveira. *Termodinâmica*. Editora Livraria da Física, 2005.
- [13] Arnold. Hanslmeier. *Water in the universe*. Springer, New York, 2011.
- [14] C.S. Cockell, T. Bush, C. Bryce, S. Direito, M. Fox-Powell, J.P. Harrison, H. Lammer, H. Landenmark, J. Martin-Torres, N. Nicholson, L. Noack, J. O’Malley-James, S.J. Payler, A. Rushby, T. Samuels, P. Schwendner, J. Wadsworth, and M.P. Zorzano. Habitability: A Review. *Astrobiology*, 16(1):89–117, 1 2016.
- [15] Emiliano Brini, Christopher J. Fennell, Marivi Fernandez-Serra, Barbara Hribar-Lee, Miha Lukšič, and Ken A. Dill. How Water’s Properties Are Encoded in Its Molecular Structure and Energies. *Chemical Reviews*, 117(19):12385–12414, 10 2017.

- [16] José Rafael Bordin, Alexandre Diehl, and Marcia C. Barbosa. Relation Between Flow Enhancement Factor and Structure for Core-Softened Fluids Inside Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(23):7047–7056, 6 2013.
- [17] Pablo G Debenedetti. Supercooled and glassy water. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(45):R1669–R1726, 11 2003.
- [18] Pablo G. Debenedetti. One substance, two liquids? *Nature*, 392(6672):127–128, 3 1998.
- [19] C A Angell. Supercooled Water. *Annual Review of Physical Chemistry*, 34(1):593–630, 10 1983.
- [20] H. Sato, K. Watanabe, J. M. H. Levelt Sengers, J. S. Gallagher, P. G. Hill, J. Straub, and W. Wagner. Sixteen Thousand Evaluated Experimental Thermodynamic Property Data for Water and Steam. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20(5):1023–1044, 9 1991.
- [21] Nara Cristina Guisoni. *Polimorfismo líquido e efeito hidrofóbico através de modelos simplificados*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, São Paulo, 12 2002.
- [22] Marco Aurélio A. Barbosa, Evy Salcedo, and Marcia C. Barbosa. Multiple liquid-liquid critical points and density anomaly in core-softened potentials. *Physical Review E*, 87(3):032303, 3 2013.
- [23] Peter Brügge and Erwin Mayer. Complete vitrification in pure liquid water and dilute aqueous solutions. *Nature*, 288(5791):569–571, 12 1980.
- [24] O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley. An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure. *Nature*, 314(6006):76–78, 3 1985.
- [25] Osamu Mishima and H. Eugene Stanley. Decompression-induced melting of ice IV and the liquid-liquid transition in water. *Nature*, 392(6672):164–168, 3 1998.
- [26] R. Scott Smith and Bruce D. Kay. The existence of supercooled liquid water at 150?K. *Nature*, 398(6730):788–791, 4 1999.
- [27] Osamu Mishima. Volume of supercooled water under pressure and the liquid-liquid critical point. *The Journal of Chemical Physics*, 133(14):144503, 10 2010.
- [28] R. J. Speedy and C. A. Angell. Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at 45°C. *The Journal of Chemical Physics*, 65(3):851–858, 8 1976.
- [29] D. E. Hare and C. M. Sorensen. The density of supercooled water. II. Bulk samples cooled to the homogeneous nucleation limit. *The Journal of Chemical Physics*, 87(8):4840–4845, 10 1987.
- [30] H. Kanno and C. A. Angell. Water: Anomalous compressibilities to 1.9 kbar and correlation with supercooling limits. *The Journal of Chemical Physics*, 70(9):4008–4016, 5 1979.

- [31] F Mallamace, C Corsaro, M Broccio, C Branca, N González-Segredo, J Spooren, S-H Chen, and H E Stanley. NMR evidence of a sharp change in a measure of local order in deeply supercooled confined water. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(35):12725–9, 9 2008.
- [32] Eduardo Osório Rizzatti, Márcio Sampaio Gomes Filho, Mariana Malard, and Marco Aurélio A. Barbosa. Waterlike anomalies in the Bose–Hubbard model. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 518:323–330, 3 2019.
- [33] Robin J. Speedy. Stability-limit conjecture. An interpretation of the properties of water. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(6):982–991, 3 1982.
- [34] Philip H Handle, Thomas Loerting, and Francesco Sciortino. Supercooled and glassy water: Metastable liquid(s), amorphous solid(s), and a no-man’s land. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114(51):13336–13344, 12 2017.
- [35] Srikanth Sastry, Pablo G. Debenedetti, Francesco Sciortino, and H. E. Stanley. Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water. *Physical Review E*, 53(6):6144–6154, 6 1996.
- [36] Luis Paulo N. Rebelo, Pablo G. Debenedetti, and Srikanth Sastry. Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water. II. Thermal and volumetric behavior. *The Journal of Chemical Physics*, 109(2):626–633, 7 1998.
- [37] M. Gitterman and V. (Vivian) Halpern. *Phase transitions: a brief account with modern applications*. World Scientific Pub, 2004.
- [38] José Maria Filardo Bassalo. *Eletrodinâmica Clássica*. Livraria da Física, São Paulo, 1a. edição edition, 2007.
- [39] Mounji G. Bawendi Robert J. Silbey, Robert A. Alberty. *Physical Chemistry Wiley*. John Wiley & Sons, 4a edição edition, 2004.
- [40] C A Angell and J C Tucker. Anomalous heat capacities of supercooled water and heavy water. *Science (New York, N.Y.)*, 181(4097):342–4, 7 1973.
- [41] Li Liu, Sow-Hsin Chen, Antonio Faraone, Chun-Wan Yen, and Chung-Yuan Mou. Pressure Dependence of Fragile-to-Strong Transition and a Possible Second Critical Point in Supercooled Confined Water. *Physical Review Letters*, 95(11):117802, 9 2005.
- [42] William D. Callister and David G. Rethwisch. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. LTC, Rio de Janeiro, 8 ed edition, 2013.
- [43] Gilbert. Castellan, Cristina Maria Pereira dos Santos, and Roberto de Barros Faria. *Fundamentos de fisico-química*. Livros Tecnicos e Cientificos, 2007.
- [44] P. W. Atkins and Loretta. Jones. *Principios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Bookman, 2012.

- [45] John Russo, Kenji Akahane, and Hajime Tanaka. Water-like anomalies as a function of tetrahedrality. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115(15):E3333–E3341, 4 2018.
- [46] C. Austen Angell. Two-state thermodynamics and transport properties for water from “bond lattice” model. *The Journal of Physical Chemistry*, 75(24):3698–3705, 11 1971.
- [47] Norbert Muller. Search for a realistic view of hydrophobic effects. *Accounts of Chemical Research*, 23(1):23–28, 1 1990.
- [48] B. Lee and Giuseppe Graziano. A Two-State Model of Hydrophobic Hydration That Produces Compensating Enthalpy and Entropy Changes. 1996.
- [49] Giuseppe Graziano. Hydration thermodynamics of aliphatic alcohols. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(15):3567–3576, 1 1999.
- [50] Mary Vedamuthu, Surjit Singh, and G Wilse Robinson. Accurate Mixture-Model Densities for D2O. Technical report, Texas Tech University, 1994.
- [51] Mary Vedamuthu, Surjit Singh, and G. Wilse Robinson. Properties of Liquid Water. 4. The Isothermal Compressibility Minimum near 50 .degree.C. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(22):9263–9267, 6 1995.
- [52] M. Vedamuthu, S. Singh, and G. W. Robinson. Simple Relationship between the Properties of Isotopic Water. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(9):3825–3827, 1 1996.
- [53] Paolo De Los Rios and Guido Caldarelli. Putting proteins back into water. *Physical Review E*, 62(6):8449–8452, 12 2000.
- [54] John W Biddle, Rakesh S Singh, Evan M Sparano, Francesco Ricci, Miguel A González, Chantal Valeriani, José L F Abascal, Pablo G Debenedetti, Mikhail A Anisimov, and Frédéric Caupin. Two-structure thermodynamics for the TIP4P/2005 model of water covering supercooled and deeply stretched regions. *The Journal of Chemical Physics*, 146:34502, 2017.
- [55] Michal Duška, Jan Hrubý, Frédéric Caupin, and Mikhail A Anisimov. Communication: Two-structure thermodynamics unifying all scenarios for water anomalies. Technical report, 2017.
- [56] V. Holten and M. A. Anisimov. Entropy-driven liquid–liquid separation in supercooled water. *Scientific Reports*, 2(1):713, 12 2012.
- [57] V. Holten, J. Kalová, M. A. Anisimov, and J. V. Sengers. Thermodynamics of Liquid–Liquid Criticality in Supercooled Water in a Mean-Field Approximation. *International Journal of Thermophysics*, 33(5):758–773, 5 2012.
- [58] Mikhail A. Anisimov, Michal Duška, Frédéric Caupin, Lauren E. Amrhein, Amanda Rosenbaum, and Richard J. Sadus. Thermodynamics of Fluid Polyamorphism. *Physical Review*, 8(1):011004, 1 2018.

- [59] Walter Greiner, Ludwig. Neise, and Horst. Stocker. *Thermodynamics and statistical mechanics*. Springer-Verlag, 1995.
- [60] Claudio A. Cerdeiriña, Gerassimos Orkoulas, and Michael E. Fisher. Soluble Model Fluids with Complete Scaling and Yang-Yang Features. *Physical Review Letters*, 116(4):040601, 1 2016.
- [61] W. L. Bragg and E. J. Williams. The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 145(855):699–730, 7 1934.
- [62] Wallas Santos Nascimento and Wallas Santos. *Sobre algumas características da entropia de Shannon para sistemas atômicos confinados*. PhD thesis, 6 2013.
- [63] Claudio A. Cerdeiriña and H. Eugene Stanley. Ising-like Models with Energy-Volume Coupling. *Physical Review Letters*, 120(12):120603, 3 2018.