Transições de Fase e Fenômenos Críticos

Aula 1

Mário José de Oliveira

Escola de Verão

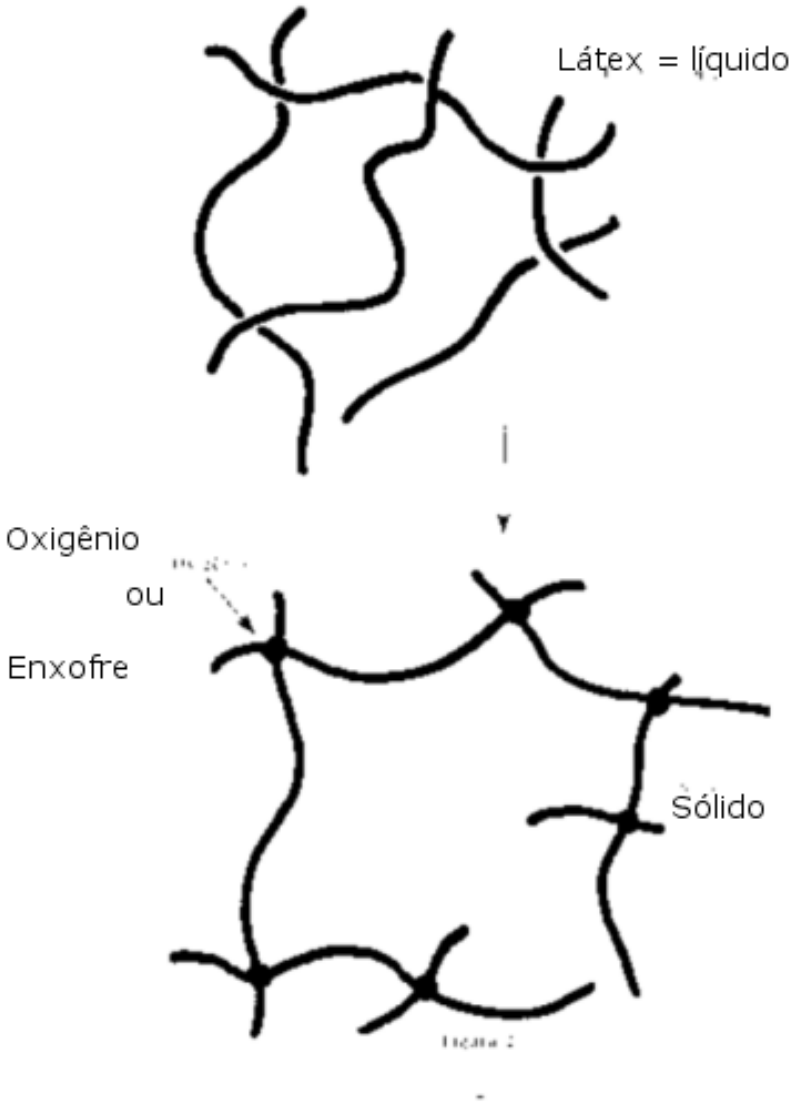
Física da Matéria Mole

13 a 24/02/2006

Instituto de Física

Universidade de São Paulo

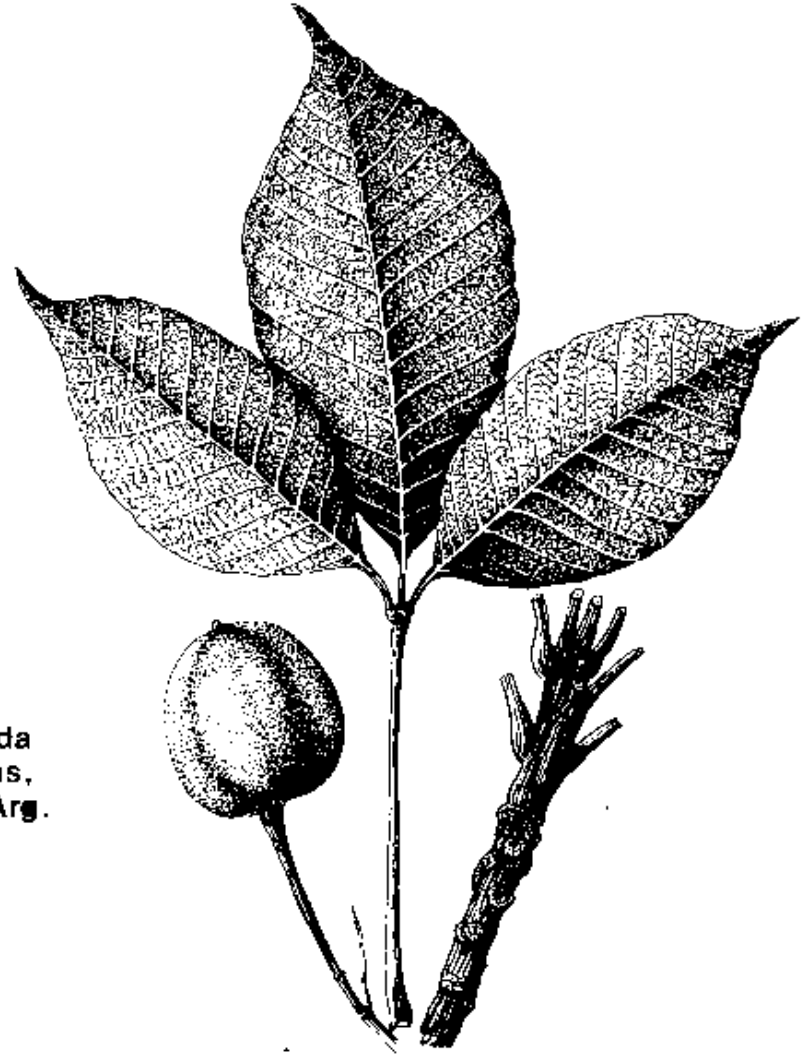
Borracha



de Gennes

vulcanização (Goodyear, 1839)

Hevea brasiliensis



SERINGUEIRA: árvore da família das Euforbiáceas, Hevea brasiliensis **M. Arg.**

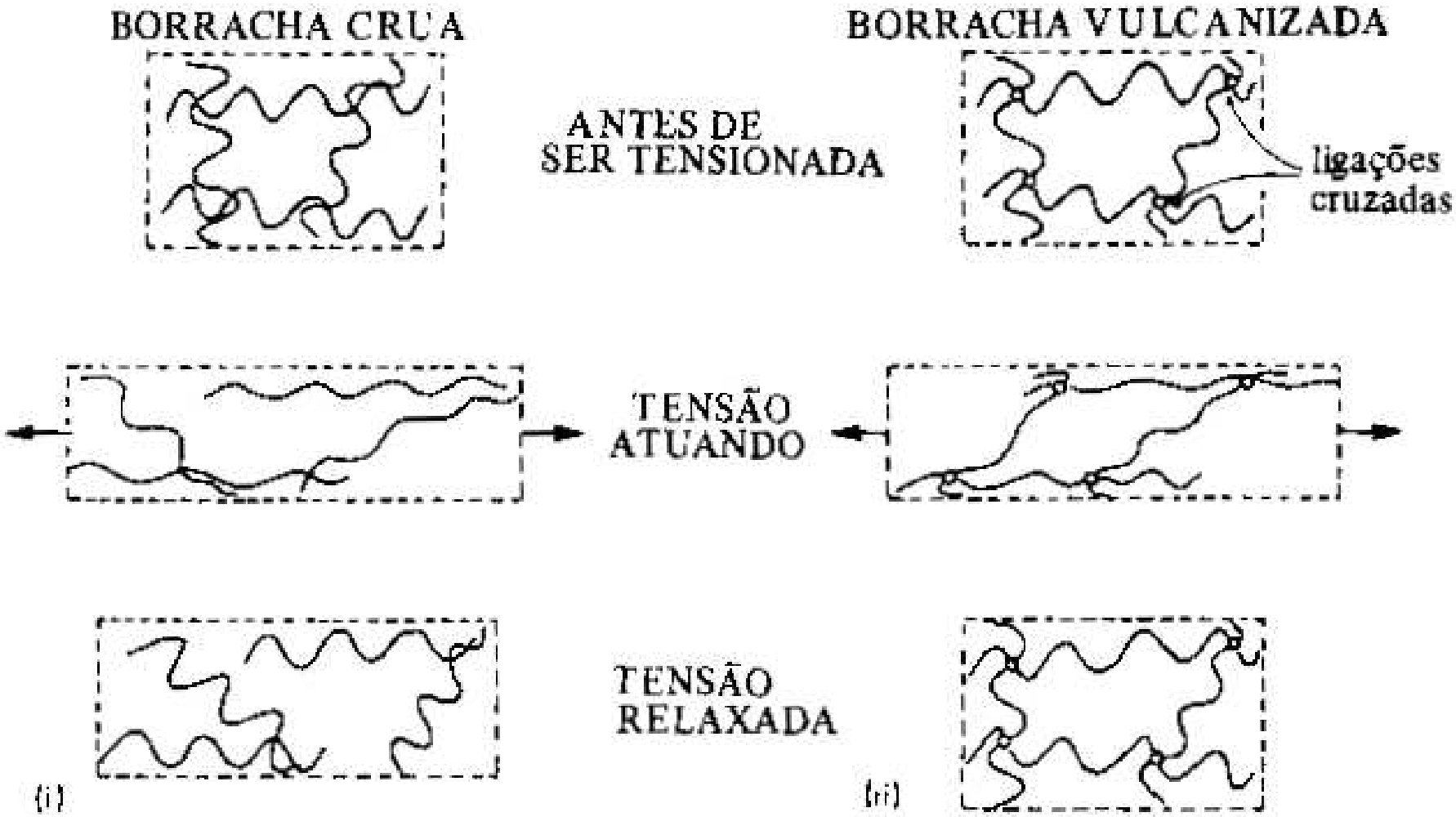
Irmão José Gregório, Contribuição Indígena ao Brasil.

Seringueiro

SERINGUEIRO:
IBGE-CNG,
Tipos e Aspetos
do Brasil -
Rio, 1963.
Desenho de
Percy Lau .

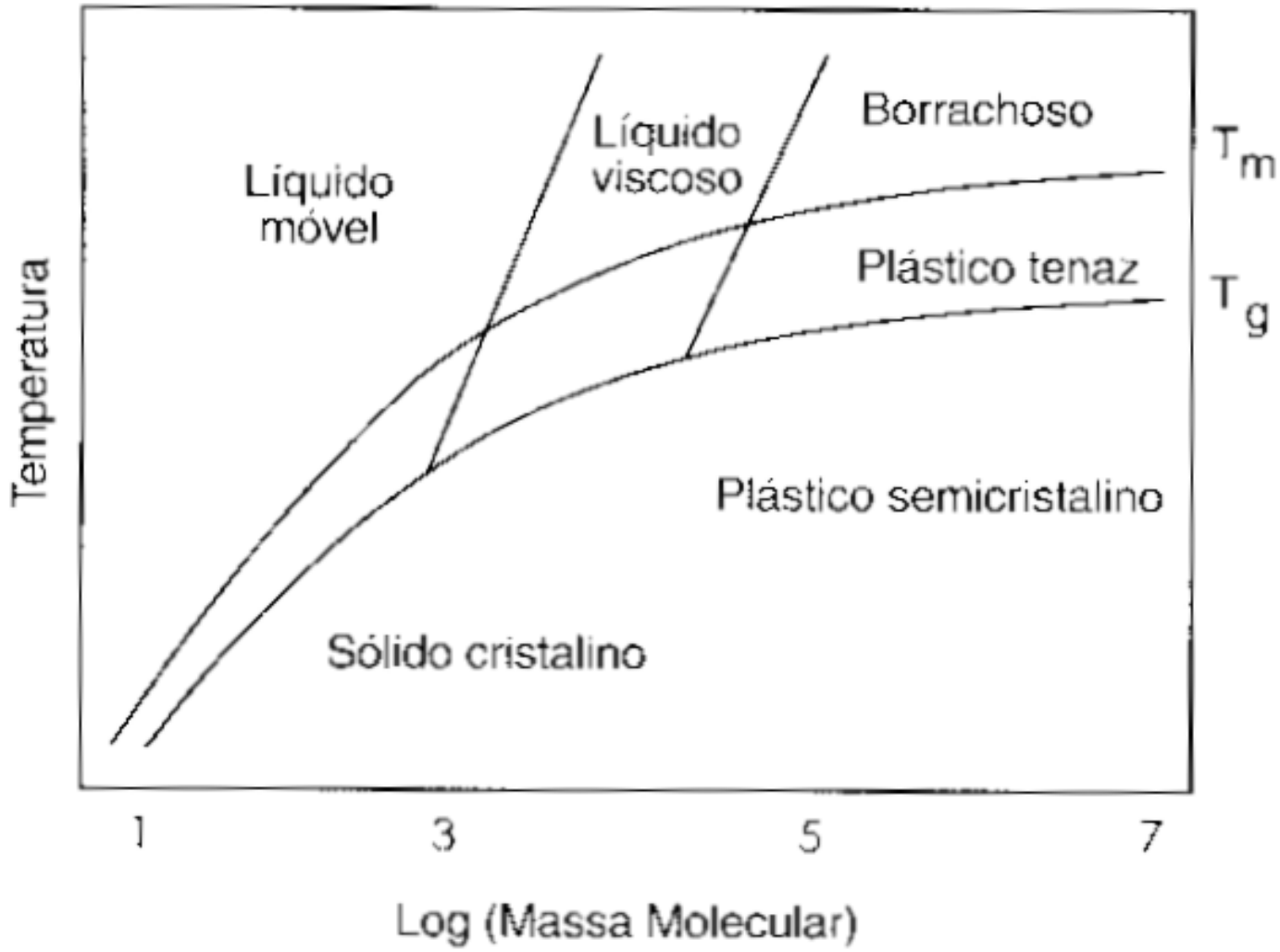
Irmão José Gregório, Contribuição Indígena ao Brasil.

Borracha



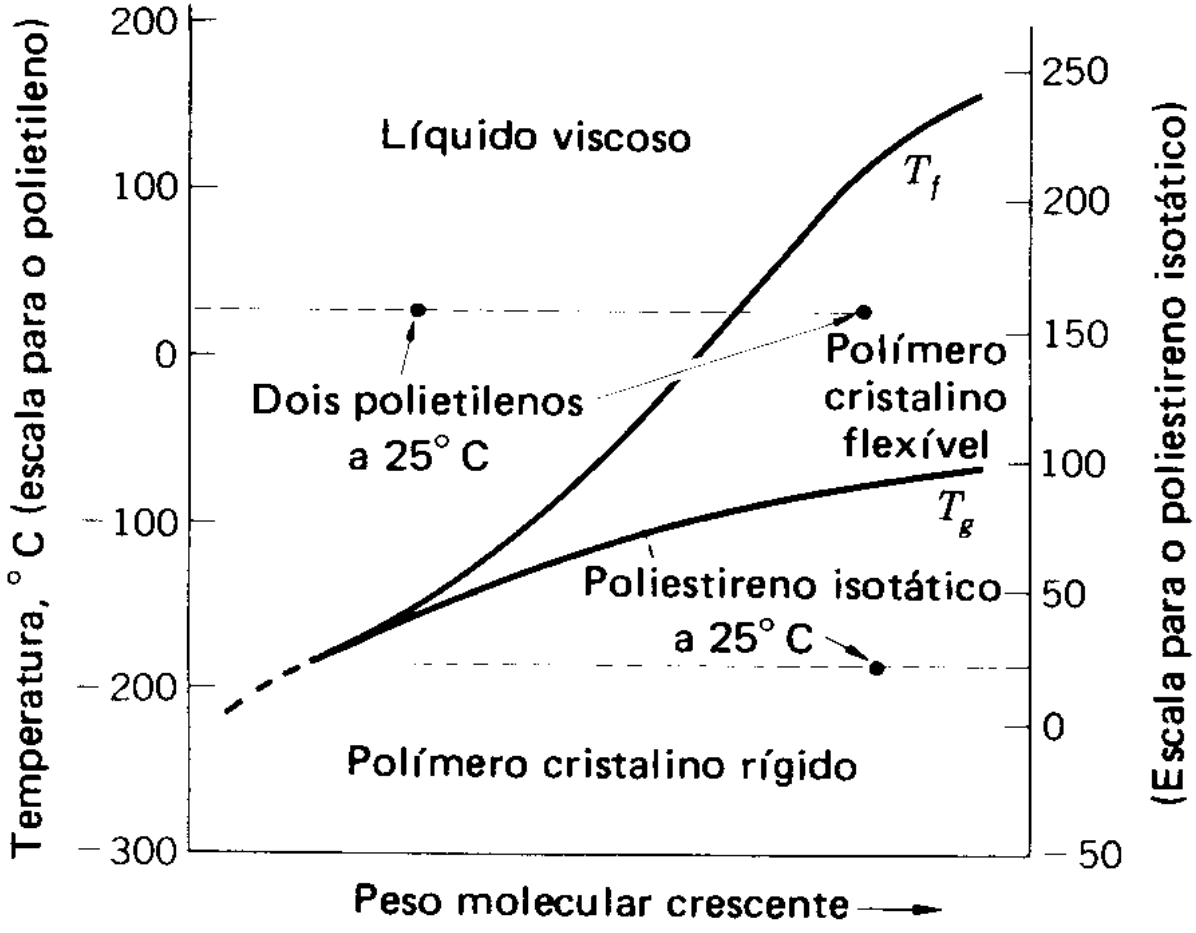
R. A. Higgins, Propriedades e Estruturas dos Materiais em Engenharia, 1982.

Polímeros



S. V. Canevarolo Jr., Ciência dos Polímeros, 2004.

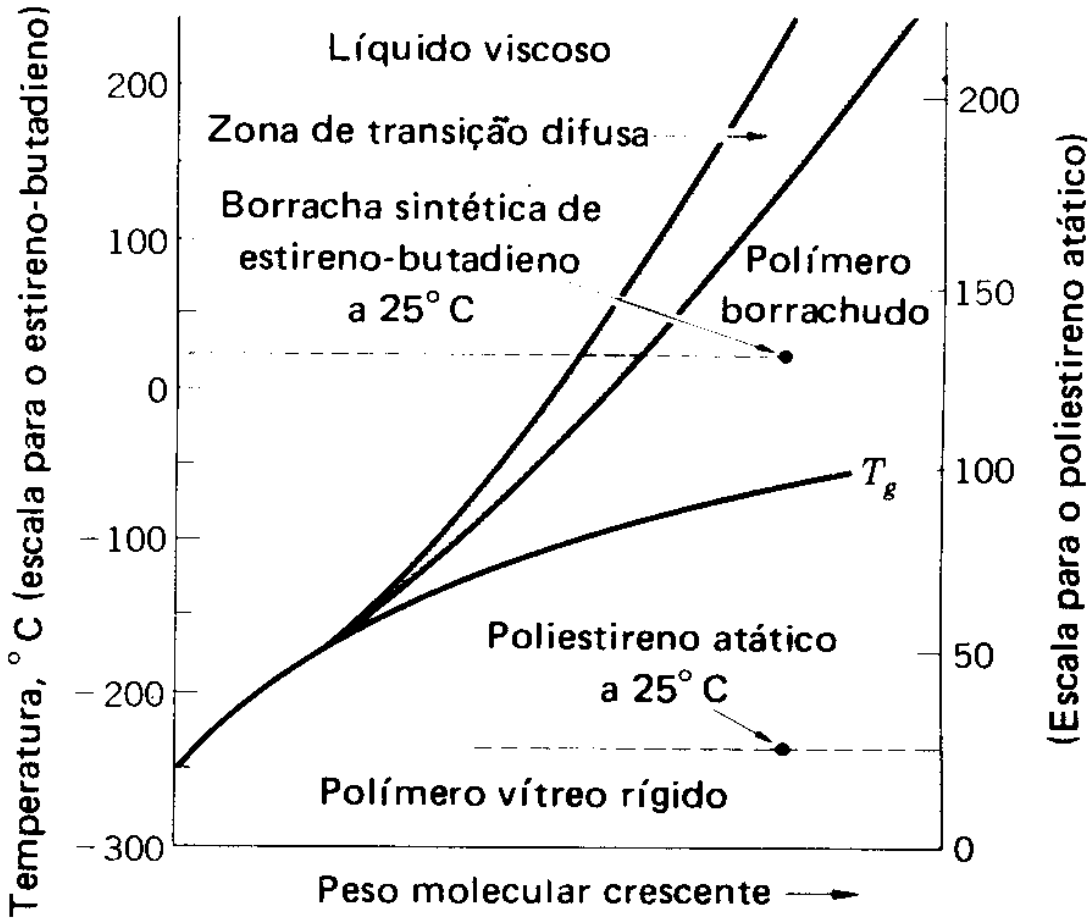
Polímeros



(*a*) Comportamento de polímeros que se cristalizam facilmente.

A. G. Guy, Ciência dos Materiais, 1980.

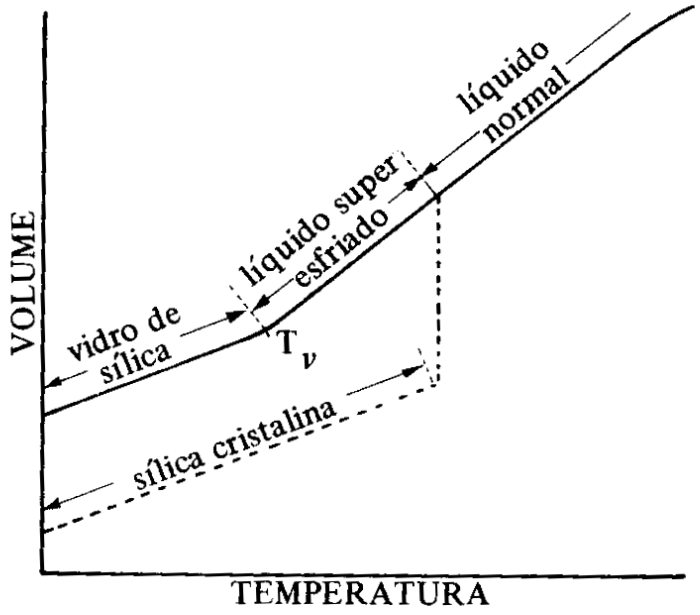
Polímeros



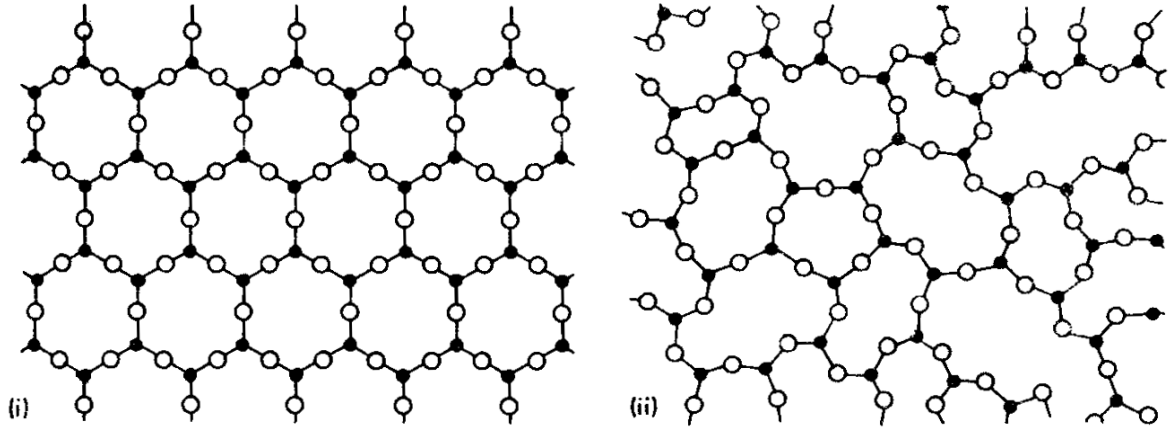
(*b*) Comportamento dos polímeros que se mantêm como um líquido superresfriado até T_g.

A. G. Guy, Ciência dos Materiais, 1980.

Vidro



sílica cristalina



vidro de sílica

R. A. Higgins, Propriedades e Estruturas dos Materiais em Engenharia, 1982.

Matéria condensada

- Metais e ligas metálicas, semicondutores, supercondutores, materiais magnéticos, dielétricos.
- Substâncias moleculares compostas por moléculas com pequeno número de átomos.
- Matéria mole: cristais líquidos, surfactantes, colóides, emulsões, polímeros, materiais plásticos, borracha, meios granulares.
- Sistemas biológicos: membranas, enovelamento de proteínas, neurofísica, dinâmica de populações.
- Materiais antigos: fibras, cerâmica, bronze, ferro, vidro, cimento, betume; modernos: metais, ligas metálicas, borrachas, plásticos, fibras sintéticas, materiais ferromagnéticos, ferroelétricos, supercondutores, semicondutores, cristais líquidos, detergentes.
- Fases termodinâmicas e processos: sólido, líquido, gás, mesofases, sol, gel, molhamento, envelhecimento, estado vítreo.

Resumo

- Idéias fundamentais
- Coexistência de fases
- Ponto crítico e opalescência crítica.
- Teoria de van der Waals
- Expoentes críticos
- Quebra espontânea de simetria
- Misturas binárias e regra das fases de Gibbs
- Pontos multicríticos
- Transição ordem-desordem em ligas e teoria de Landau
- Ferromagnetismo, teoria de Weiss
- Antiferromagnetismo
- Dielétricos e ferroeletricidade
- Cristais líquidos

Transição e coexistência de fase

transição	sistemas
líquido - vapor	H_2O
sólido - líquido	H_2O
sólido - gás	CO_2
líquido - líquido	água-fenol
sólido - sólido	grafita - diamante
ferromagnetismo	Fe, Ni, Co
ferrimagnetismo	Fe_3O_4
antiferromagnetismo	CoO, NiO
ordem - desordem	liga ZnCu
ferroeletricidade	$BaTiO_3$
supercondutividade	Hg, Nb_3Sn
superfluidez	He4
mesofases	cristais líquidos
polimerização	enxofre, polímeros
sol - gel	gelatina, borracha

Idéias fundamentais

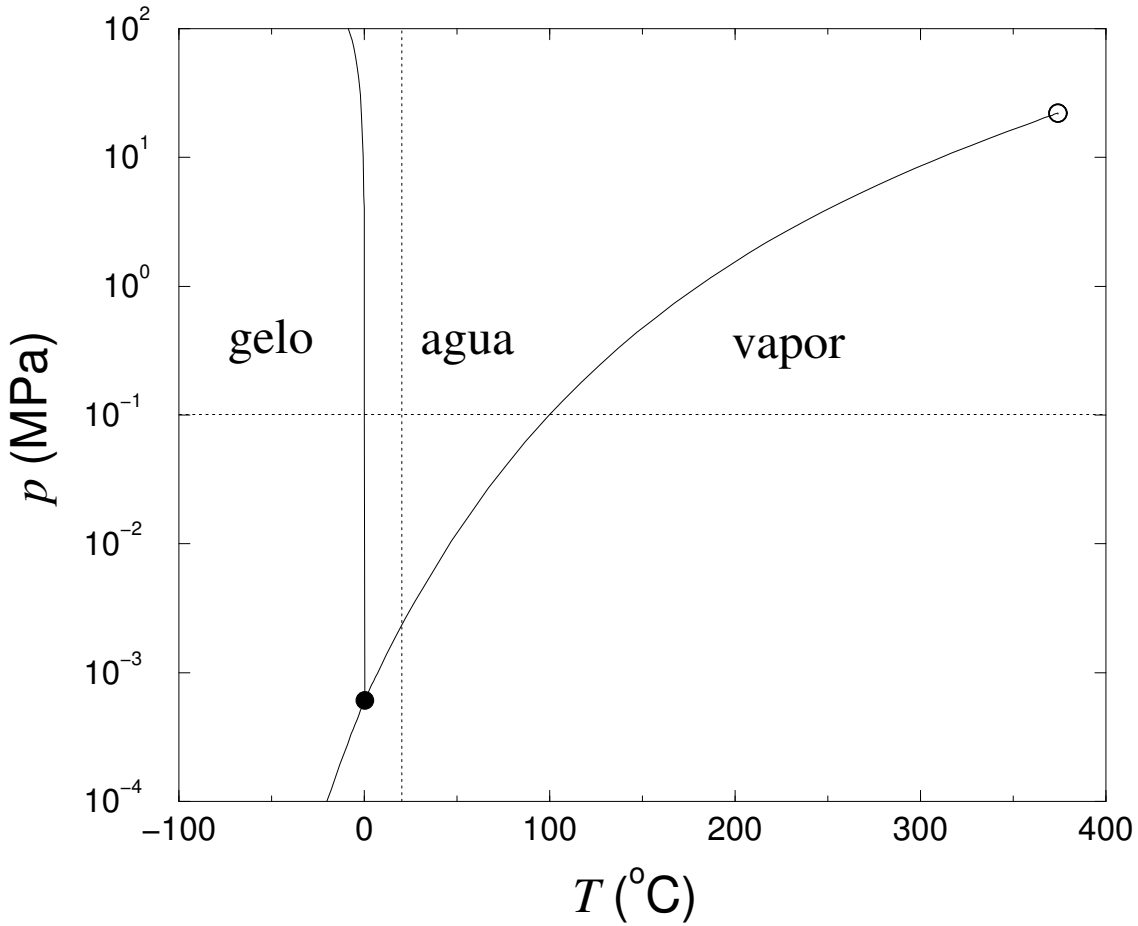
- Segunda lei da termodinâmica implica a propriedade de convexidade dos potenciais termodinâmicos.
- Transição descontínua (primeira ordem). Coexistência de fases, parâmetro de ordem exibe um salto. Exemplos: líquido - vapor, sólido - líquido, cristal líquido nemático - fase isotrópica.
- Transição contínua (segunda ordem). Parâmetro de ordem se anula contínuamente. Estado crítico. Exemplos: líquido - vapor, ferromagnetismo, ordem - desordem.
- Regra das fases de Gibbs.
- Quebra espontânea de simetria.
- Teoria de escala.
- Criticalidade, comprimento de correlação.

Coexistência de fases

Temperatura e calor

- Joseph Black, em 1760, foi um dos primeiros a esclarecer a distinção entre calor e temperatura ao introduzir a idéia de capacidade térmica e de calor latente.
- Mostrou que a temperatura da água em coexistência com o gelo permanece invariante. Mostrou também que a invariância de temperatura ocorre com a água em ebulição.
- A invariância da temperatura numa transição de fase é um fenômeno que ocorre com as substâncias puras. Essa propriedade foi utilizada como critério para a caracterização uma substância pura.

Diagrama de fase da água



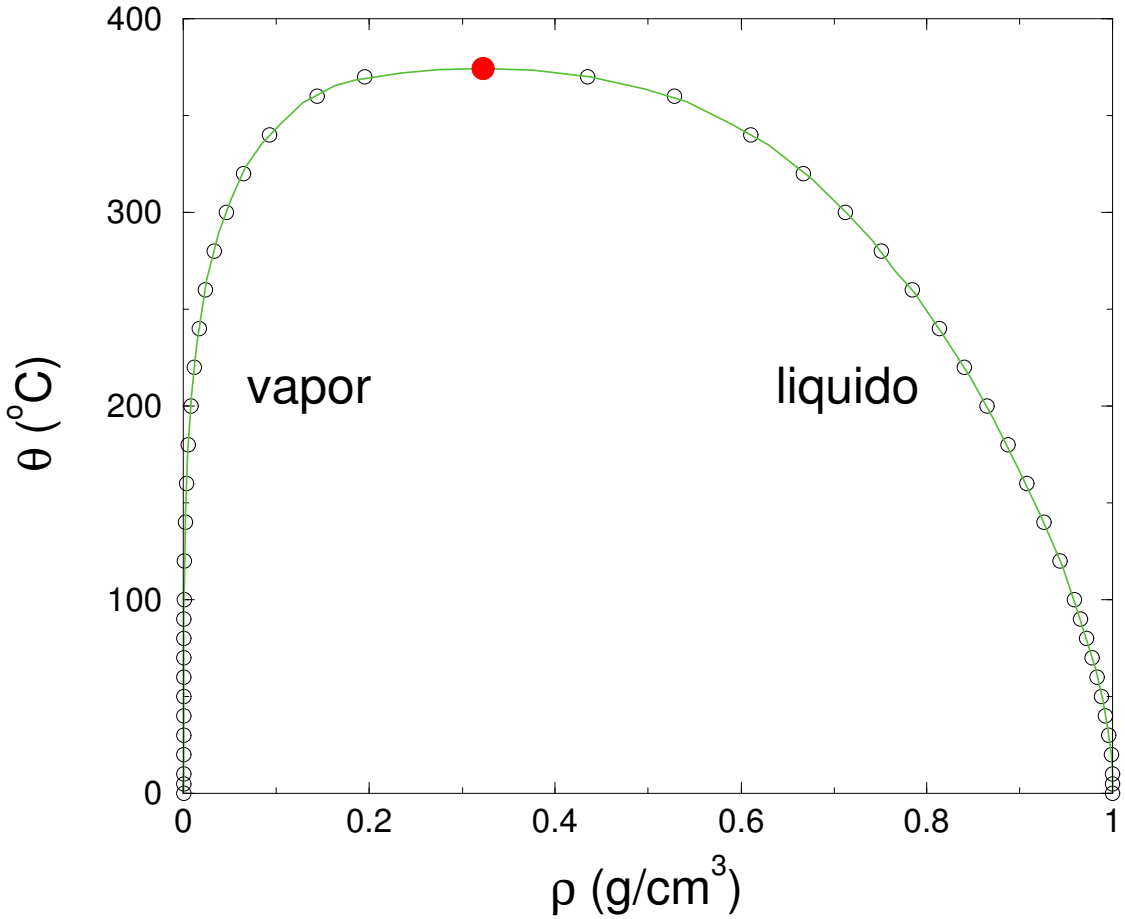
gelo-água: 1 atm e 0 °C

ponto triplo: 612 Pa e 0,01 °C

água-vapor: 1 atm e 100 °C

ponto crítico: 22 MPa e 374 °C

Coexistência água-vapor



ponto crítico: $\rho_c = 0.323$ g/cm$_3$, $\theta_c = 374$ °C e $p_c = 22$ MPa.

Fases do gelo

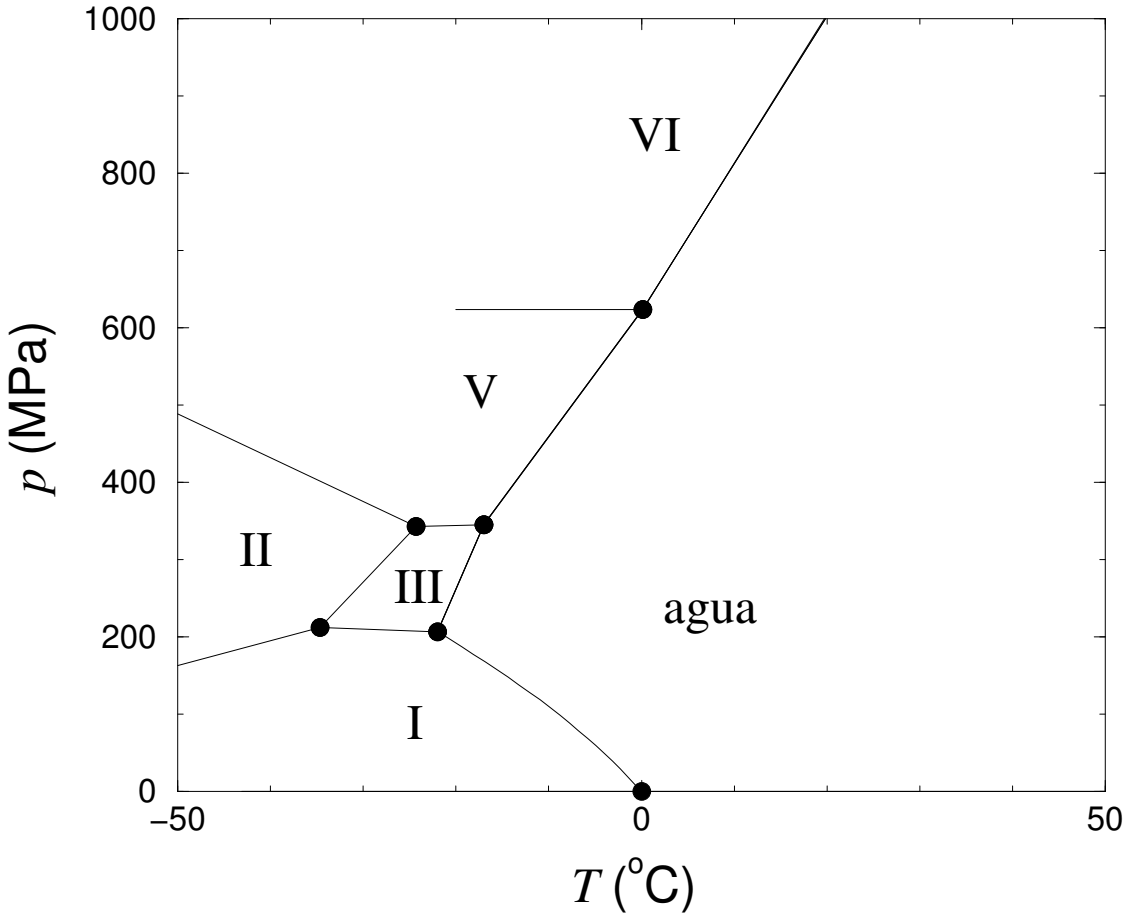
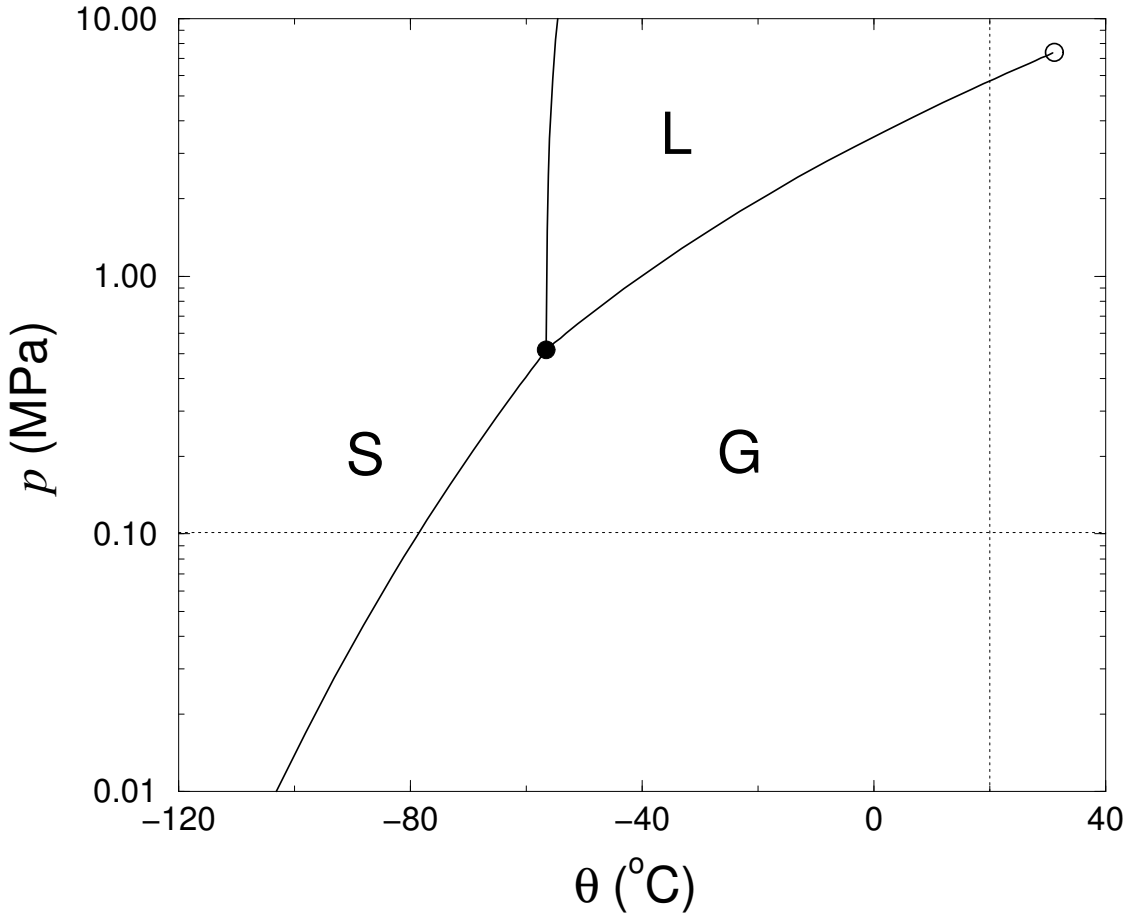


Diagrama de fase do dióxido de carbono (CO_2)



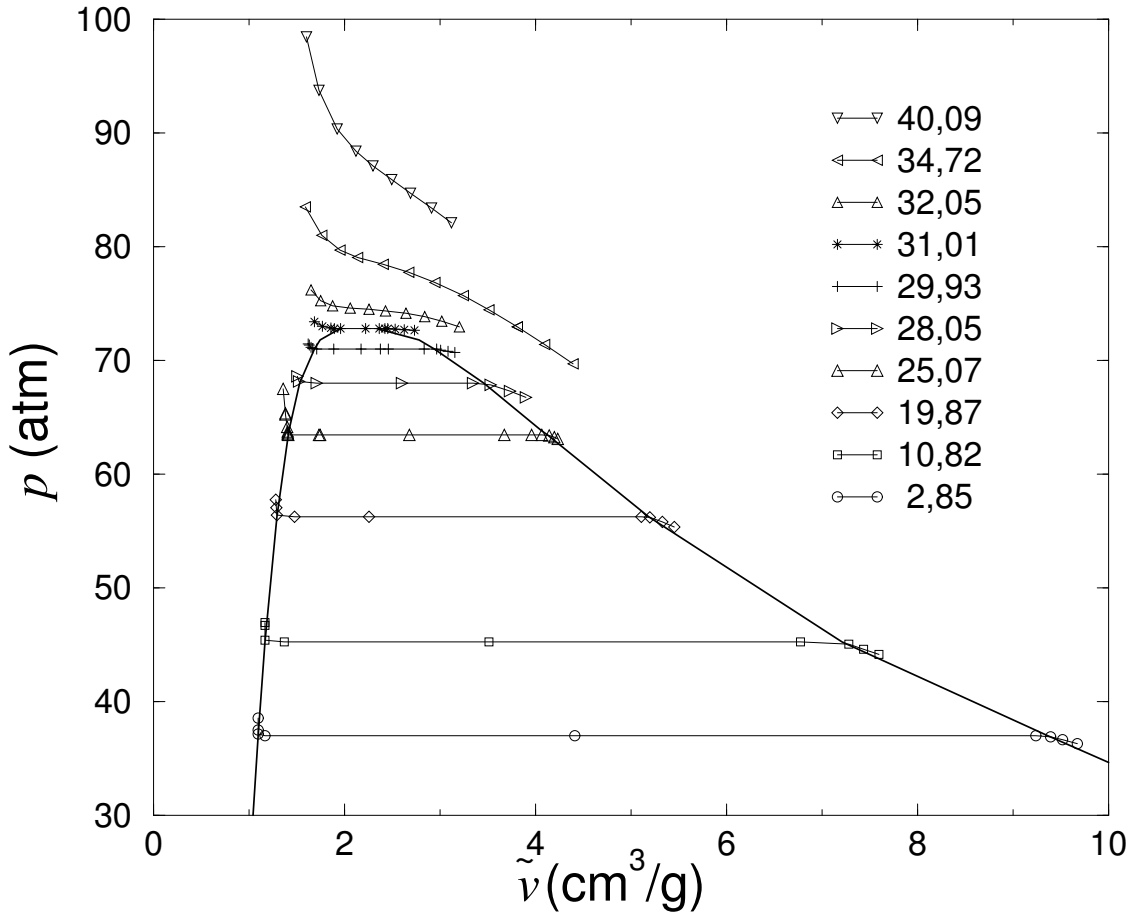
sólido-vapor: 1 atm e -78 °C

ponto triplo: 0,52 MPa e -57 °C

líquido-vapor: 5,7 MPa e 20 °C

ponto crítico: 7,4 MPa e 31 °C

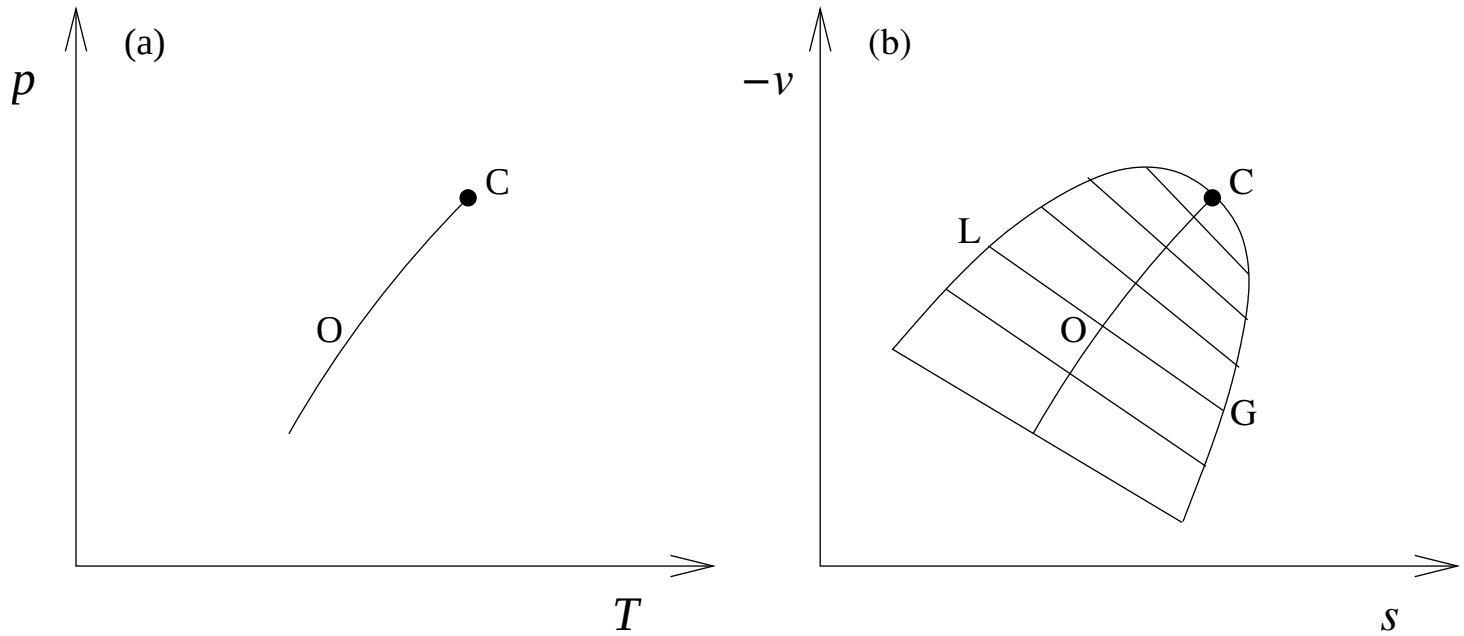
Isotermas do dióxido de carbono (CO_2)



$p_c = 72,85$ atm, $\theta_c = 31,04\,^\circ$C, $\tilde{v}_c = 2,14$ cm^3/g, $\tilde{\rho}_c = 0,468$ g/cm^3.

Dados experimentais obtidos por Michels et al. (1937).

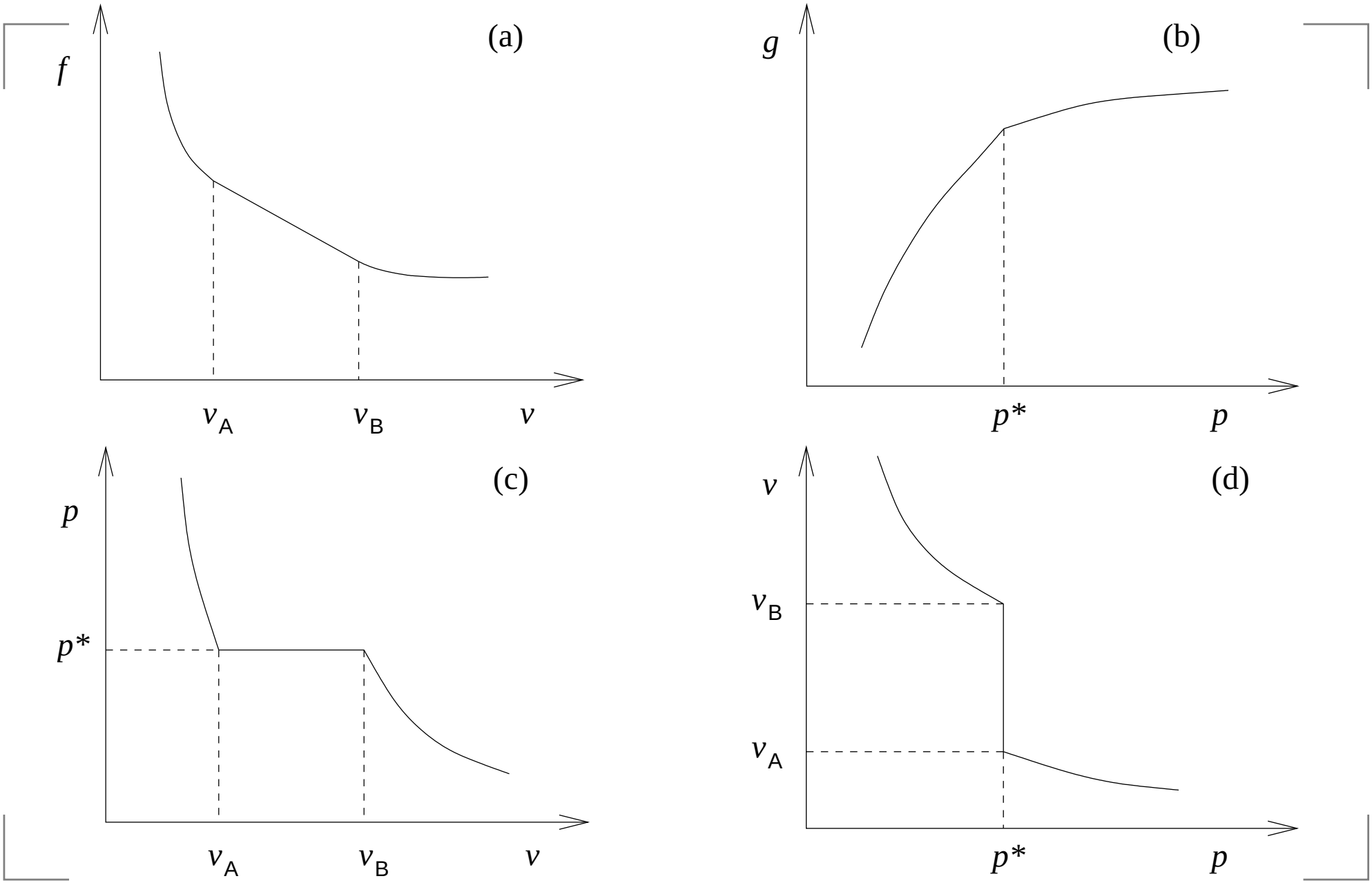
Equação de Clausius-Clapeyron



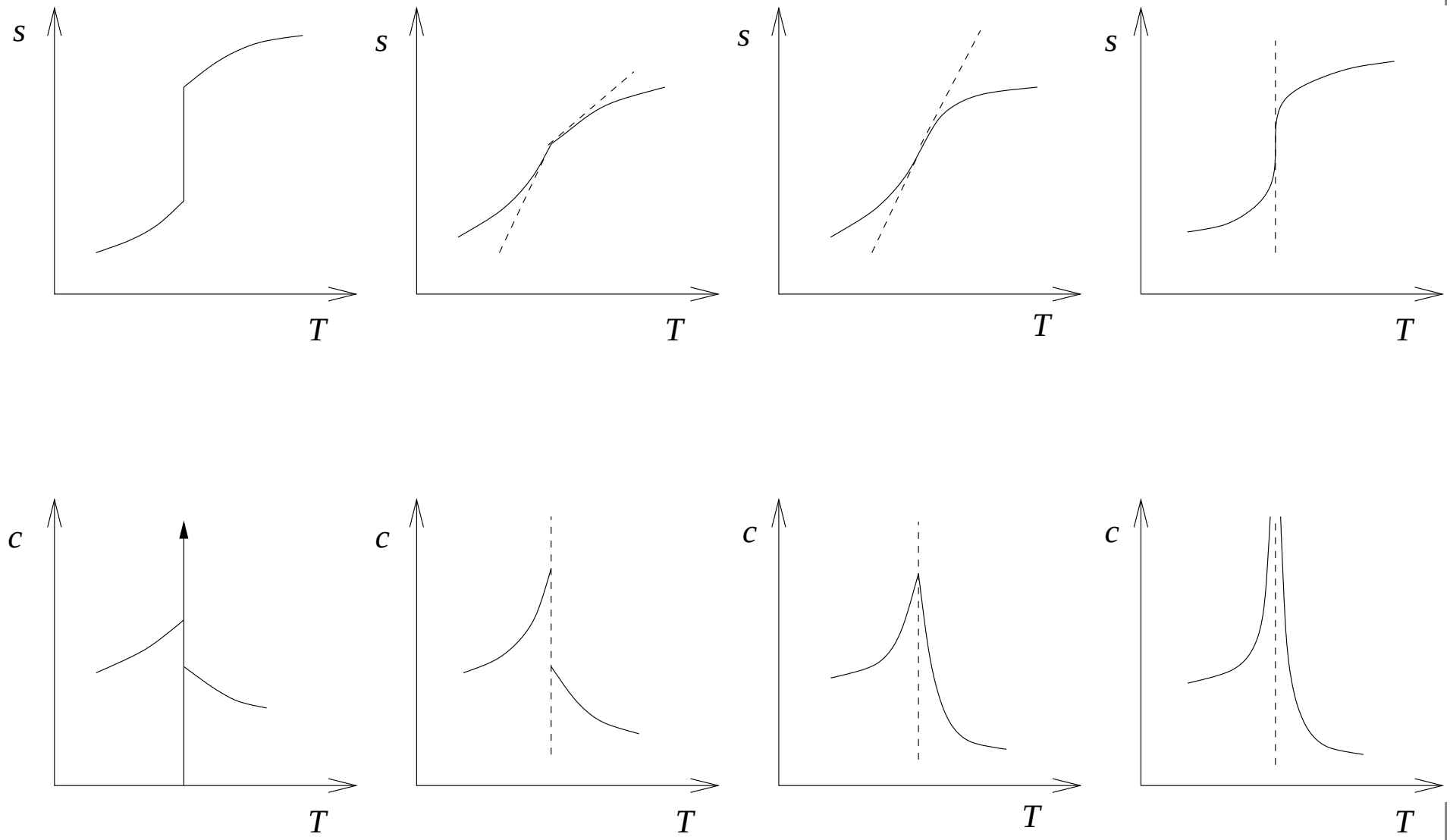
$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_G - s_L}{v_G - v_L}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_e}{T(v_G - v_L)}$$

Transição descontínua ou de primeira ordem



Transição contínua ou de segunda ordem



Estado crítico

As grandezas termodinâmicas divergem ou possuem uma singularidade como acontece com o calor específico, com a compressibilidade dos fluidos, ou a susceptibilidade dos sistema ferromagnéticos.
Comprimento de correlação. Nas proximidades do estado crítico o sistema se torna altamente correlacionado, o comprimento de correlação cresce e diverge no estado crítico. A função de correlação possui usualmente decaimento exponencial com a distância

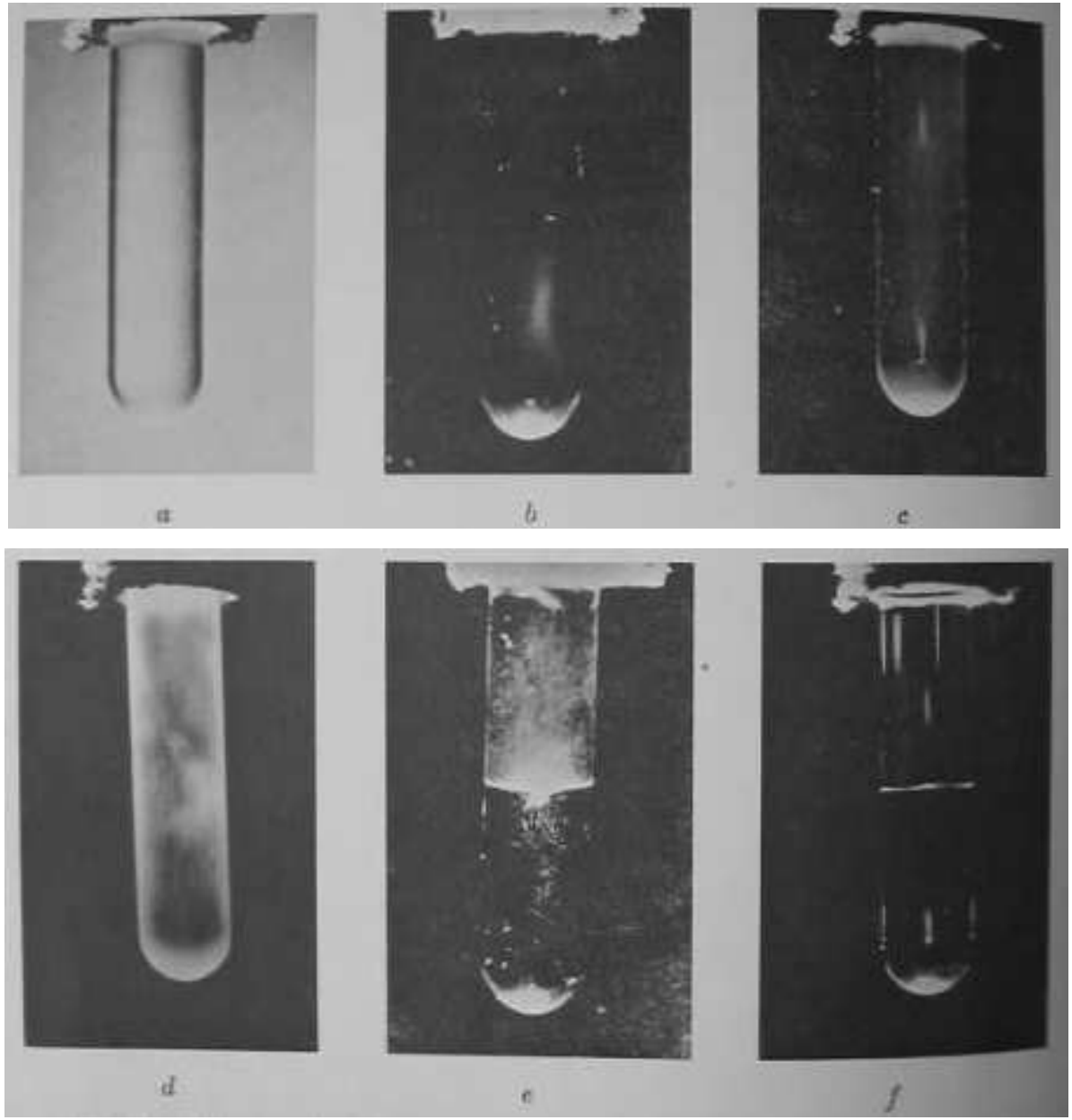
$$g(r) \sim e^{-r/\xi}$$

o que permite definir um comprimento de correlação ξ ou escala natural. No ponto crítico o decaimento se torna algébrico

$$g(r) \sim r^{-\theta}$$

o que significa uma ausência de escala.

Opalescência crítica



Opalescência crítica

Opalescência crítica

- Le liquide, après être parvenu à-peu-près au double de son volume primitif, a disparu complètement, et s´est converti en une vapeur tellement transparente que le tube semblait être tout-à-fait vide; mais en le laissant refroidir un moment, il s´y est formé un nuage très-épais, après lequel la liqueur a reparu dans son premier état. Charles Cagniard de la Tour (1822).
- O líquido, depois de atingir cerca do dobro de seu volume primitivo, desapareceu completamente, e foi convertido num vapor tão transparente que o tubo parecia estar inteiramente vazio. Mas, deixando-o resfriar por um momento, formou-se uma nuvem espessa e em seguida o líquido reapareceu em seu estado original.

Opalescência crítica

- the surface of demarcation between the liquid and gas became fainter, lost its curvature, and at last disappeared. The space was then occupied by a homogeneous fluid, which exhibited, when the pressure was suddenly diminished or the temperature slightly lowered, a peculiar appearance of moving or flickering striae throughout its entire mass. Thomas Andrews (1863).
- a superfície de separação entre o líquido e o gás tornou-se imprecisa, perdeu a curvatura e por fim desapareceu. O espaço foi então ocupado por um fluido homogêneo, que exibia, quando a pressão era repentinamente diminuída ou a temperatura levemente abaixada, uma aparência peculiar de estrias moventes e tremulantes por toda sua massa.

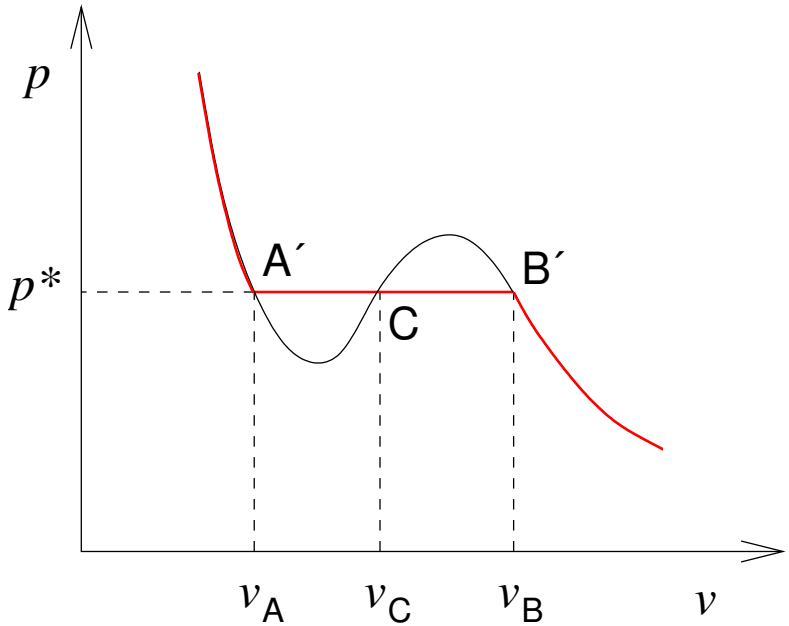
Ponto crítico da transição líquido-vapor

Substância		T_c (K)	p_c (MPa)	ρ_c (g/cm^3)	$p_c v_c / RT_c$
hélio	He	5,1953	0,22746	0,06964	0,303
neônio	Ne	44,40	2,760	0,484	0,312
argônio	Ar	150,663	4,860	0,531	0,292
criptônio	Kr	209,40	5,500	0,919	0,288
xenônio	Xe	289,73	5,840	1,110	0,287
hidrogênio	H_2	32,98	1,293	0,0310	0,306
oxigênio	O_2	154,581	5,043	0,436	0,288
nitrogênio	N_2	126,20	3,390	0,313	0,289
monox. carb.	CO	132,91	3,499	0,301	0,294
diox. carb.	CO_2	304,14	7,375	0,468	0,274
amônia	NH_3	405,5	11,35	0,237	0,242
água	H_2O	647,14	22,06	0,322	0,230
metano	CH_4	190,56	4,592	0,1627	0,286
etano	C_2H_6	305,32	4,872	0,207	0,279
etileno	C_2H_4	282,34	5,041	0,214	0,281
propano	C_3H_8	369,83	4,248	0,220	0,276

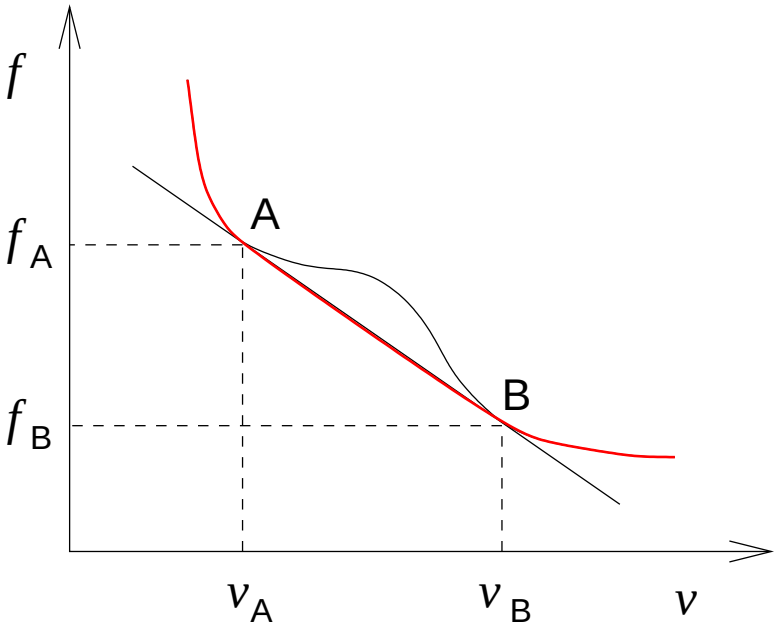
Teoria de van der Waals

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

$$f = -RT\ln(v-b) - \frac{a}{v} + K$$



construção de Maxwell



envoltória convexa

Criticalidade - Teoria de van der Waals

Ponto crítico:

$$\frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$$

Ao longo da isoterma crítica:

$$p - p_c = -\frac{3p_c}{2v_c^3}(v - v_v)^3$$

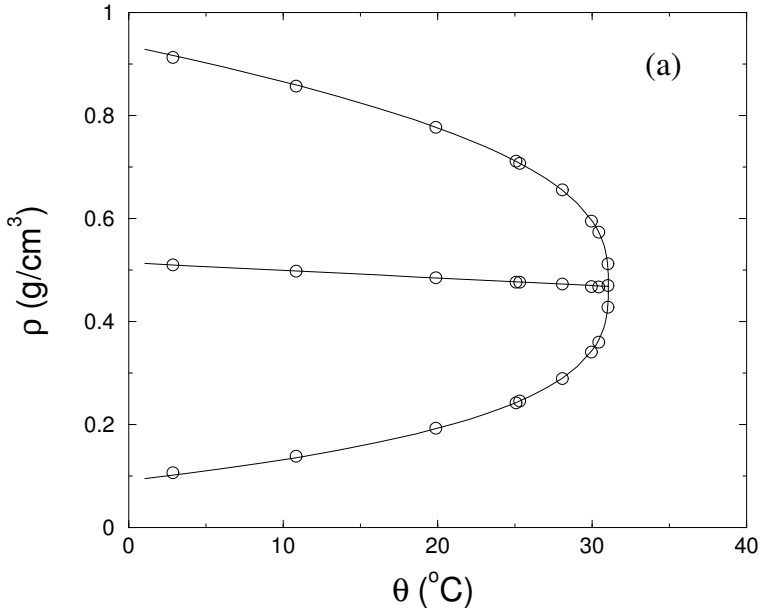
Ao longo da linha de coexistência:

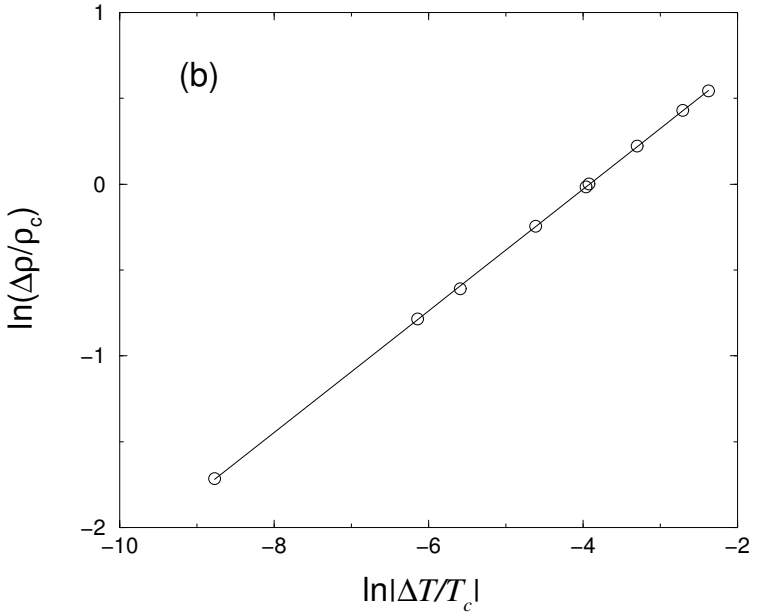
$$v_G - v_L = 4v_c\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{1/2}$$

Compressibilidade isotérmica ($T > Tc$) ao longo de $v = v_c$:

$$\kappa_T = \frac{1}{6p_c}\frac{T_c}{T - T_c}$$

Criticalidade - dióxido de carbono (CO_2)





densidade do líquido ρ_L: ramo superior

densidade do vapor ρ_G: ramo inferior

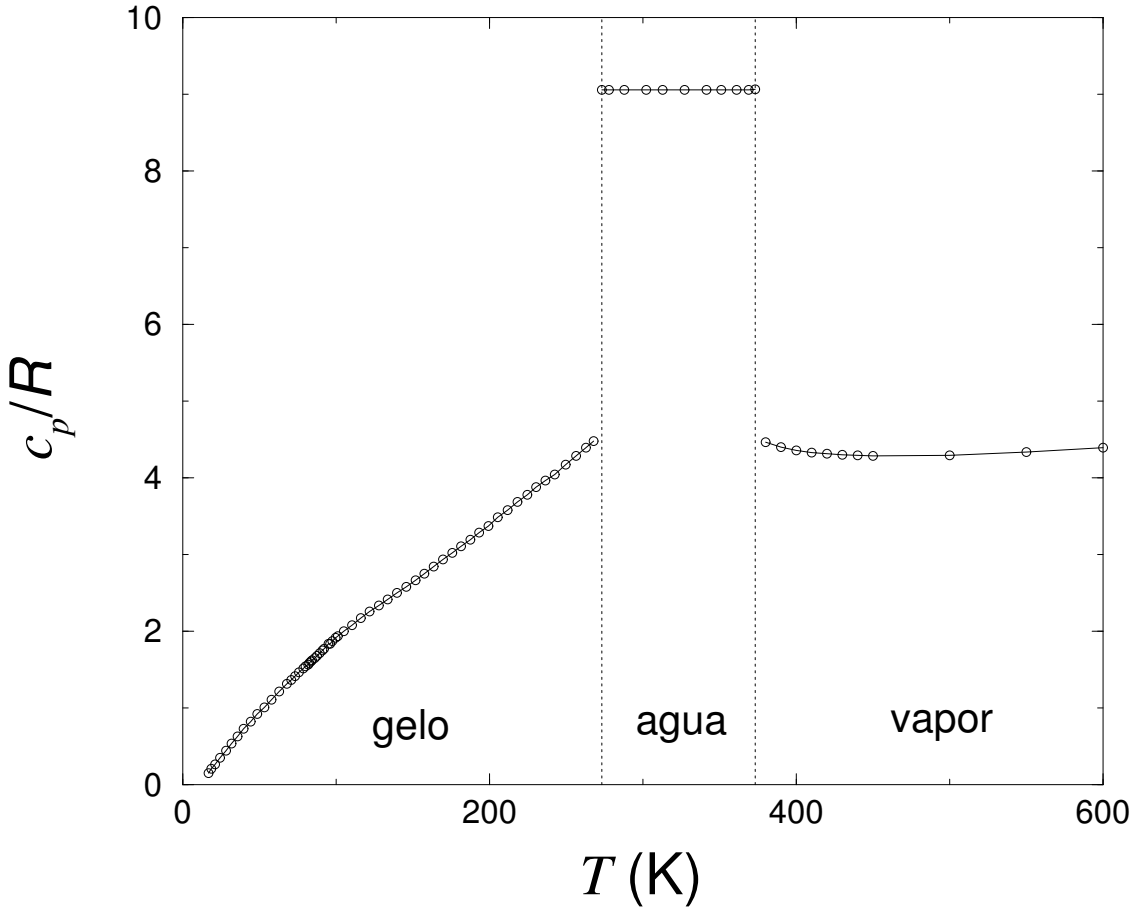
$$\Delta\rho = \rho_L - \rho_G$$

$$\Delta T = T - T_c$$

$$\rho_L - \rho_G \sim (T_c - T)^\beta \qquad \beta = 0,35$$

Dados experimentais obtidos por Michels et al. (1937).

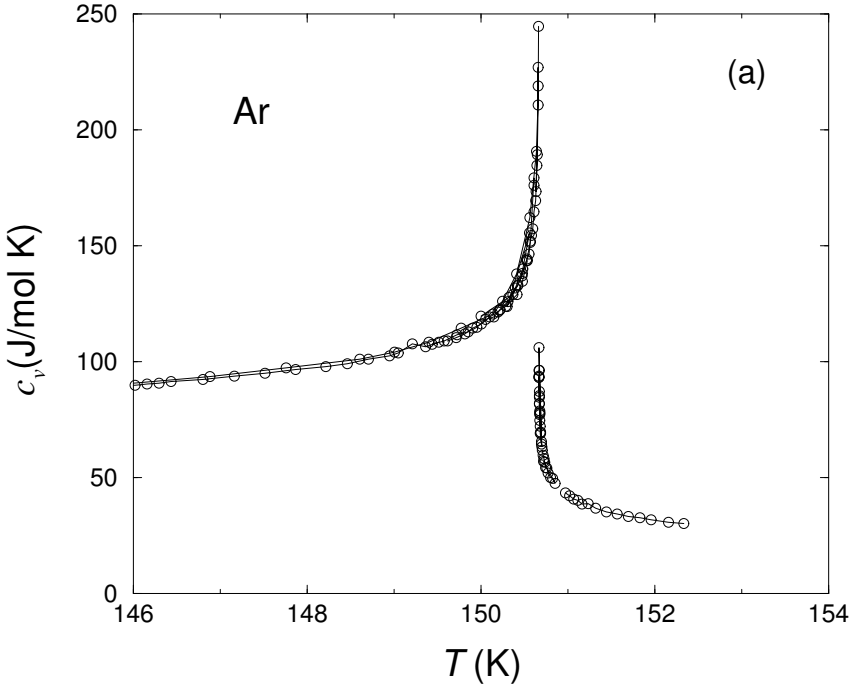
Calor específico da água nos três estados

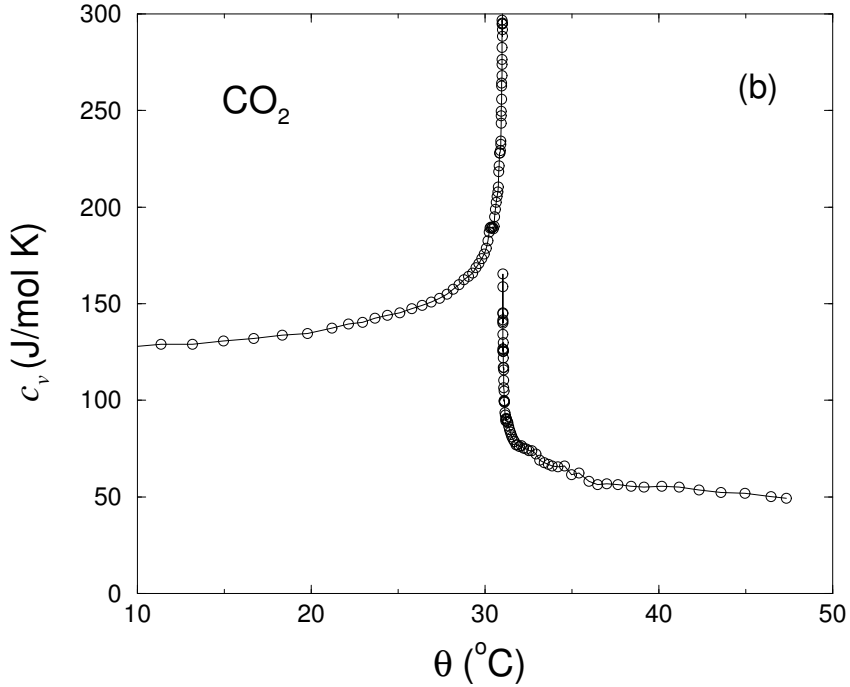


pressão constante de 1 atm, $R = 8,3145$ J/mol K

Dados experimentais para o gelo obtidos por Giauque e Stout (1936).

Criticalidade - calor específico





argônio: Voronel et al (1973)

dióx. carbono: Beck et al (2002)

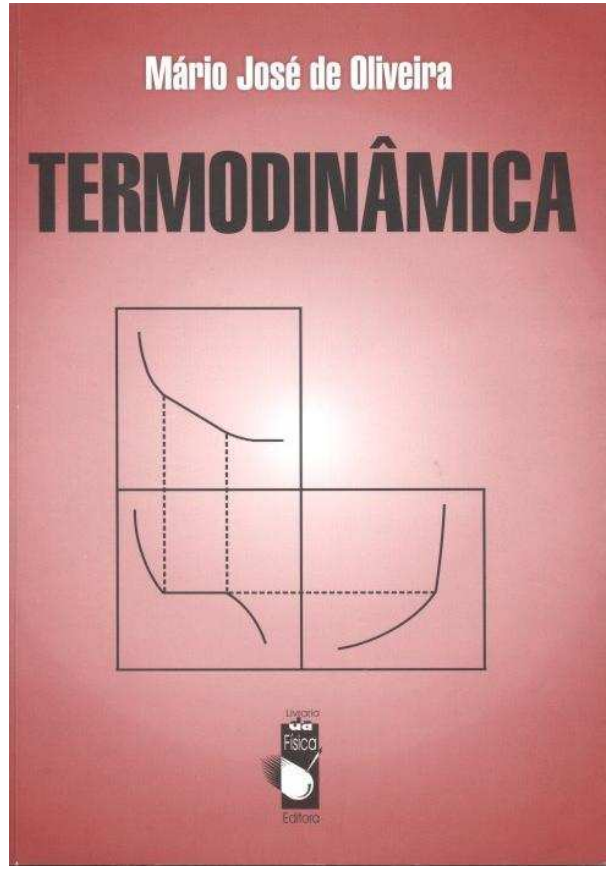
$$c_v \sim (T_c - T)^{-\alpha}$$

$$\alpha = 0,11$$

Expoentes críticos da transição líquido-vapor

substância		α	β	γ	δ
hélio-3	^{3}He	0,11	0,36	1,19	4,1
hélio-4	^{4}He	0,13	0,36	1,18	
Neônio	Ne		0,33	1,25	
argônio	Ar	0,13	0,34	1,21	
criptônio	Kr		0,36	1,18	
xenônio	Xe	0,11	0,33	1,23	
hidrogênio	H_2		0,33	1,19	
oxigênio	O_2	0,12	0,35	1,25	
nitrogênio	N_2		0,33	1,23	
dióx. carb.	CO_2	0,11	0,32	1,24	
hexafl. enx.	SF_6	0,11	0,32	1,28	
etileno	C_2H_4		0,33	1,18	4,4
etano	C_2H_6	0,12	0,34		

$$c_v \sim |\Delta T|^{-\alpha} \qquad \Delta v \sim |\Delta T|^{\beta} \qquad \kappa_T \sim |\Delta T|^{-\gamma} \qquad |\Delta p| \sim |\Delta v|^{\delta}$$


Mário José de Oliveira
TERMODINÂMICA
Física
Editora