

2021-1, "STATPHYS", AULA 22

OBJETIVOS: INICIAR O ESTUDO DE TRANSIÇÕES DE FASE

TRANSIÇÕES DE FASE

EXEMPLO COTIDIANO: ÁGUA 1 ATM

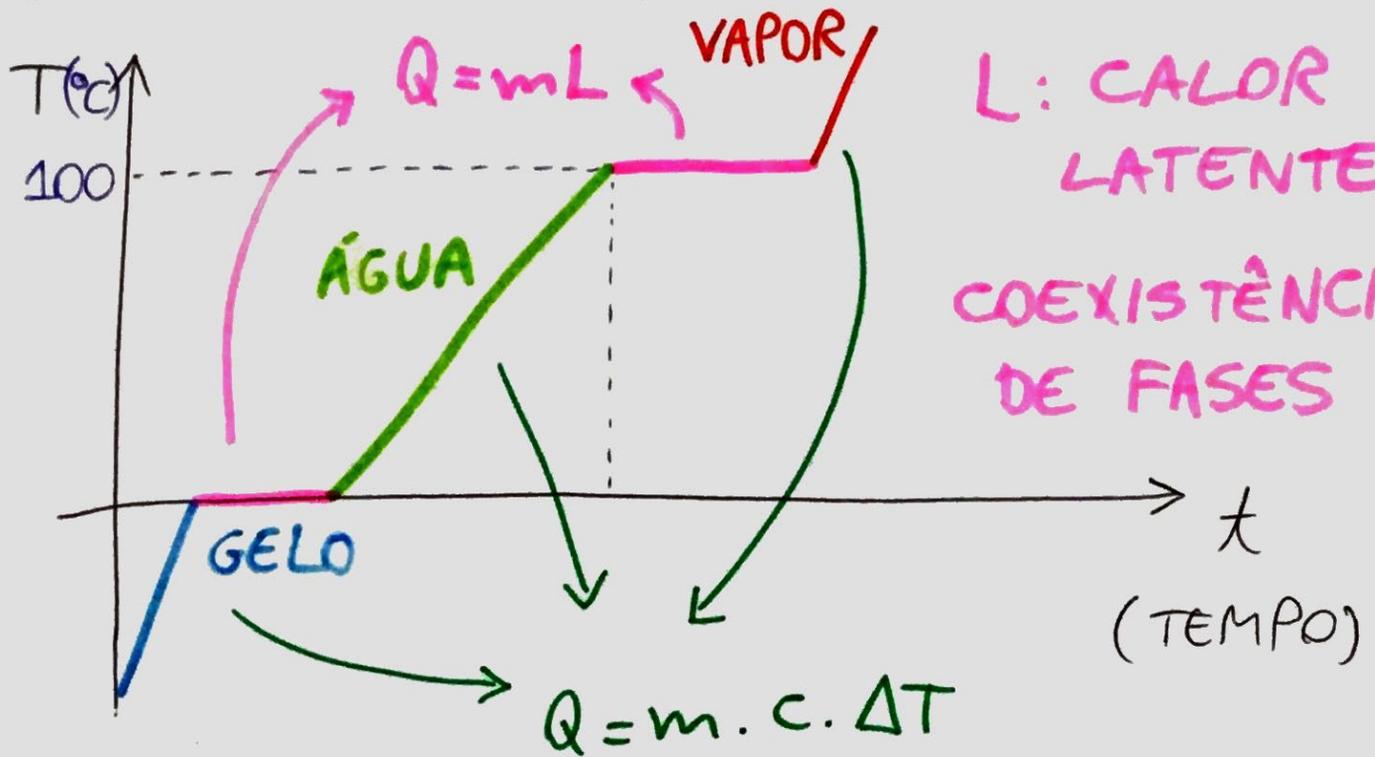
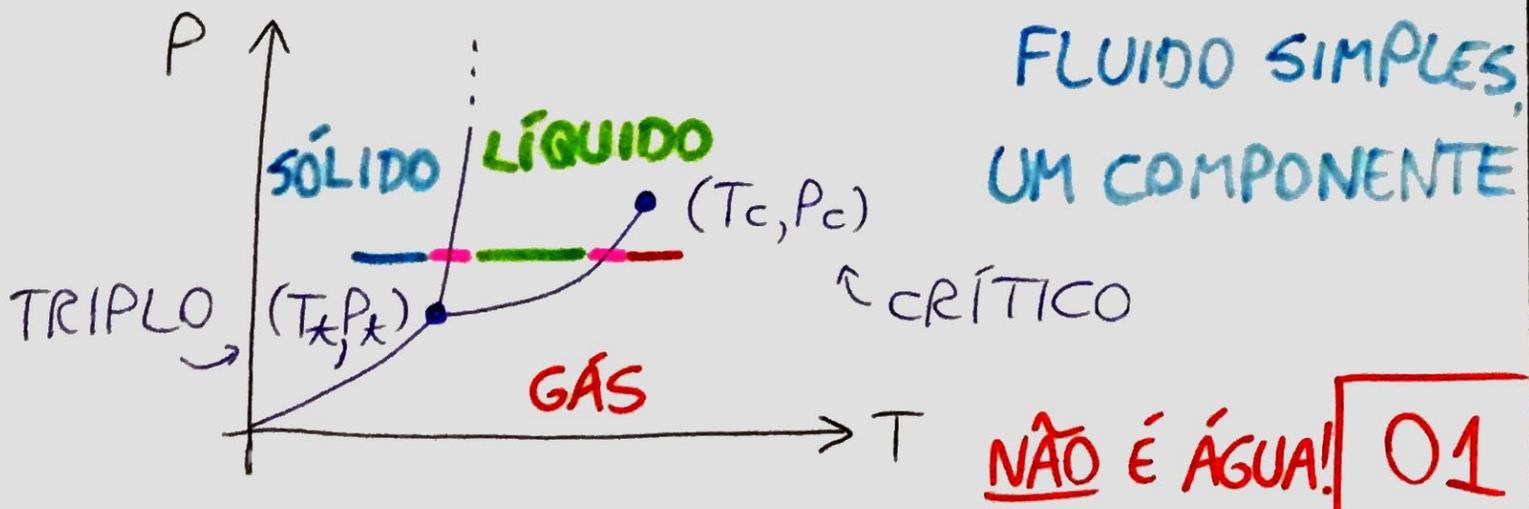


DIAGRAMA DE FASES



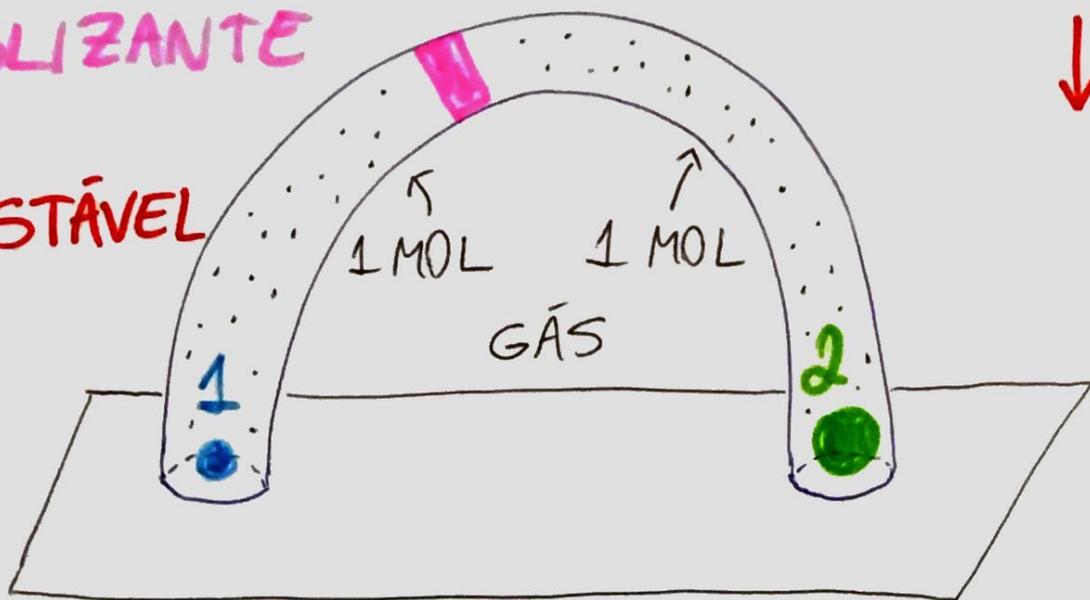
A IDEIA BÁSICA É QUE, PARA CADA COMBINAÇÃO DOS PARÂMETROS INTENSIVOS PERTINENTES (P e T , NO CASO, DO "BANHO" AMBIENTE), PODE HAVER VÁRIOS CANDIDATOS AO ESTADO MACROSCÓPICO DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DO SISTEMA. O MAIS COMUM (NO SENTIDO DE OCUPAR O "VOLUME" NO DIAGRAMA DE FASES) É QUE UM DESSES ESTADOS SEJA MAIS ESTÁVEL DO QUE OS DE MAIS, EMBORA HAJA CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO DE FASES, COMO LINHAS DE COEXISTÊNCIA ENTRE DUAS FASES OU ATÉ UM PONTO TRIPLO DE COEXISTÊNCIA DE 3 FASES.

VAMOS ANALISAR UM ANÁLOGO MECÂNICO APRESENTADO EM [CALLEN].

PISTÃO MASSIVO

DESLIZANTE

T AJUSTÁVEL



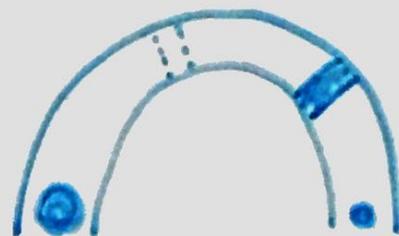
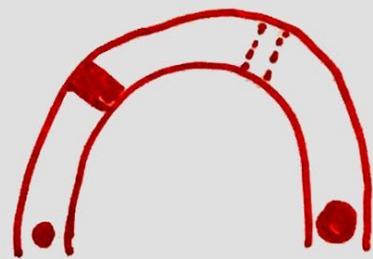
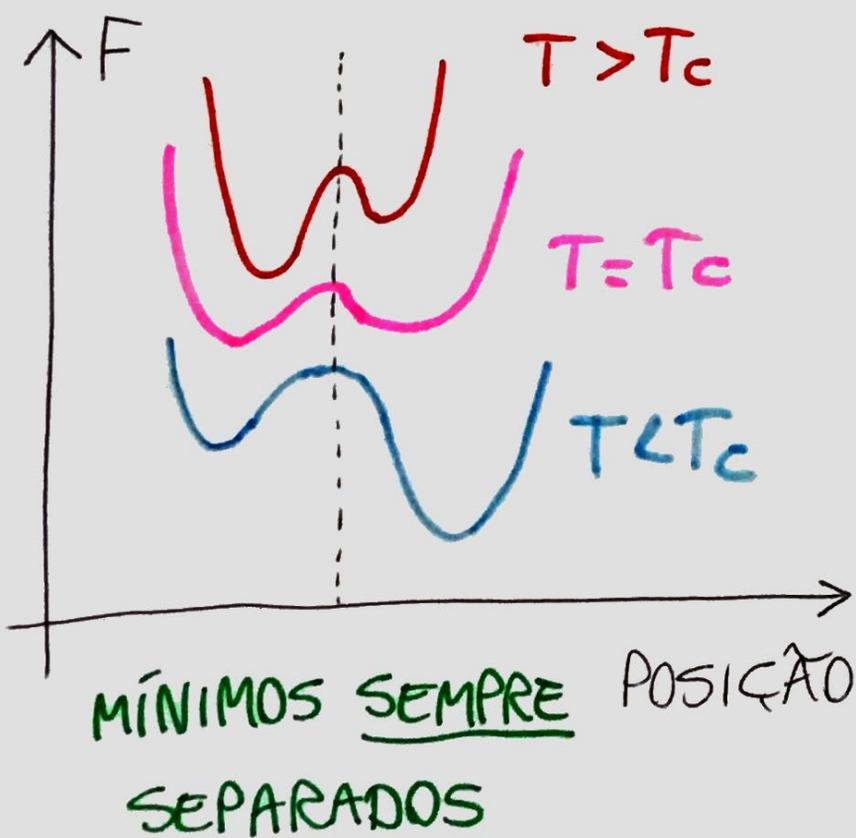
$$T < T_c: R_1 > R_2$$

$$T > T_c: R_1 < R_2$$

ESFERAS COM DILATAÇÕES DISTINTAS,
 $R_1 = R_2$ SE $T = T_c$.

SE A INÉRCIA DO PISTÃO FOSSE DESPREZÍVEL, AS PRESSÕES SERIAM IGUAIS E A ÚNICA POSIÇÃO ESTÁVEL DO PISTÃO SERIA DO LADO DA MENOR ESFERA. PORÉM, IMAGINAMOS QUE A ENERGIA POTENCIAL GRAVITACIONAL DEVE SER INCLUÍDA NA ENERGIA LIVRE DO SISTEMA, AO CONTRÁRIO DA ENERGIA TERMODINÂMICA DAS ESFERAS (APENAS SEUS VOLUMES SÃO RELEVANTES).

ASSIM, ENQUANTO O ÁPICE DO PISTÃO É (GRAVITACIONALMENTE) INSTÁVEL, HÁ DUAS POSIÇÕES ESTÁVEIS PARA O PISTÃO, UMA PARA CADA LADO. UM DESSES MÍNIMOS DE ENERGIA LIVRE É LOCAL, ENQUANTO O OUTRO, ONDE O SISTEMA PERMANECE A MAIOR PARTE DO (LONGO) TEMPO EM QUE ESTÁ SUJEITO A PERTURBAÇÕES/FLUTUAÇÕES, É GLOBAL.



SEMPRE HÁ DOIS ESTADOS POSSÍVEIS PARA O SISTEMA, MAS "QUASE SEMPRE" UM DELES É APENAS METAESTÁVEL E A FASE TERMODINÂMICA É DETERMINADA PELO OUTRO ESTADO, O DE ENERGIA LIVRE GLOBALMENTE MÍNIMA.

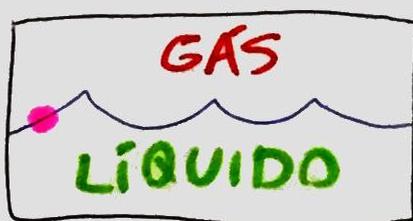
MAS ESSE MODELO NÃO CAPTURA O IMPORTANTE PAPEL DO LIMITE TERMODINÂMICO, E, CONSEQUENTEMENTE, NÃO EXPLICA AS DESCONTINUIDADES DE GRANDEZAS TERMODINÂMICAS QUANDO UMA LINHA DE COEXISTÊNCIA É CRUZADA.

MICROSCOPICAMENTE, SABEMOS QUE A ENERGIA LIVRE É DETERMINADA POR UMA FUNÇÃO PARTIÇÃO COMO $Z = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E}$, CUJO LOGARITMO É (PARA N "GRANDE") O LOGARITMO DO TERMO MÁXIMO DE Z,
 $\log Z \sim \log [\Omega(E^*) e^{-\beta E^*}]$.

QUANDO UM PARÂMETRO DE CONTROLE COMO A TEMPERATURA É VARIADO, A IDENTIDADE DO TERMO MÁXIMO PODE MUDAR E, REPENTINAMENTE, A ENERGIA LIVRE PODE PASSAR A SER GOVERNADA POR OUTRA FASE!

MAS... A LINHA DE COEXISTÊNCIA DE DUAS FASES REQUER A ANÁLISE DE UMA ENERGIA LIVRE POR PARTÍCULA. POR SIMPLICIDADE, IMAGINEMOS UM SISTEMA EM EQUILÍBRIO COM DUAS FASES (LÍQUIDO E GÁS) DE UM FLUIDO (DE UM ÚNICO COMPONENTE).

UM SUBSISTEMA "AMOSTRADO" NA



SEPARAÇÃO DE FASES

INTERFACE É UM SISTEMA ONDE CADA FASE, POR SUA VEZ, FAZ O PAPEL DE UM SUBSISTEMA. AS FASES ESTÃO EM

EQUILÍBRIO TÉRMICO E MECÂNICO
 ($T_{GÁS} = T_{LÍQ}$, $P_{GÁS} = P_{LÍQ}$), MAS TAMBÉM
 EM EQUILÍBRIO "QUÍMICO", POIS AS FA-
 SES COEXISTEM, O NÚMERO DE MOLECÚ-
 LAS EM CADA FASE VARIA, EMBORA O
 TOTAL SEJA CONSERVADO. SE T E P FO-
 REM RESPECTIVAMENTE A TEMPERATURA
 E A PRESSÃO COMUNS, E DENOTARMOS
 POR A E B AS FASES,

$$\mu_A(T, P) = \mu_B(T, P)$$

MAS A ENERGIA LIVRE PERTINENTE É A
 DE GIBBS, $G(T, P) = U - TS + PV = \mu \cdot N$.

ASSIM, SE $g_A(T, P) \equiv \frac{G_A(T, P)}{N_A}$

PELA RELA-
 ÇÃO DE EULER

E $g_B(T, P) \equiv \frac{G_B(T, P)}{N_B}$,

$\mu_A = \mu_B \Rightarrow g_A = g_B$

LINHA DE COEXISTÊN-
 CIA DE A E B

O RACIOCÍNIO PODE SER INVERTIDO SE ALGUÉM NÃO ESTÁ CONVENCIDO DE QUE

$$\mu_A = \mu_B:$$

$$\begin{cases} G = N_A g_A + N_B g_B \\ N_A + N_B = N = \text{CTE} \\ dG = 0 \text{ (EQUÍLIBRIO)} \end{cases} \quad \begin{matrix} \mu_A & \mu_B \\ \text{"} & \text{"} \\ \Rightarrow g_A = g_B \end{matrix}$$

POR FIM, $G = N_A g_A + (N - N_A) g_B$
 $= N g_B + N_A (g_A - g_B) = N g_B$.

COEXISTÊNCIA

$$G = N g_A = N g_B$$

PORÉM, EMBORA A ENERGIA LIVRE DE GIBBS POR PARTÍCULA DO SISTEMA VARIE CONTINUAMENTE NA TRAVESSIA DE UMA LINHA DE COEXISTÊNCIA, O MESMO NÃO PRECISA OCORRER COM TODAS AS GRANDEZAS TERMODINÂMICAS. TÍPICAMENTE, A ENTROPIA POR PARTÍCULA E O VOLUME POR PARTÍCULA SÃO DESCONTÍNUOS NESSA

TRAVESSIA.

$$\rho \equiv \frac{S}{N}$$

$$v \equiv \frac{V}{N}$$

$$dG = -SdT + v dP + \mu dN \quad \Rightarrow \quad N=1$$

$$\Rightarrow dg = -s dT + v dP$$

$$dg_A = dg_B \Rightarrow -s_A dT + v_A dP = -s_B dT + v_B dP \Rightarrow$$

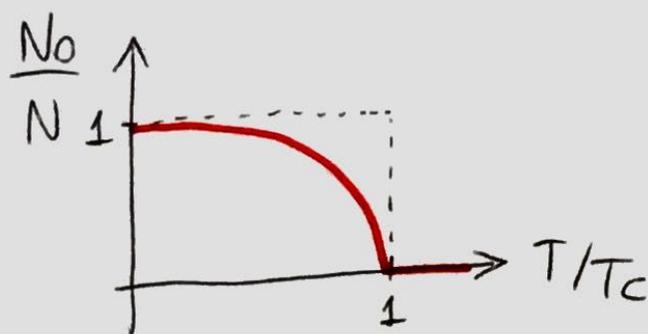
$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{s_A - s_B}{v_A - v_B} = \frac{S_A - S_B}{V_A - V_B} = \frac{\overbrace{T \cdot \Delta S}^{\equiv L}}{T \Delta V}$$

L: CALOR LATENTE

$$\therefore \boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T \cdot \Delta V}} \quad (\text{CLARIUS-CLAPEYRON})$$

FIM DA HISTÓRIA? MUITO PELO CONTRÁRIO!!! NA "INFÂNCIA" DO ESTUDO DAS TRANSIÇÕES DE FASE, PAUL EHRENFEST PROPÔS UMA CLASSIFICAÇÃO EM QUE UMA TRANSIÇÃO SERIA DE ORDEM n SE ESTA FOSSE A ORDEM DA MAIS BAIXA DERIVADA DE $g = \mu$ A APRESENTAR UMA DESCONTINUIDADE. PORÉM, ELE NÃO CON

TAVA COM SINGULARIDADES MAIS EXÓTICAS, COMO DIVERGÊNCIAS E FALTA DE ANALITICIDADE MESMO EM UM PONTO DE CONTINUIDADE, COMO VIMOS NA CONDENSÇÃO DE BOSE-EINSTEIN.



$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

$T < T_c$

UMA FUNÇÃO É ANALÍTICA EM UM PONTO DO SEU DOMÍNIO SE PODE SER LOCALMENTE EXPRESSA COMO UMA SÉRIE DE POTÊNCIAS.

A CLASSIFICAÇÃO MODERNA CONSISTE EM DENOMINAR TRANSIÇÃO DE 1ª ORDEM (CONTRADIÇÃO?!) OU DESCONTÍNUA QUALQUER TRANSIÇÃO DE FASE EM QUE OCORRA UMA DESCONTINUIDADE EM ALGUMA DERIVADA PRIMEIRA DA ENERGIA LIVRE QUANDO SE CRUZA UMA LINHA DE COE-

EXISTÊNCIA DE FASES, COM A CONSEQUENTE EXISTÊNCIA DE ALGUM CALOR LATENTE NÃO NULO. TODAS AS DEMAIS TRANSIÇÕES DE FASE SÃO DITAS CRÍTICAS OU CONTÍNUAS (EMBORA ALGUNS AS CHAMEM DE "2ª ORDEM").

UÉ, COMO PODE HAVER UMA TRANSIÇÃO DE FASE SEM ATRAVESSARMOS UMA FRONTEIRA DE FASES?!

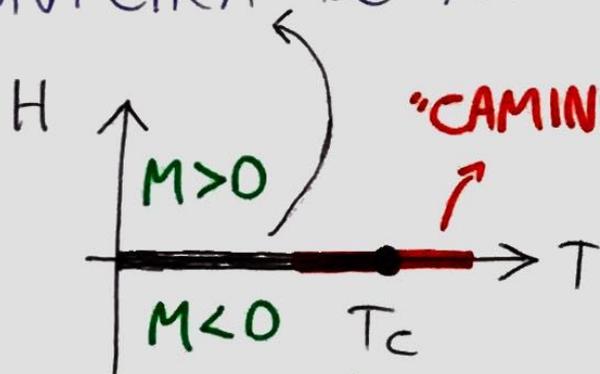
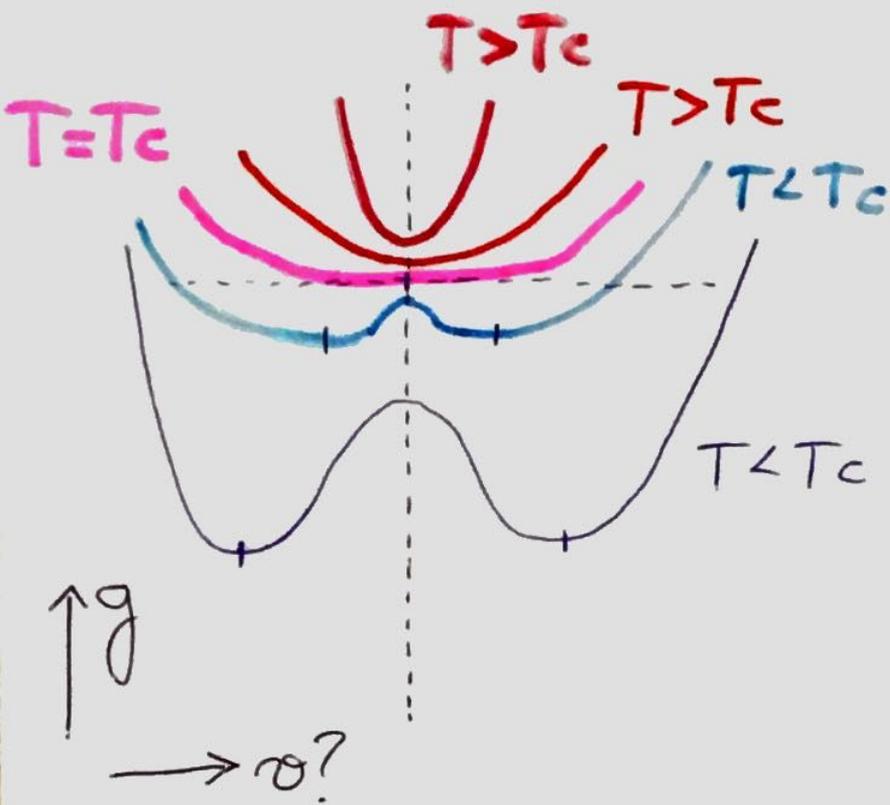


DIAGRAMA DE FASES DE UM FERROMAGNETO

M: MAGNETIZAÇÃO

ANDAR NA LINHA DE COEXISTÊNCIA, PASSANDO POR UM PONTO CRÍTICO.

NO MODELO MECÂNICO DE TRANSIÇÕES DE FASE, NÃO HAVERIA ESFERAS, OU ELAS SERIAM IDÊNTICAS.



$T \uparrow$: PONTOS DE
 MÍNIMO "COLAPSAM".