UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

TERMODINÂMICA CLÁSSICA DAS TRANSIÇÕES DE FASE NA FORMULAÇÃO HOLOTRÓPICA

Niels Fontes Lima

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo.

Orientador: Prof. Dr. Newton Bernardes.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA
1812
ex. 1

SÃO PAULO

1989

SBI-IFUSP
305M810T1812

536.7
L732t
M
e.1

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Lima, Niels Fontes
Termodinâmica clássica das transições de fase na formulação holotrópica. São Paulo, 1989.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física dos Materiais e Mecânica.
Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Prof. Dr. Newton Bernardes

Unitermos: 1.Termodinâmica clássica holotrópica; 2.Transições de fase.

USP/IF/SBI - 63/89

A Lise e Xiquito,
a Mor.

RESUMO

Fazemos inicialmente uma breve exposição sobre os fundamentos da Termodinâmica Clássica Holotrópica, desenvolvida por N. Bernardes. Esta consiste em formular o problema da Termodinâmica tomando como grandeza fundamental a entropia de um universo (≡ sistema isolado); no caso de um universo clássico composto esta é igual a soma das entropias de suas partes. Postulamos um princípio dinâmico suficiente para a validade da segunda lei da Termodinâmica, o qual implica que os máximos dessa soma são estados estacionários estáveis do universo. Somos levados naturalmente a perguntar o que acontece se a entropia do universo possuir mais do que um máximo; a resposta a isso é o tratamento que daremos ao fenômeno de transição de fase.

Analisamos em detalhe o universo composto por um corpo pequeno (cuja entropia é por hipótese analítica) e reservatórios de calor e trabalho. Para que a entropia do universo possua mais que um máximo a entropia do corpo pequeno não pode ser côncava em todo seu domínio; assumindo uma forma particular para ela (deslocamento de Bernardes) analisaremos o equilíbrio entre duas fases e o comportamento em torno do ponto onde a curva de coexistência termina (ponto crítico isolado). Com isto será possível dar uma visão clara e bastante intuitiva do fenômeno de transição de fase dito "de primeira ordem". Tendo em mente o significado físico das transformadas de Legendre da entropia do corpo pequeno (transparente na formulação holotrópica) compreenderemos o sentido das descontinuidades de primeira e segunda ordem que afetam as funções termodinâmicas que descrevem o equilíbrio do universo, com o que não veremos razão alguma para classificar as transições de fase da maneira que assim fez Ehrenfest. Veremos também, e isto é muito importante, que a Termodinâmica Clássica não consegue explicar a singularidade no calor específico que se verifica experimentalmente num ponto crítico, sendo que esta falha é intrínseca ou à Termodinâmica Clássica ou à hipótese da entropia do corpo pequeno ser contínua e diferenciável.

ABSTRACT

We make initially a short exposition about the fundaments of Holotropic Classical Thermodynamics, developed by N.Bernardes. This is the formulation of the thermodynamic problem taking the entropy of a universe (≡ isolated system) as the fundamental variable; in a classical composite universe it is the sum of the entropies of its parts. We postulate a dynamic principle sufficient for the validity of the second law of Thermodynamics, which implies that the maxima of that sum are stable stationary states of the universe. We arrive at the question about what occurs when the entropy of the universe posseses more than one maximum; the answer is the treatment we will give to the phenomenum of phase transition.

We analyse in detail the universe composed by a small body (whose entropy is analytical by hipothesis) and heat and work reservoirs. The entropy of the small body must be not concave in all of its dominium for the entropy of universe to have more than one maximum; we make a particular choice for it (Bernardes displacement) in order to analyse equilibrium between two phases and the behaviour around the point where the coexistence curve terminates (isolated critical point). With this it will be possible to have a clear and intuitive grasp of the phenomenum called "first order" phase transition. Keeping in mind the physical meaning of the Legendre transforms of the entropy of the small body we will understand the meaning of the first and second order discontinuities that affect the thermodynamic functions which describe the equilibrium state of the universe; we will see no reason to classify phase transitions the way Ehrenfest did. We will see also, and this is a very important thing, that Classical Thermodynamics cannot explain the singularity that occurs in specific heat at a critical point. This failure is intrinsic to Classical Thermodynamics or to the hipothesis that the small body entropy is a continuous and differentiable function.

INDICE

I - Introdução.....1

II - Termodinâmica Clássica Holotrópica.

a) Os princípios ideológicos da Termodinâmica Clássica Holotrópica.....6

b) Entropia clássica de um universo composto por partes em equilíbrio interno.....10

c) Princípio dinâmico: Lei das forças e dos fluxos. Estados estacionários.....13

d) Concavidade de funções de uma e duas variáveis.....16

e) Instabilidade, metaestabilidade e equilíbrio entre fases.....20

f) A segunda lei da Termodinâmica Clássica como uma regra de composição da entropia de equilíbrio.....22

III - Transição de fase num universo composto por reservatórios de calor (R), trabalho (M) e um corpo pequeno (α) ($U=\alpha+R+M$).

a) Entropia do universo e as transformadas de Legendre da entropia do corpo pequeno.....25

b) Regra de Gibbs do equilíbrio entre fases. Equação de Clapeyron.....29

c) Escolha de uma forma particular para a entropia do corpo pequeno que exibe coexistência entre duas fases: o deslocamento de Bernardes.....33

d) Equilíbrio num $U=\alpha+R$.....37

e) Equilíbrio num $U=\alpha+R+M$.....40

f) Interpretação física das descontinuidades nas grandezas termodinâmicas. A construção de Maxwell.....43

g) Transições reversíveis e irreversíveis entre fases.....48

IV - Termodinâmica Clássica Holotrópica nas vizinhanças de um ponto crítico isolado.

a) Definição de ponto crítico isolado.....54

b) Expansão da entropia do universo em torno do ponto crítico.....57
c) Equilíbrio termodinâmico. Diagrama de fases.....59
d) Os expoentes críticos clássicos.....64

V - Discussão.
a) Os resultados clássicos.....73
b) As descontinuidades nas funções termodinâmicas do equilíbrio.....77

VI - Conclusão.....81

Apêndice: transformadas de Legendre.....84

Referências bibliográficas.....90

I - INTRODUÇÃO.

A teoria das transições de fase, como de resto toda a teoria Termodinâmica, representa uma parte da Física que a maioria dos seus praticantes poderia, honestamente, confessar não entender direito. De fato, não é nada fácil para quem aprende ou mesmo trabalha com a Termodinâmica formar uma imagem clara da teoria, no sentido em que esta apele ao que chamamos de intuição. No caso dos fenômenos relacionados às transições de fase esta situação é particularmente mais grave, como podemos ver em uma questão que costuma perturbar o raciocínio do físico: qual o significado das descontinuidades nas funções termodinâmicas que descrevem o comportamento de um sistema numa transição de fase? como uma função descontínua pode representar um sistema físico? como o sistema "sabe" que deve passar de um ramo ao outro da função que o descreve?

A tentativa de compreensão do "mistério" das transições de fase através dos resultados da Mecânica Estatística é pouco frutífera. Ela já se defronta, como tarefa principal, com enormes dificuldades matemáticas; a solução heróica destes problemas, localizados em modelos específicos, não nos permite obter mais luz

FORMULAÇÃO HOLOTRÓPICA DA TDC

O conteúdo ideológico da TDC é obscurecido pela formulação tradicional da TD a partir das noções intuitivas e empíricas de estado intensivo de uma estrela TD, desenvolvidas no século XIX pelos pioneiros.

No entanto, como ficou explicado, é possível formular em termos modernos uma teoria equivalente (na verdade, mais abrangente) à teoria tradicional da TDC, diferindo desta, porém, em dois aspectos quanto aos seus Princípios. Essa diferença reside em dois pontos:

1º escolhe-se descrever o estado de uma estrela TD exclusivamente pelos valores de variáveis extensivas;
2º as proposições fundamentais, i.e. os Princípios da TD, se referem a um universo, sistema isolado U, e não a uma estrela α, parte integrante de um sistema TD mais amplo.

É possível formular uma teoria da TDC na qual os Princípios se referem aos estados extensivos de uma estrela TD, e não a um UTD. Esse tipo de formulação difere da formulação tradicional da TDC, no que se refere ao conceito de estado: extensivo vs. intensivo. Essa possibilidade foi, na verdade, introduzida por Gibbs em 1873, no seu trabalho fundamental "A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces" (Gibbs, Collected Works, pg 33). Mas como o próprio título do trabalho de Gibbs nos revela, as proposições fundamentais ainda se referem a uma estrela TD (substances), e não a um UTD.

Essa mudança de ponto de vista representa um passo adiante, no sentido em que as proposições fundamentais se referem a estados descritos por meio de variáveis (extensivas) pertinentes a outros domínios da Física, aproximando-os. Ficam assim postergados para as etapas do desenvolvimento subsequente, as proposições referentes a variáveis intensivas. Daí o caráter revolucionário do trabalho de Gibbs de 1873. Os melhores livros-texto modernos (p.ex. Callen) exploram a orientação dada por Gibbs.

No entanto é possível mais um passo adicional a frente. E esse passo é representado pela escolha possível de Princípios fundamentais que se refiram a um UTD e não a uma estrela TD. A esse tipo de formulação (na verdade Teoria) chamaremos de "formulação holotrópica" (holos= o todo, completo...) + tropos= mudança, alteração...) para salientar o fato de que as proposições da TDH se referem, por escolha, às alterações de um universo, sistema isolado.

Em contraposição, qualquer formulação da TD, quer em termos extensivos, quer intensivos, se baseada em Princípios referentes a uma estrela TD, será denominada "formulação merotrópica" (até eu decidir por termo mais apto, "meros" = parte), para salientar a idéia de que as proposições fundamentais de tal formulação se referem, não ao todo, mas a uma parte de um UTD.

Aliadas às vantagens de uma formulação da TD em termos de estados extensivos (como já fizera Gibbs), a formulação holotrópica da TD apresenta as seguintes vantagens adicionais:

1) deixa clara a oposição ideológica entre Termodinâmica e Mecânica;

2) levanta questões ideológicas relevantes a outros domínios da Física.

3) permite ao principiante uma melhor compreensão dos problemas de TDC, através de uma metodologia uniforme;

4) inclue, no seu bojo, os Princípios da TD merotrópica aplicando os Princípios universais da TD holotrópica ao caso particular de um U composto por uma única estrela TD isolada, e finalmente,

5) pela transparência de seus Princípios, referentes à Teoria Clássica de um UTD, a formulação holotrópica da TDC nos permite investigar as possibilidades de uma generalização da TDC rumo a uma TDG, referente ao comportamento de sistemas acerca dos quais podemos duvidar da aplicabilidade dos princípios fundamentais da TDC (p.ex. sistemas pequenos, e sistemas em equilíbrio questionável)

Passando o carro (entropia) "a frente dos bois" pode-se salientar que a formulação merotrópica da TDC pode se realizar sob duas formas ("representations" no dizer de Callen): a "representação em energia" e a "representação em entropia". Inovando, mais uma vez, na terminologia podemos dizer que a formulação merotrópica da TDC pode se realizar sob duas formas (para evitar anglicismos mal-sonantes):

a) forma "ergotrópica" da TDC, na qual a energia de uma estrela TD é encarada como "função" do estado TD de estrela, estado esse imaginado como descrito por variáveis "independentes", entre as quais a entropia de estrela α : $E^{\alpha} = E^{\alpha}(S^{\alpha}, X^{\alpha}...)$;

b) forma "entrópica" da TDC, na qual a energia de uma estrela TD é imaginada como "variável (independente) de estado" TD da estrela, que juntamente com as restantes variáveis de estado, nos fornecem a entropia como "função de estado": $S^{\alpha} = S^{\alpha}(E^{\alpha}, X^{\alpha}...)$.

Malgrado as demais desvantagens de qualquer formulação merotrópica da TD, convem salientar que a forma entrópica dessa formulação, embora preterida por razões históricas (pretensão em fixar, através do conceito de energia, as raízes da TD no solo da Mecânica), essa é a forma da TD merotrópica mais apta a um entrelaçamento com outros ramos da Física, via Mecânica Estatística.

Finalmente justifico a inovação na terminologia:

a) "ergotrópico" tem a intenção de ressaltar que se trata de um ponto de vista que salienta as "transformações de energia", enquanto que

b) "entrópico" tem a intenção de ressaltar que se trata de um ponto de vista que salienta as "transformações de entropia". Infelizmente Clausius, que em 1865 introduziu o termo "entropia", não deixou registrada a motivação para a sua escolha dessa formação etimológica (en + tropos = ? + tropos).

Esclarecidos esses pontos introdutórios acerca das possíveis formulações diversas da TDC, aos poucos veremos que, parafraseando Marx (ou Engels?) em relação à dialética de Hegel, podemos dizer que a TDC, além de merotrópica, em sendo ergotrópica (herança da visão "em energia" do séc. XIX), está de cabeça para baixo, e que agora podemos colocá-la sobre seus pés, através de uma forma entrópica da formulação holotrópica.

Em princípio são possíveis oito modos de apresentação da TDC:

a = formulação b = variáveis de estado c = forma

1	MEROTRÓPICA (ou)	(a)	INTENSIVAS (ou)	(a)	ERGOTRÓPICA (ou)
2	HOLOTRÓPICA	(a)	EXTENSIVAS	(a)	ENTRÓPICA

(1,1,1) Joule (1842), Maxwell (1871); (1,1,2) ; (1,2,1) Gibbs (1873), Callen (1960); (1,2,2) e por outro lado: (2,1,1); (2,1,2), (2,2,1) e finalmente (2,2,2) que é a formulação holotrópica adotada neste Curso.

sobre as questões que dizem respeito ao que os sistemas termodinâmicos tem de universal. Esta tarefa pertence, de fato, à Termodinâmica.

Se existe nos dias de hoje tantos malentendidos a respeito das transições de fase, isto muito se deve à maneira canhestra com a qual se aprende e se trabalha com a Termodinâmica. Esta maneira, que chamamos de formulação merotrópica energética, privilegia a energia de um sistema, sujeito a agentes externos, como a variável dependente do problema termodinâmico† . Com isto o raciocínio termodinâmico se torna um tanto tortuoso, sendo difícil a compreensão do lugar dos princípios fundamentais nas equações com as quais o estudante e o trabalhador da Termodinâmica devem lidar.

A importância da formulação Holotrópica foi reconhecida por N. Bernardes, que lhe deu este nome e a desenvolveu. Ela é, pode-se com certeza afirmar, a maneira natural de se tratar a Termodinâmica. Na formulação Holotrópica privilegiamos a entropia como a variável dependente, descrevendo a Termodinâmica de um universo composto (por definição um sistema isolado formado por partes que possuem existência individual) pela sua entropia S_U (no caso da Termodinâmica Clássica esta é igual à soma das entropias de suas partes). Isto nos permite expressar a Termodinâmica de uma maneira que faz forte apelo à intuição, colocando os problemas numa forma muito simples de serem enunciados e assim resolvidos. Reproduzimos na página oposta notas de aula elaboradas por N.

---

† Sem dúvida podemos falar num predomínio do modo de pensar das Mecânicas sobre o da Termodinâmica na coletividade dos físicos, ao que podemos atribuir a maneira como em geral esta última é tratada e, por exemplo, a interpretação mais usual da Mecânica Estatística que a vê como a explicação da Termodinâmica a partir dos "princípios fundamentais" da Mecânica.

Bernardes (curso "Termodinâmica", ministrado no IFUSP no segundo semestre de 1989) que esclarecem, com mais detalhe, a terminologia que adotamos aqui.

Esperamos com esta dissertação dar um bom exemplo da facilidade que a formulação Holotrópica traz ao trato dos problemas termodinâmicos. Escolhemos o fenômeno conhecido como transição de fase de primeira ordem (e o ponto crítico associado a ela) como uma instância onde todos podem ganhar, mesmo que seja um pouco mais de clareza, conhecendo a versão da Termodinâmica Holotrópica.

Poderemos - ou melhor, deveremos - assumir sem susto que a entropia de um universo é uma função sem concavidade definida e com isto seremos capazes de explicar de uma maneira clara as descontinuidades nas funções termodinâmicas do equilíbrio, mostrando que elas não tem o sentido físico de variações infinitamente bruscas. Explorando as propriedades das transformadas de Legendre e seu significado físico (num universo típico constituído por um corpo de prova e reservatórios de calor e trabalho) veremos como a entropia do corpo de prova acaba sendo substituída, em quase todos os casos, pela sua envoltória côncava. Chegamos, finalmente, ao motivo de tanta importância que se dá à concavidade das funções do equilíbrio: os universos típicos da Termodinâmica experimental se comportam assim. Sem considerá-la como uma imposição teórica conseguimos, contudo, nos livrar da

AGRADECIMENTOS

A Newton Bernardes, não só pela orientação e pelos férteis ensinamentos, mas principalmente pela generosidade com que me introduziu à sua rica visão do mundo, da ciência e da termodinâmica.

A Espanhol e a Fontes, colegas de grupo, pelas discussões e sugestões, além da ajuda na edição eletrônica do texto.

A Enza e a Rose, secretárias do Departamento, que sempre me atenderam com um simpático sorriso todas as vezes que as importunei.

Aos colegas do Departamento, frequentadores da sala de micros, pela gentileza com que me ajudaram a lidar com os problemas inevitáveis a um não-iniciado em microcomputadores.

Às turmas de 1988 e 1989 do curso de Termodinâmica deste Instituto, das quais fui monitor, pelo interesse na exposição do conteúdo desta dissertação que tive a oportunidade de lhes fazer.

Ao CNPq e à comissão de Pós-graduação deste Instituto pela bolsa de estudos que me garantiu as condições de realizar este trabalho.

A Tânia, pelo grande estímulo.

E a Luciene, Daniel, Tiago, Clara e, "last but not the least", Vera, que souberam se conformar com a privação de atenção que este trabalho fez inevitável e mesmo assim nunca me faltaram com seu fundamental apoio.

sensação incômoda introduzida pelas descontinuidades[†] . Será fácil também compreender o fenômeno da metaestabilidade e descrever as transições de fase propriamente ditas (o passar de uma fase a outra) como processos físicos, reversíveis ou irreversíveis, que ocorrem num laboratório.

Analisaremos o comportamento de um universo nas vizinhanças de um ponto crítico isolado, com o que obteremos os mesmos resultados que já se convenciona chamar "clássicos", os dos modelos mecânico estatísticos de campo médio e os da teoria de Landau. Isto é exatamente o que seria de se esperar já que, como poderemos ver, todas estas teorias acabam por corresponder exatamente à teoria Termodinâmica Clássica, independentemente do modelo específico desenvolvido. A teoria fracassa, portanto, em descrever a singularidade no calor específico que se verifica experimentalmente no ponto crítico na maioria das transições. Isto é próprio da Termodinâmica Clássica (e não de um modelo em particular), resultado da aplicação de uma regra aditiva de composição da entropia do universo sobre as entropias das partes, tomadas por hipótese como funções analíticas.

[†] É importante notar que a confusão sobre a problemática concavidade/descontinuidades é um mal moderno, fruto do olvido dos grandes clássicos da Termodinâmica, seus fundadores. Esta confusão assolou o autor desta dissertação (que só consegui desfazer da maneira que estou me esforçando por expor, aqui, clara) e com certeza incomoda ao pensamento de muitos outros, iniciantes ou veteranos da Termodinâmica; não era este o caso, entretanto de Gibbs[(1)] e Maxwell[(2)] que tratam deste tema de uma maneira muito semelhante à que faremos aqui. Em particular, não impõe de saída que a entropia tenha concavidade definida em todo seu domínio, como fazem por exemplo Huang[(3)] e Tisza[(4)].

II- TERMODINÂMICA CLÁSSICA HOLOTRÓPICA.

Nosso objetivo neste capítulo é apresentar os aspectos mais importantes da Termodinâmica Clássica na formulação Holotrópica. Buscaremos, a partir dos princípios fundamentais da Termodinâmica, definir a entropia clássica de um universo e com isso descrever seu comportamento, em particular seu estado de equilíbrio. A partir da postulação de um princípio dinâmico discutiremos a existência de estados estacionários, estáveis ou instáveis, e exploraremos a relação que existe entre a convexidade da entropia do universo e a não unicidade do estado de equilíbrio, intimamente ligada aos fenômenos conhecidos por "transição de fase".

Concluiremos este capítulo definindo a regra de composição da entropia clássica de um universo em equilíbrio. Com o que discutimos aqui pretendemos ter erigido uma base para a discussão do capítulo seguinte, ao mesmo tempo em que teremos exposto os fundamentos da Termodinâmica Clássica Holotrópica de uma maneira, ainda que superficial, autocontida.

a) Os princípios ideológicos da Termodinâmica Holotrópica.

A Termodinâmica se baseia, como toda ciência, numa plataforma ideológica. Talvez mais do que em qualquer outro ramo da física é fundamental a discussão desta plataforma para que se tenha um bom entendimento da Termodinâmica e das contradições que ela traz ao espírito do físico muito mais conforme, em geral, ao pensamento das Mecânicas.

Não teremos condições aqui de tratar este assunto com toda a profundidade que merece, mas também não poderíamos nos furtar a discuti-lo mesmo que de uma maneira rápida e talvez deficiente. Vamos, segundo o trabalho de N. Bernardes[5], explicitar os princípios ideológicos da Termodinâmica como sendo

i) Princípio do isolamento perfeito: é ideológicamente possível considerar tudo que intervém num fenômeno como isolado de todo o resto. Este princípio é ancilar a toda a ciência pois permite delimitar o objeto, distinguindo-o do cosmos e dando-lhe autonomia. A este objeto isolado chamaremos de <u>universo</u> (U). O princípio do isolamento perfeito é ainda condição necessária ao postular dos princípios de conservação num universo (energia, massa, etc.).

ii) Dogma da descrição completável: um universo é descrito pelo conjunto de seus estados. Finito ou infinito, este conjunto deve ser enumerável; os estados distinguem-se uns dos outros por propriedades diferentes. Caso dois estados possuíssem as mesmas propriedades não seriam estados diferentes. Tudo que pode ser dito de um universo num instante é dito pelas propriedades do estado do universo neste instante.

iii) Princípio da fragmentação: todo objeto físico pode ser fragmentado. Se estes fragmentos possuem existência autônoma (podem ser estudados independentemente uns dos outros) e se a operação fragmentação/recomposição for reversível (se não "matarmos" o objeto U com esta dissecção), então o conjunto dos estados do

universo será o produto direto dos conjuntos dos estados das partes. Quando o estado de um U num instante t for descrito como a superposição dos estados das partes neste mesmo instante diremos então que este U possue uma regra de composição conjuntiva (não é este o caso na Mecânica Quântica, por exemplo).

Estes princípios, mais do que afirmarem algo sobre a física dos objetos da Natureza, o que fazem é definir a natureza dos objetos da Física. Com certeza a Física não aborda todos os fenômenos, nem poderíamos considerar que os que ela aborda sejam mais "fundamentais"; são, apenas, mais simples.

Podemos encarar também desta forma os dois princípios ideológicos que distinguem os objetos da Termodinâmica dos do resto da Física (as mecânicas Hamiltonianas e/ou Lagrangeanas como a clássica, a relativística, a quântica e as teoria de campo):

iv) Princípio da evolução: um processo num universo termodinâmico é uma sequência ordenada de estados. Espontaneamente (o que é redundância falar sobre um U) um universo jamais recorre a um estado pelo qual já haja passado.

v) Princípio da Jouleanidade: um universo termodinâmico tende, com o passar do tempo, a um estado de equilíbrio no qual cessam todas as transformações (todos os processos) que ocorrem. Este estado final depende apenas da energia total e dos vínculos - grandezas conservadas e configuração fixa - a que o U esteja submetido; sendo assim é possível determinar o estado de equilíbrio a partir de uma propriedade física expressa por uma função matemática. Esta função é chamada "entropia" e depende apenas da energia, das grandezas extensivas e da configuração do universo.

Muita polêmica pode ser levantada sobre o "status" destes princípios ideológicos. Será a Termodinâmica uma Mecânica grossa, imperfeita, "macroscópica", ou será a reversibilidade intrínseca aos objetos do resto da Física apenas uma aproximação idealizada ao comportamento dos objetos físicos reais? O que dizer , por exemplo,da "explicação" da irreversibilidade pela impossibilidade real do isolamento de qualquer objeto físico (ainda mais se

estivermos efetuando medidas sobre ele) ?

Esta polêmica pode ser muito sadia à Ciência, se estiver claro aos polemistas seu caráter ideológico. Mostrar este caráter é, sem dúvida, um dos maiores méritos dos trabalhos e ensinamentos de N. Bernardes. Não vamos aqui extender mais esta discussão; vamos, como já dissemos, tomar estes princípios como definidores dos objetos dos quais a Termodinâmica se ocupará.

Estes princípios que discutimos, só de passagem, são os que estão por trás das "leis da Termodinâmica", formuladas usualmente como:

- Lei zero : existe o estado de equilíbrio num universo.
- Primeira lei : a energia de um universo se conserva† .
- Segunda lei : a entropia de um universo nunca diminue no decorrer de um processo temporal.

(não nos interesa aqui discutir a terceira lei, a "lei de Nernst".)

Note-se que as leis da Termodinâmica são expressas numa maneira que torna natural a formulação holotrópica, formulação esta que explicitaremos a seguir. A Termodinâmica nada pode afirmar sobre as partes de um universo sem levar em conta o que acontece a todo o resto. Em uma situação particular, como a que analisamos no Cap. III e que corresponde ao grosso das situações experimentais, é possível estudar o comportamento de um universo focalizando nossa atenção em apenas uma das partes; mesmo neste caso a formulação holotrópica é mais adequada por permitir melhor a compreensão "intuitiva" dos problemas da Termodinâmica e esclarecer, como veremos nesta dissertação, questões meio nebulosas ligadas às transições de fase.

A formulação holotrópica da Termodinâmica consiste no enfoque

---

† Uma forma mais sofisticada desta lei, mais próxima ao princípio da Jouleanidade é a afirmação "a energia interna é uma variável de estado".

nas transformações ("tropos") que se processam na entropia de um universo ("holos"). Ela revela uma série de problemas interessantes nos casos onde não se pode passar à formulação merotrópica (transformações que sofre a parte),e mesmo também quando isto é possível. É, por outro lado, de fundamental importância para a compreensão da relação entre a Termodinâmica e a Mecânica Estatística (Bernardes[6]).

Pelo princípio da fragmentação deve ser possível descrever o estado termodinâmico de um universo composto em termos dos estados de suas partes. A Termodinâmica Clássica, conjuntiva, define uma função entropia instantânea (em geral fora do equilíbrio) como sendo

$$S_U(t) = \sum_i S_i(t) \qquad (II-1)$$

(onde i é um índice que designa as partes do universo). Esta é a regra de composição de entropia mais simples possível. É, contudo, capaz de dar conta satisfatoriamente da maioria dos problemas que a Termodinâmica tem levantado. Um ponto onde talvez ela falhe éjustamente em prever a divergência no calor específico associada a pontos críticos.

Devemos dizer que não é um ponto pacífico a definição de uma entropia fora de equilíbrio, sendo, considerada por alguns como desprovida de sentido físico. Isto certamente não pode ser levado às últimas consequências sob pena de descartar a possibilidade de descrição de processsos dinâmicos. O que faremos a seguir conseguirá de uma certa maneira conciliar os dois pontos de vista, já que definiremos a entropia fora de equilíbrio de um universo no qual as partes estão em equilíbrio interno (o que permite definir sem dificuldades as entropias $S_i(t)$). Não será um arroubo muito grande, portanto, escrever a expressão (II-1).

b) Entropia clássica de um universo composto por partes em equilíbrio interno.

Façamos uma hipótese de trabalho que nos permitirá escrever de uma maneira bastante simples a entropia clássica, expressão (II-1). Suponhamos que todas as partes do U estejam em equilíbrio interno; isto significa que não nos interessa fragmentar estas partes em partes ainda menores já que provavelmente nada ganharemos com isto (e, de fato, na Termodinâmica Clássica nada ganhamos). Nestas condições a entropia de cada parte i será

$$S_i(t) = S_i^{eq}(E_i(t), \{\xi_i(t)\}) \qquad (II-2)$$

É de fundamental importância que os processos que ocorrem com as partes sejam suficientemente lentos - quasiestáticos - para que esta hipótese seja realista. Pelo princípio da Jouleanidade, que cada parte individualmente deve obedecer, a entropia S_i^{eq} só depende dos valores de $E_i, \{\xi_i\}$ (energia e um conjunto de grandezas extensivas) e de vínculos tipo configuração.

Vamos por simplicidade tomar um universo U composto por duas partes, A e B (simbolicamente, U=A+B). Consideremos que as partes trocam apenas energia (E) e uma grandeza extensiva (X). Não nos interessará aqui discutir o caso quando a configuração (do U e/ou das partes) é deixada variar e trataremos então o volume como uma grandeza extensiva (o volume seria, mais propriamente, uma grandeza de configuração; não podemos defini-lo como um operador quântico assim como é possível para as grandezas extensivas como número de partículas, magnetização, momento, etc.). Já que nenhuma outra grandeza extensiva é deixada variar neste universo, a entropia S_U poderá ser escrita como

$$S_U = S_A^{eq}(E_A, X_A) + S_B^{eq}(E_B, X_B) = S_U(E_A, X_A, E_B, X_B)$$

(II-3)

(a partir de agora omitiremos o superescrito "eq" quando nos referirmos à entropia das partes).

Neste universo valem as leis de conservação

$$E_U = E_A + E_B + V_{AB} = \text{cte.}$$

e (II-4)

$$X_U = X_A + X_B = \text{cte.}$$

Vamos fazer agora outra hipótese que simplificará nosso trabalho e ainda assim permitirá descrever situações bastante gerais. Suponhamos que A e B interagem muito fracamente, ou seja, que o potencial da interação V_{AB} é suficientemente pequeno† em relação a E_A e E_B para que possamos escrever

$$E_U \cong E_A + E_B \cong \text{cte.} \qquad \text{(II-5)}$$

A entropia S_U se escreverá agora

$$S_U = S_A(E_A, X_A) + S_B(E_U - E_A, X_U - X_A) = S_U(E_U, X_U; E_A, X_A) \qquad \text{(II-6)}$$

No estado de equilíbrio a entropia não pode, pela Jouleanidade, depender de E_A, X_A. Teremos então

---

† A consideração dos casos onde a interação não pode ser desprezada é muito interessante mas não a desenvolveremos aqui nesta dissertação. É possível, por exemplo, justificar o deslocamento de Bernardes (discutido no ítem III-c) pela aplicação da regra de composição (II-24) a universos onde a interação é significativa (Lima[7]).

$$S_U^{eq} = S_U^{eq}(E_U, X_U) = S_U(E_U, X_U; E_A^*, X_A^*) =$$

$$= S_A(E_A^*, X_A^*) + S_B(E_U - E_A^*, X_U - X_A^*) \qquad \text{(II-7)}$$

onde $E_A^* \equiv E_A^*(E_U, X_U)$ e $X_A^* \equiv X_A^*(E_U, X_U)$ caracterizam o estado termodinâmico da parte A (e por decorrência da parte B) quando o universo está em equilíbrio (vamos a partir de então omitir também o superescrito "eq" em $S_U^{eq}(E_U, X_U)$).

c) Princípio dinâmico: lei das forças e dos fluxos. Estados estacionários.

A segunda lei da Termodinâmica pode ser expressa como

$$\frac{dS_U}{dt} \geq 0 \qquad \text{(II-8)}$$

Pelo que obtivemos no ítem anterior isto deve ser escrito como

$$\frac{dS_U}{dt} = (\theta_A - \theta_B)\frac{dE_A}{dt} + (\Pi_A - \Pi_B)\frac{dX_A}{dt} \qquad \text{(II-9)}$$

onde

$$\theta_i \equiv \left.\frac{\partial S_i}{\partial E_i}\right]_{X_i} \quad \text{e} \quad \Pi_i \equiv \left.\frac{\partial S_i}{\partial X_i}\right]_{E_i} \qquad \text{(II-10)}$$

(i = A,B)

são definidas como as intensidades dos estados fragmentos. Deve ser feita a ressalva que os fluxos dE_A/dt e dX_A/dt sejam suficientemente pequenos para que o processo possa ser considerado quasiestático.

As leis da Termodinâmica devem ser suplementadas por um princípio dinâmico que nos permita descrever as taxas de variação temporal das grandezas extensivas das partes. No caso da Termodinâmica Clássica este é representado pela lei que associa os fluxos às diferenças entre as intensidades das partes:

$$\frac{dE_A}{dt} = f(\Delta\theta, \Delta\Pi)$$

e $$\qquad \text{(II-11)}$$

$$\frac{dX_A}{dt} = g(\Delta\theta, \Delta\Pi)$$

valendo

$$\frac{dE_A}{dt} = \frac{dX_A}{dt} = 0 \iff \Delta\theta = \Delta\Pi = 0 \qquad \text{(II-12)}$$

Para $\Delta\theta$ e $\Delta\Pi$ pequenos (isto é razoável já que para valer a expressão (II-2) os fluxos devem ser pequenos) poderemos então escrever:

$$\frac{dE_A}{dt} = L_{11}\Delta\theta + L_{12}\Delta\Pi$$

e $\qquad$ (II-13)

$$\frac{dX_A}{dt} = L_{21}\Delta\theta + L_{22}\Delta\Pi$$

$L_{11}\Delta\theta^2 + (L_{12} + L_{21})\Delta\theta\Delta\Pi + L_{22}\Delta\Pi^2$ haverá de ser uma forma positiva definida para que valha a expressão (II-1).

Os estados estacionários do universo, definidos como sendo aqueles para os quais todas as taxas de variação são nulas, são portanto todos os estados para os quais se tenha

$$\theta_A(E_A, X_A) = \theta_B(E_U - E_A, X_U - X_A)$$

e $\qquad$ (II-14)

$$\Pi_A(E_A, X_A) = \Pi_B(E_U - E_A, X_U - X_A)$$

Esta lei pode ser justificada como uma generalização da observação empírica de que diferenças entre intensidades engendram fluxos espontâneos (diferença de temperatura engendra fluxo de calor, etc.) que, por definição, aumentam a entropia S_U.

Na superfície $S_U(E_U, X_U; E_A, X_A) = S_A(E_A, X_A) + S_B(E_U - E_A, X_U - X_A)$ os estados estacionários correspondem a extremos (máximos ou mínimos), pontos de sela ou de inflexão, já que neste pontos são nulas as derivadas

$$\left.\frac{\partial S_U}{\partial E_A}\right]_{E_U, X_U, X_A} = \theta_A - \theta_B$$

$$\left.\frac{\partial S_U}{\partial X_A}\right]_{E_U, X_U, E_A} = \Pi_A - \Pi_B \qquad \text{(II-15)}$$

A existência de mais de um estado estacionário e a estabilidade destes estados estacionários está relacionada à convexidade de S_U. Afim de podermos prosseguir deveremos abrir um parênteses para definir em bases firmes os conceitos que necessitaremos de função convexa, função côncava e de convexidade de uma função numa região. É isto o que será feito no ítem seguinte.

d) **Concavidade de funções de uma e duas variaveis.**

Pedimos licença para contrariar a tradição de se falar em "convexidade" (que chega ao extremo de alguns autores preferirem falar em "convexa para baixo" ao invés de "côncava") e no lugar falarmos em "concavidade" de uma função. A razão mais forte para isto é que lidamos, na Termodinâmica Holotrópica, com funções que são ou côncavas (em todo seu domínio) ou predominantemente côncavas. Já que vamos aqui uniformizar uma linguagem que usaremos ao longo de toda a dissertação, preferimos fazê-lo desta maneira.

Dizemos que uma função de uma variável y(x) tem concavidade definida quando, quaisquer que sejam x_1 e x_2

$$y(\tilde{x}) < \tilde{y}$$

ou (II-16)

$$y(\tilde{x}) > \tilde{y}$$

onde

$$\tilde{x} \equiv (1-a)x_1 + ax_2$$
$$\tilde{y} \equiv (1-a)y(x_1) + ay(x_2),$$

com $0 \leq a \leq 1$.

Nestes casos y(x) é dita, respectivamente, convexa ou côncava. Na fig. II-1 representamos uma função côncava definida. Como se vê, se y é côncava então -y é convexa e vice-versa.

De maneira semelhante dizemos que uma função de duas variáveis y(x,z) é côncava ou convexa definida conforme, respectivamente,

$$y(\tilde{x},\tilde{z}) > \tilde{y}$$

ou (II-17)

$$y(\tilde{x},\tilde{z}) < \tilde{y}$$

onde

$$\tilde{x} \equiv (1-a-b)x_1 + ax_2 + bx_3,$$
$$\tilde{z} \equiv (1-a-b)z_1 + az_2 + bz_3 \quad e$$

Fig. II 2a

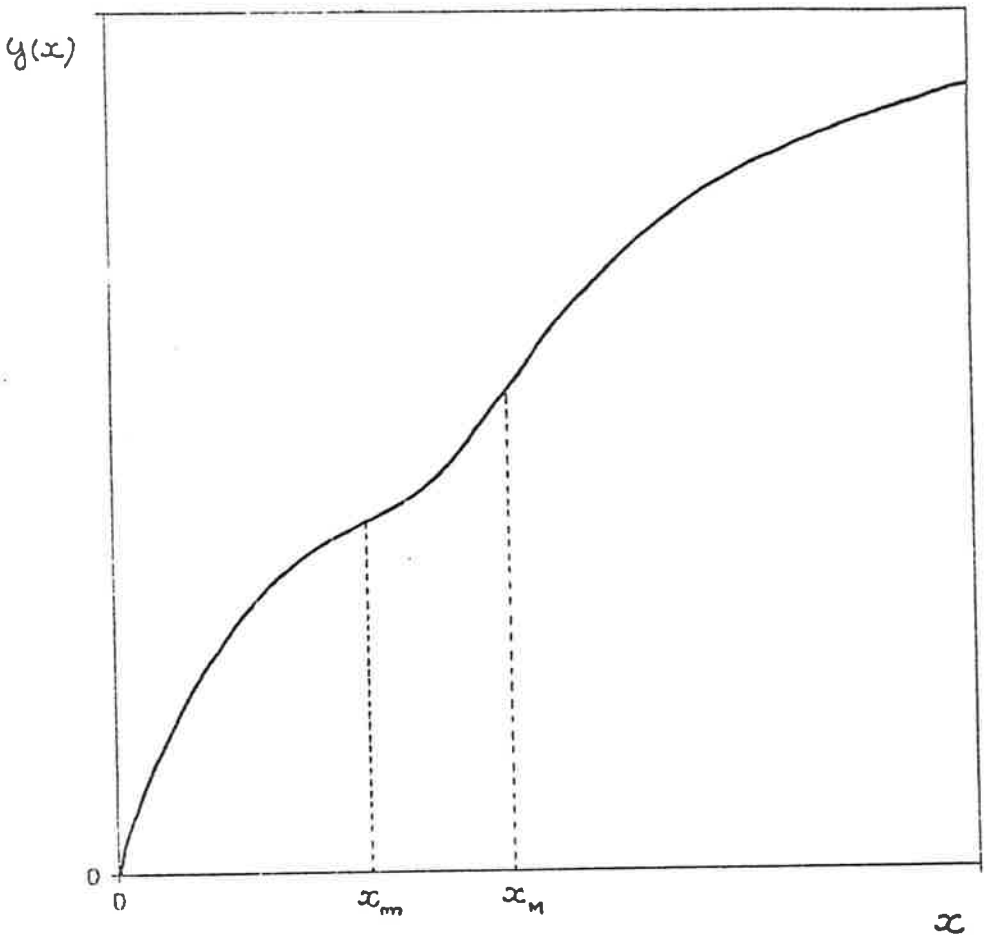

Fig. II-2a. y(x) função côncava exceto num intervalo.

A função y(x) é convexa no intervalo entre x_m e x_M e côncava fora dele. Em $x = x_m$ ou x_M a função não possui concavidade definida (sua derivada segunda se anula nestes pontos).

Fig. II-1

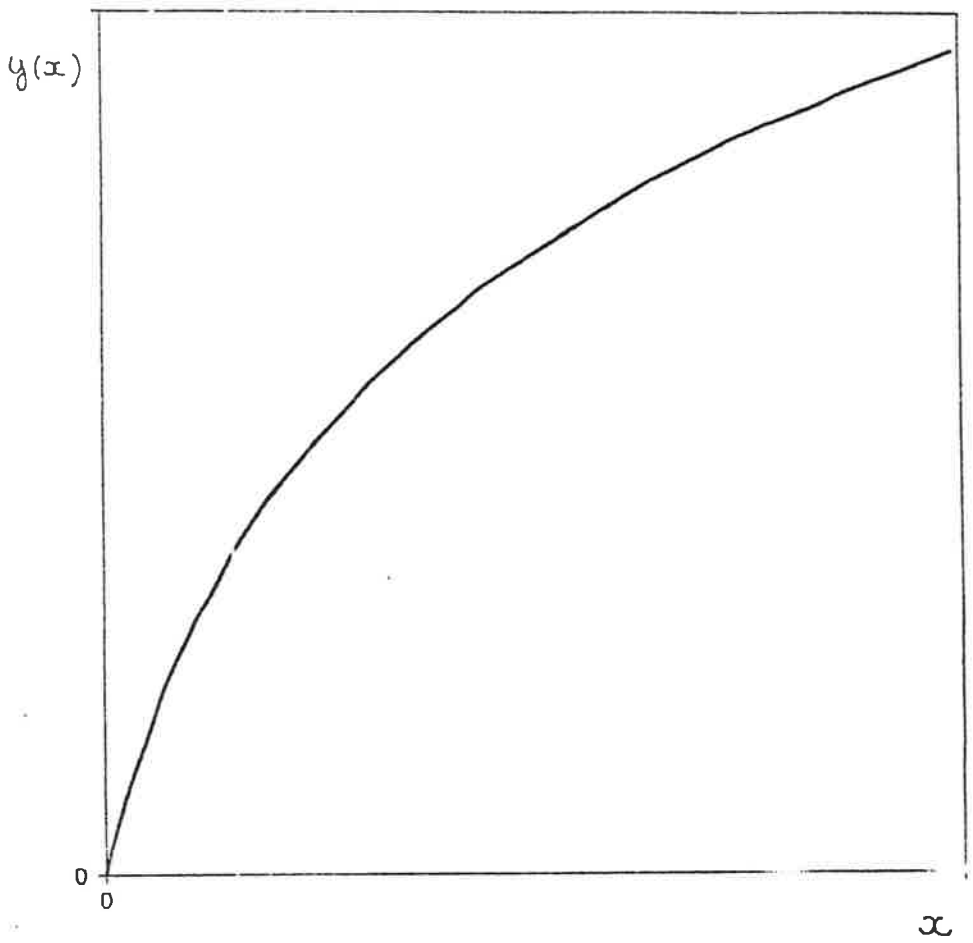

Fig. II-1. y(x) função côncava de uma variável.

Fig II-2b

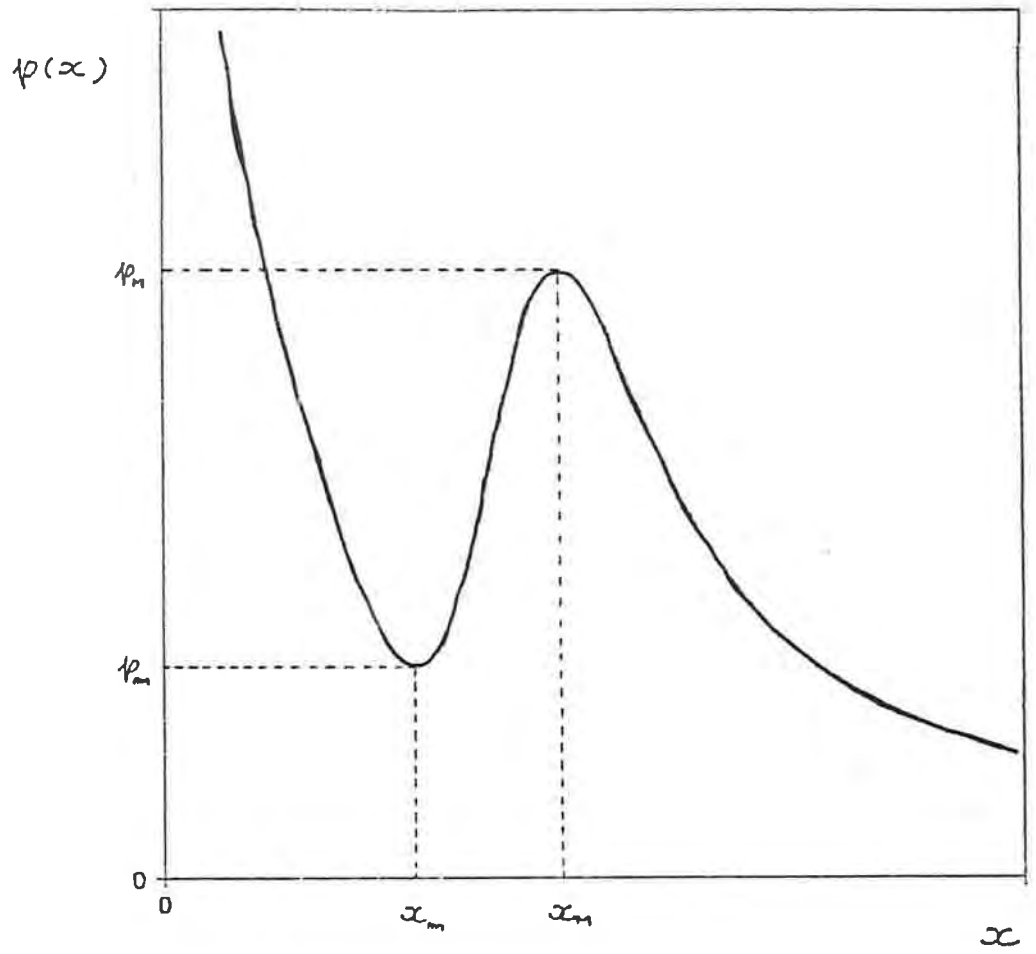

Fig. II-2b. p(x) derivada de uma função côncava exceto num intervalo.

A derivada de y(x) (Fig. II-2a) é crescente no intervalo entre x_m e x_M e decrescente fora dele. p_m e p_M são extremos locais de p(x).

$$\tilde{y} \equiv (1-a-b)y_1 + ay_2 + by_3 ,$$

com $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$ e $0 \leq a+b \leq 1$.
Se isto não valer para qualquer terno (x_1,z_1), (x_2,z_2) e (x_3,z_3) então y não possui concavidade definida.

Esta definição é equivalente a dizer que uma função côncava é tal que sua curva (superfície) está sempre abaixo de uma reta (plano) que a tangencie. Em outras palavras, num deslocamento infinitesimal δx (δx e δz) sobre qualquer ponto x (x e z),

$$\delta_x y < y'\delta x$$

$$(\delta_{x,z} y < y_x'\delta x + y_z'\delta z) \qquad \text{(II-18)}$$

onde
$y' \equiv dy/dx$ ($y_x' \equiv \partial y/\partial x$ e $y_z' \equiv \partial y/\partial z$). Se isto não valer em todos os pontos então y não tem concavidade definida (se valer, y é côncava neste caso, convexa se a desigualdade acima for invertida). Esta última definição de concavidade nos será mais útil por permitir tratar a concavidade como propriedade da função num ponto e não desta como um todo: diremos que uma função tem concavidade definida num domínio se em todos os pontos deste domínio a função tem a mesma concavidade.

Numa função de uma variável só é possível que a concavidade não seja definida em pontos isolados. Em outras palavras, uma função de uma variável é sempre côncava ou convexa por intervalos, intervalos estes separados por pontos onde a concavidade não é definida. Mostramos na fig.II-2 uma função côncava-convexa-côncava como exemplo do tipo de funções com as quais nos defrontaremos no decorrer desta dissertação. Uma função de duas variáveis, por outro lado, pode não ter concavidade definida em regiões ou mesmo em todo seu domínio. Teremos em geral

$$\delta y - y'\delta x - y'\delta z \cong \frac{1}{2}\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}\Big]_z \delta x^2 + \frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{\partial y}{\partial x}\right]_z \Big]_x \delta x \delta z + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 y}{\partial z^2}\Big]_x \delta z^2 \qquad \text{(II-20)}$$

Fig. II-3.

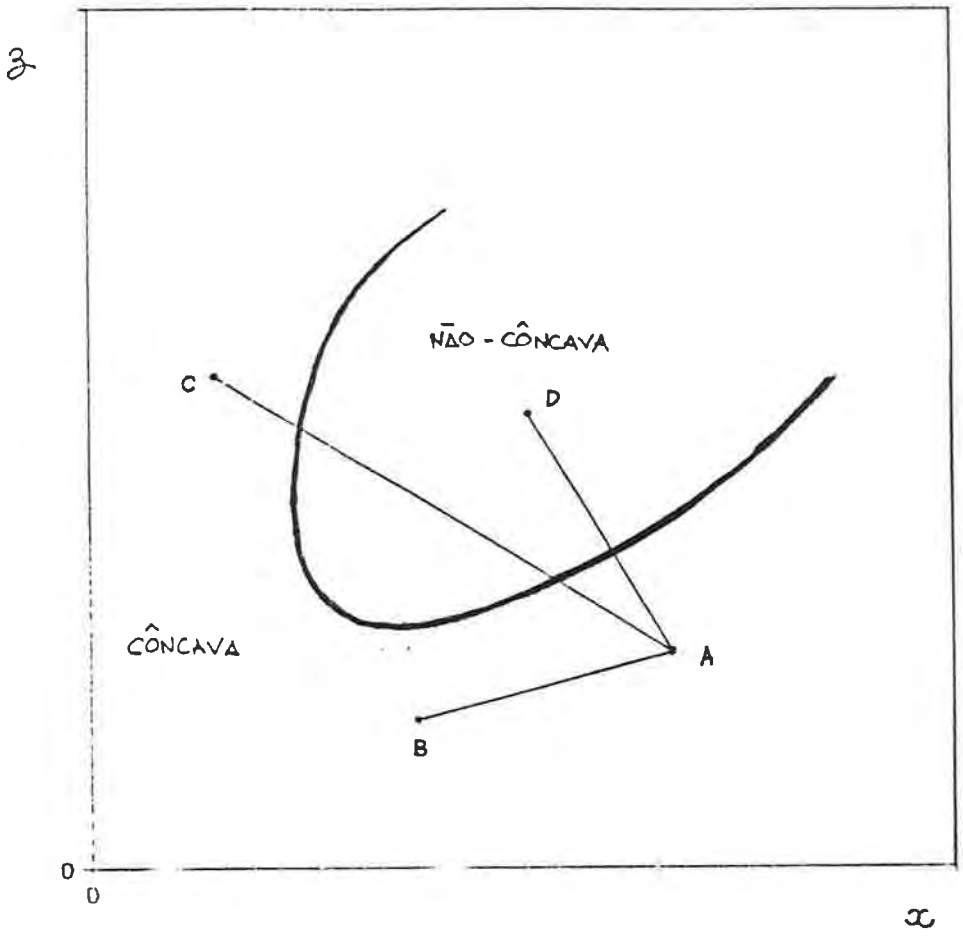

Fig. II-3. Sobre a possível ocorrência em diferentes pontos dos mesmos valores das derivadas de uma função de duas variáveis $y(x,z)$.

A função $y(x,z)$ não é côncava na região hachuriada. As derivadas y'_x e y'_z podem assumir os mesmos valores nos pontos A e C ou A e D. Não podem, contudo, em A e B já que estes pontos estão conectados por um segmento de reta inteiramente contido numa região de concavidade definida.

Para que y(x,z) seja côncava ou convexa definida numa região esta forma quadrática deverá ser necessariamente, respectivamente, negativa definida ou positiva definida nesta região; caso contrário seu sinal dependerá da relação entre os deslocamentos δx e δz. A condição necessária e suficiente para que (II-20) tenha sinal definido é (ref.8)

$$\left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}\right)_z \left(\frac{\partial^2 y}{\partial z^2}\right)_x - \left[\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right]_x^2 > 0 \qquad \text{(II-21)}$$

o que implica que

$$\left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}\right)_z \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 y}{\partial z^2}\right)_x \qquad \text{(II-22)}$$

devem ter o mesmo sinal para que y tenha concavidade definida. A condição (II-21) pode não ser satisfeita em regiões finitas do plano x,z mesmo quando as derivadas "puras" (II-22) tem o mesmo sinal (ou seja, mesmo quando y tem a mesma concavidade em x para z mantido fixo e em z para x mantido fixo).

Uma decorrência importante do fato de uma função analítica y ter concavidade definida numa região do seu domínio é a <u>monotonicidade</u> de suas derivadas, decrescente se y é côncava ou crescente se convexa. Como resultado suas derivadas y'_x e y'_z não poderão assumir os mesmos valores em pontos diferentes ligados por um segmento de reta totalmente contido numa região de concavidade definida (fig. II-3). O argumento é como segue:

Definimos a derivada total de y na direção da reta que liga os dois pontos,

$$\frac{dy}{dt} \equiv a.\frac{\partial y}{\partial x} + b.\frac{\partial y}{\partial z} \qquad \text{(II-23)}$$

Dentro de uma região de concavidade definida dy/dt é monotônica, já que (II-21) tem aí sinal definido. Sendo assim dy/dt não poderá assumir o mesmo valor em pontos diferentes situados sobre um segmento de reta contido inteiramente nesta região. Ora, que dy/dt seja igual nos dois pontos é condição necessária para que y'_x e y'_z sejam iguais neste dois pontos, o que prova o que queríamos.

Fig. II-4.

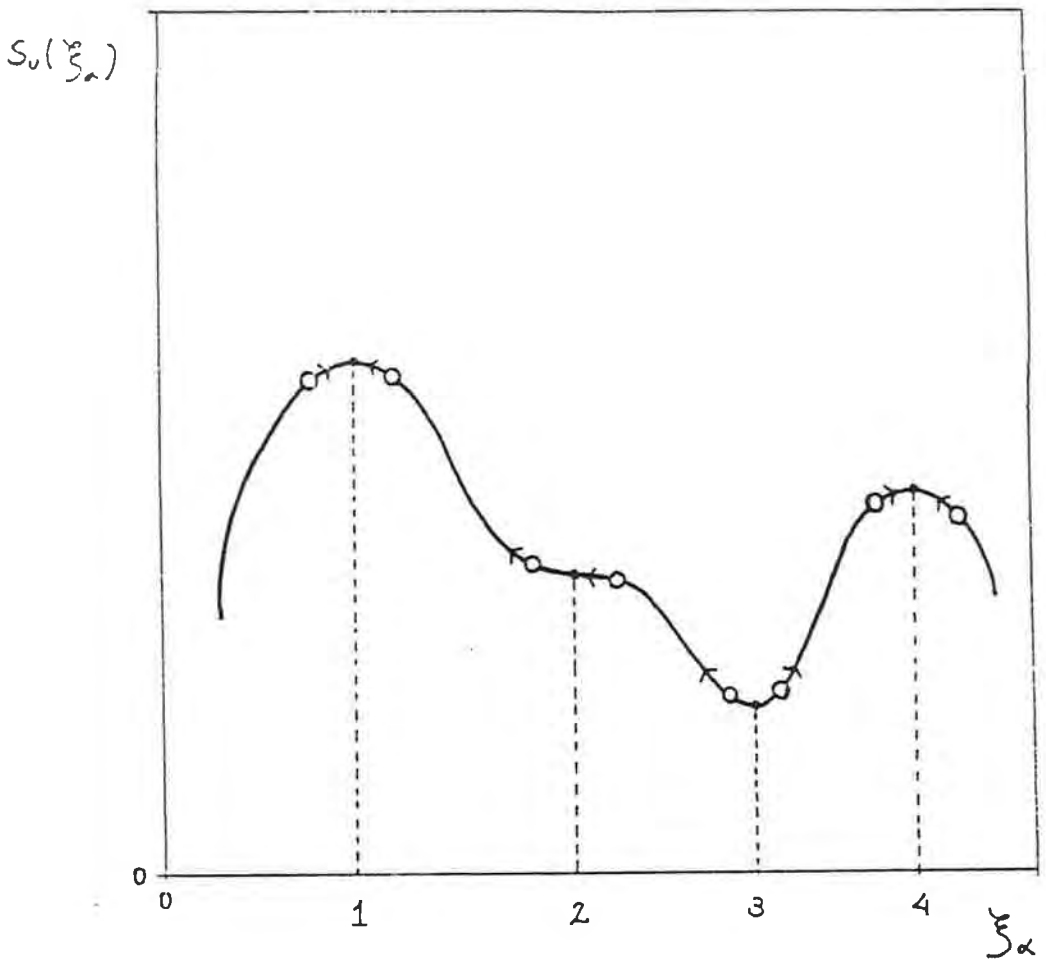

Fig. II-4. Estabilidade dos estados estacionários.

As setas indicam a direção da evolução espontânea do universo a partir de condições iniciais próximas aos estados estacionários 1,2,3 e 4. 1 e 4 são estados estacionários estáveis; por ser maior, 1 é o estado de equilíbrio e 4 um estado metaestável. 2 e 3 são estados estacionários instáveis; 2, um ponto de inflexão, é instável em relação a perturbações $\delta\xi_\alpha$ negativas e estável em relação às do sinal oposto, enquanto 3, um mínimo, é instável em relação a perturbações de qualquer sinal.

e) Instabilidade, metaestabilidade e equilíbrio entre fases.

A entropia $S_U(t)$ só pode crescer ou ficar estacionária no decorrer de um processo temporal. Quando o universo atinge um estado no qual a entropia seja máxima não existe estado nenhum nas suas vizinhanças imediatas para o qual ele possa se deslocar sem diminuir sua entropia. Como isto é proibido pela segunda lei da Termodinâmica, o universo terá de permanecer neste estado de máximo de entropia. Os máximos de S_U são portanto estados estacionários estáveis do universo. Pelo que vimos no ítem anterior para que a superfície $S_U(E_U, X_U; E_A, X_A)$ possua mais que um máximo é necessário que existam regiões no plano E_A, X_A onde ela não tenha uma concavidade definida, ou bem seja convexa.

Por outro lado os estados estacionários que não correspondem a máximos da entropia (mínimos, pontos de sela ou de inflexão) são estados instáveis já que o universo pode se deslocar a outros estados sem diminuir a entropia. Na fig. II-4 representamos graficamente a discussão sobre a estabilidade de máximos, mínimos e pontos de inflexão como exemplo do que queremos afirmar. Note-se que um deslocamento sobre um estado estacionário instável, poderá engendrar fluxos que tenderão a afastar o universo deste estado, a depender da direção deste deslocamento (sobre um estado de mínimo da entropia qualquer deslocamento).

Dentre os máximos de S_U o maior deles (o supremo de $S_U(E_U, X_U; E_A, X_A)$) é tomado como o estado de equilíbrio termodinâmico ao passo que os outros são chamados de "estados metaestáveis". Enquanto é possível imaginar um processo termodinâmico que leve o universo de um destes estados metaestáveis ao estado de equilíbrio, o inverso é proibido (processo irreversível).

Para certos valores de E_U, X_U pode acontecer que dois (ou mais) máximos tenham a mesma altura, sendo ambos iguais ao supremo de

$S_U(E_U, X_U; E_A, X_A)$ e, portanto, estados de equilíbrio. Falaremos neste caso que ocorre equilíbrio entre duas (ou mais) fases, sendo cada fase um destes estados de equilíbrio termodinâmico. É possível portanto imaginar um processo reversível que leve o universo de um destes estados aos outros estados de equilíbrio.

f) A segunda lei da Termodinâmica Clássica como uma regra de composição da entropia de equilíbrio.

Se abdicarmos da descrição dinâmica de um universo, nos preocupando apenas com seu estado de equilíbrio, poderemos expressar a segunda lei da Termodinâmica como uma regra de composição da entropia de equlíbrio de um universo composto. De fato, na Termodinâmica Clássica,

$$S_U^{eq} = S_U(E_U, X_U) = \sup_{E_A, X_A} \{ S_A(E_A, X_A) + S_B(E_U - E_A, X_U - X_A) \} \tag{II-24}$$

onde a regra de composição é expressa como um funcional (sup) da soma das entropias das partes, soma esta sujeita aos vínculos

$$E_U = E_A + E_B = \text{cte.} \quad \text{e} \quad X_U = X_A + X_B = \text{cte.}$$

(interação fraca, por hipótese). Esta regra satisfaz simultaneamente, como deveria, ao princípio de Jouleanidade, à maximização da entropia do universo e à aditividade (a escolha Clássica).

É preciso reconhecer que essa regra de composição é uma escolha particular entre outras regras possíveis que definissem teorias isomorfas à Termodinâmica Clássica. A formulação da Termodinâmica a partir de uma regra de composição geral e o estudo das propriedades necessárias para que essa regra possa gerar uma Termodinâmica isomorfa à Clássica é o que é chamado por N. Bernardes[6] "Termodinâmica Generalizada". A formulação holotrópica é indispensável ao colocar mesmo desta questão e, assim, à percepção da íntima relação existente entre a Termodinâmica Clássica e a Mecânica Estatística de Gibbs, por exemplo.

Algo deve ser dito ainda a respeito da justiça da formulação da segunda lei da Termodinâmica através dessa regra de composição. Se

tomamos a lei das forças e fluxos como exata surge o problema da não jouleanidade do universo nos caso onde existem mais que um estados estacionários estáveis, pois então o estado final do universo dependerá do estado inicial (mesmo assim esta dependência não será muito forte). Não poderíamos portanto definir a entropia de equilíbrio como o supremo da soma das entropias das partes.

Existe, entretanto, já uma tradição na Termodinâmica e na Mecânica Estatística de tratar a evolução temporal de um universo como um processo estocástico que afeta a uma distribuição de probabilidades (representante, na Mecânica Estatística, de um universo termodinâmico). Na Termodinâmica isto significa considerar a lei das forças e fluxos como válida, mas ao mesmo tempo com o universo sujeito a flutuações (nas grandezas extensivas das partes) que podem afastá-lo de um estado metaestável, a ponto dele acabar indo parar num estado estável de entropia maior que a inicial. Neste contexto esta regra de composição da entropia de equilíbrio se torna plenamente justificada.

III - TRANSIÇÃO DE FASE NUM UNIVERSO COMPOSTO POR RESERVATÓRIOS DE CALOR (R), TRABALHO (M) E UM CORPO PEQUENO (α) ($U=\alpha+R+M$).

Este capítulo tem um papel central nesta dissertação. Desenvolveremos aqui as idéias apresentadas no capítulo anterior, aplicando-as ao tipo de universo de maior importância na teoria e na experiência termodinâmicas e, em particular, nas dos fenômenos de transição de fase. É este o universo composto por uma "estrela" α e reservatórios de calor e trabalho, no qual exploraremos o significado físico das transformadas de Legendre da entropia de α como a entropia de equilíbrio deste universo; a formulação holotrópica deixa transparente este fato.É suficiente que S_α não seja côncava em todo seu domínio, para descrevermos totalmente o fenômeno conhecido como "transição de fase de primeira ordem". Neste contexto demonstraremos a regra de Gibbs, que dá o número de fases que podem coexistir em equilíbrio num universo, e a equação de Clapeyron, que relaciona a inclinação da curva de coexistência entre duas fases à distância entre os estados de equilíbrio representados por estas diferentes fases.

Afim de discutir em toda sua extensão a problemática relacionada às transicões de fase iremos adotar uma forma particular (mesmo assim ainda bastante geral) para a forma de S_α, não côncava em uma certa região do seu domínio. Esta forma abrange os exemplos mais famosos de equilíbrio entre duas fases, os modelos do fluido de van der Waals e do magneto de Curie-Weiss. Sua grande importância está em exibirem o que se chama ponto crítico, assunto que será tratado no capítulo seguinte. Discutiremos aqui os significados físicos da não analiticidade das funções termodinâmicas que descrevem o estado de equilíbrio do universo e da chamada construção de Maxwell. De posse disto poderemos discutir, finalmente, como devem se dar as propriamente ditas "transições de fase" em universos reais.

a) Entropia do universo e as transformadas de Legendre da entropia do corpo pequeno.

Consideremos o universo composto por um corpo pequeno α, um reservatório de calor R e um reservatório de trabalho - que tomaremos como um mecanismo ideal - M[†] . Por reservatórios queremos dizer que R e M são tão grandes em relação a α que a interação entre eles não chega a alterar significativamente suas intensidades. Valem as leis de conservação

$$E_\alpha + E_R + E_M = E_U = \text{cte.}$$

e (III-1)

$$X_\alpha + X_M = X_U = \text{cte.}$$

A entropia de um reservatório de calor pode ser escrita como função apenas da sua energia, já que ele não troca outras grandezas além desta:

$$S_R = S_R(E_R) \ . \qquad \text{(III-2)}$$

Para um mecanismo ideal valem as relações

[†] Os resultados que vamos obter também são válidos para um $U=\alpha+R_{Q,X}$ (reservatório de calor e da grandeza extensiva X) e para um $U=\alpha+R+M$ onde X_U não é uma grandeza conservada (uma "variável pseudo-termodinâmica" de Tisza[4], como magnetização, polarização elétrica, etc.), que podem assim ser tratados de uma maneira unificada.

$$E_M = E_M(X_M) \qquad \text{(III-3)}$$

e

$$S_M = \text{cte.} \qquad \text{(III-4)}$$

A entropia deste universo será escrita como

$$S_U \cong S_R(E_U, X_U) + S_\alpha(E_\alpha, X_\alpha) - \theta_R(E_\alpha + \mathcal{F}_M X_\alpha) \qquad \text{(III-5)}$$

onde

$$S_R(E_U, X_U) \equiv S_R(E_U - E_M(X_U)) \ , \qquad \text{(III-6)}$$

$$\theta_R \equiv \left.\frac{dS_R}{dE_R}\right|_{E_R = E_U - E_M(X_U)} \ , \qquad \text{(III-7)}$$

e

$$\mathcal{F}_M \equiv -\left.\frac{dE_M}{dX_M}\right|_{X_M = X_U} \ . \qquad \text{(III-8)}$$

Esta expressão é obtida retendo-se termos em até primeira ordem em E_α/E_U e X_α/X_U nas expansões de Taylor da energia do mecanismo E_M e da entropia do reservatório S_R:

$$E_M(X_M) = E_M(X_U - X_\alpha) \cong E_M(X_U) + \mathcal{F}_M X_\alpha \qquad \text{(III-9)}$$

$$S_R(E_R) \cong S_R(E_U - E_M(X_U) - \mathcal{F}_M X_\alpha - E_\alpha) \cong S_R(E_U - E_M(X_U)) - \theta_R(E_\alpha + \mathcal{F}_M X_\alpha). \qquad \text{(III-10)}$$

Denotaremos $\theta_R \mathcal{F}_M$ por Π_R.

No equilíbrio a entropia deste universo será dada por

$$S_U(E_U, X_U) = \sup_{E_\alpha, X_\alpha} \{ S_\alpha(E_\alpha, X_\alpha) - \theta_R E_\alpha - \Pi_R X_\alpha \} + S_R(E_U, X_U) =$$

$$= S_\alpha(E_\alpha^*, X_\alpha^*) - \theta_R E_\alpha^* - \Pi_R X_\alpha^* + S_R(E_U, X_U) \ . \qquad \text{(III-11)}$$

Esta é, a menos da constante aditiva $S_R(E_U, X_U)$, a definição de uma transformada de Legendre da entropia S_α ,

$$\Gamma(\theta_R, \Pi_R) \equiv \sup_{E_\alpha, X_\alpha} \{ S_\alpha(E_\alpha, X_\alpha) - \theta_R E_\alpha - \Pi_R X_\alpha \} \equiv$$

$$\equiv \sup_{E_\alpha, X_\alpha} \{ \Gamma(\theta_R, \Pi_R; E_\alpha, X_\alpha) \} \equiv \Gamma(\theta_R, \Pi_R; E_\alpha^*, X_\alpha^*) \quad , \quad \text{(III-12)}$$

transformada esta que troca as variáveis E_α, X_α respectivamente por $\theta_\alpha \equiv \partial S_\alpha / \partial E_\alpha$ e $\Pi_\alpha \equiv \partial S_\alpha / \partial X_\alpha$, iguais a θ_R e Π_R já que estamos nos referindo ao estado de equilíbrio. Esta função é igual à energia livre de Gibbs dividida pelo negativo da temperatura absoluta:

$$\Gamma(\theta_R, \Pi_R) = - \frac{G(T_R, \mathcal{F}_M)}{T_R} \quad . \qquad \text{(III-13)}$$

Este é um aspecto muito importante da formulação holotrópica da Termodinâmica Clássica : os potenciais termodinâmicos (que na representação entrópica são as funções de Massieu, transformadas de Legendre da entropia de α) representam fisicamente a entropia de equilíbrio de um universo composto pelo α e por reservatórios adequados.

O estado de equilíbrio depende apenas de θ_R, Π_R que, por sua vez, dependem apenas de E_U e X_U, garantindo a jouleanidade do universo no caso do estado de equilíbrio ser único. Ele é caracterizado pelos valores

$$E_\alpha^* = E_\alpha^*(\theta_R, \Pi_R) = - \left. \frac{\partial \Gamma}{\partial \theta_R} \right)_{\Pi_R}$$

$$X_\alpha^* = X_\alpha^*(\theta_R, \Pi_R) = - \left. \frac{\partial \Gamma}{\partial \Pi_R} \right)_{\theta_R} \qquad \text{(III-14)}$$

para os quais S_U assume o valor supremo e pode ser determinado como o ponto onde um plano da família $C + \theta_R E_\alpha + \Pi_R X_\alpha$ oscula a superfície $S_\alpha(E_\alpha, X_\alpha)$. Se isto ocorrer em mais de um ponto o estado de equilíbrio não será único e falaremos então em equilíbrio entre

fases.

Para concluir vamos definir ainda outra transformada de Legendre de S_α:

$$\Phi(\theta_R, X_\alpha) \equiv \sup_{X_\alpha} \{ S_\alpha(E_\alpha, X_\alpha) - \theta_R E_\alpha \} \equiv$$
$$\equiv \sup_{X_\alpha} \{ \Phi(\theta_R, X_\alpha; E_\alpha) \} = \Phi(\theta_R, X_\alpha; E_\alpha^*) , \qquad \text{(III-15)}$$

igual, a menos de uma constante aditiva, à entropia S_U de um universo $U = \alpha + R$ em equilíbrio. Esta é escrita aditivamente como

$$\Phi(\theta_R, X_\alpha) = S_\alpha(E_\alpha^*, X_\alpha) - \theta_R E_\alpha^* = \Phi(\theta_R, X_\alpha; E_\alpha^*) \qquad \text{(III-16)}$$

onde

$$E_\alpha^* = E_\alpha^*(\theta_R, X_\alpha) = - \left.\frac{\partial \Phi}{\partial \theta_R}\right]_{X_\alpha} \qquad \text{(III-17)}$$

é a energia da "estrela" α no estado de equilíbrio deste universo. É fácil verificar, assim como às expressões (III-14) e (III-17), que

$$\Pi_\alpha(E_\alpha^*, X_\alpha) = \left.\frac{\partial \Phi}{\partial X_\alpha}\right]_{\theta_R} . \qquad \text{(III-18)}$$

Sua relação com o potencial termodinâmico na forma ergotrópica é

$$\Phi(\theta_R, X_\alpha) = - \frac{F(T_R, X_\alpha)}{T_R} \qquad \text{(III-19)}$$

onde $F(T_R, X_\alpha)$ é a energia livre de Helmholtz.

b) Regra de Gibbs do equilíbrio entre fases. Equação de Clapeyron.

O estado de equilíbrio num U=α+R+M é dado pelas coordenadas E_α^*, X_α^* do ponto onde um plano da família $C + \theta_R E_\alpha + \Pi_R X_\alpha$ oscula a superfície S_α. Se S_α não for côncava em certas regiões do seu domínio isto poderá acontecer em 1,2 ou 3 pontos diferentes (em casos muito particulares 4 pontos ou mais), conforme os valores de θ_R e Π_R. Nestas condições diremos que o universo exibe 1,2 ou 3 fases em equilíbrio.

O equilíbrio entre duas fases ocorre ao longo de uma curva $\Pi_T(\theta_R)$ determinável a partir do sistema de equações

$$\theta_\alpha(E_1^*, X_1^*) = \theta_\alpha(E_2^*, X_2^*) = \theta_R \qquad \text{(III-20a)}$$

$$\Pi_\alpha(E_1^*, X_1^*) = \Pi_\alpha(E_2^*, X_2^*) = \Pi_R \qquad \text{(III-20b)}$$

$$\Gamma(\theta_R, \Pi_R; E_1^*, X_1^*) = \Gamma(\theta_R, \Pi_R; E_2^*, X_2^*) = \Gamma(\theta_R, \Pi_R) \ . \qquad \text{(III-20c)}$$

Para isto é necessário que existam soluções diferentes E_1^*, X_1^* e E_2^*, X_2^* para as equações (III-20a) e (III-20b). A equação (III-20c) fornecerá então uma condição sobre o par θ_R, Π_R.

No caso do equlíbrio entre 3 fases teremos adicionalmente

$$\theta_\alpha(E_3^*, X_3^*) = \theta_R \qquad \text{(III-21a)}$$

$$\Pi_\alpha(E_3^*, X_3^*) = \Pi_R \qquad \text{(III-21b)}$$

$$\Gamma(\theta_R, \Pi_R) = \Gamma(\theta_R, \Pi_R; E_3^*, X_3^*) \ . \qquad \text{(III-21c)}$$

Se existirem então 3 soluções distintas (chamamos a terceira destas de E_3^*, X_3^*) a igualdade da entropia S_U para estas 3 soluções imporá duas condições sobre o par θ_R, Π_R. Teremos, asim, o equilíbrio entre

3 fases ocorrendo apenas para um determinado valor do par θ_R, Π_R. Vemos também que em geral não teremos solução para o equilíbrio entre 4 ou mais fases já que o sistema de equações estará então sobredeterminado.

Isto que acabamos de ver é o que se chama regra de Gibbs da coexistência entre fases, facilmente generalizável quando S_U depende de um número de grandezas extensivas de α diferente de 2.

Se considerarmos que α é um sistema extensivo cuja entropia depende só de E_α, X_α e N_α, onde N_α é o número de moles de α - mantido constante nas trocas entre α, R e M - então da relação de Euler

$$S_\alpha(E_\alpha, X_\alpha, N_\alpha) = \theta_\alpha E_\alpha + \Pi_\alpha X_\alpha + \tilde{\mu}_\alpha N_\alpha \qquad \text{(III-22)}$$

resulta que

$$\tilde{\mu}_\alpha \equiv \left.\frac{\partial S_\alpha}{\partial N_\alpha}\right]_{E_\alpha, X_\alpha} \equiv -\theta_\alpha \mu_\alpha \qquad \text{(III-23)}$$

(onde μ_α é o potencial químico) é o mesmo para as fases em equlíbrio. Isto significa que frações da substância de α em fases correspondentes aos diferentes estados de equilíbrio podem coexistir sem que haja troca de substância entre elas.

Vamos agora deduzir a importante equação de Clapeyron que relaciona a inclinação da curva de coexistência às diferenças entre os valores das grandezas extensivas de α em cada uma das fases em equilíbrio. Façamos em (III-20c) deslocamentos $\delta\theta_R$ e $\delta\Pi_R$ de maneira que θ_R e Π_R correspondam sempre ao equilíbrio entre duas fases, ou seja, ao longo da curva $\Pi_T(\theta_R)$. Quer estejamos sobre a fase 1 ou sobre a fase 2, como elas possuem sempre (pela definição de fases em equilíbrio) a mesma entropia, as variações $\delta\Gamma_1$ e $\delta\Gamma_2$ serão iguais:

$$\delta\Gamma_1 = \left.\frac{\partial\Gamma_1}{\partial\theta_R}\right]_{\Pi_R} \delta\theta_R + \left.\frac{\partial\Gamma_1}{\partial\Pi_R}\right]_{\theta_R} \delta\Pi_R \quad = \quad \delta\Gamma_2 = \left.\frac{\partial\Gamma_2}{\partial\theta_R}\right]_{\Pi_R} \delta\theta_R + \left.\frac{\partial\Gamma_2}{\partial\Pi_R}\right]_{\theta_R} \delta\Pi_R \,.$$

(III-24)

Usando que

$$\left(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial \theta_R}\right)_{\Pi_R} \equiv -E_i^* \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial \Pi_R}\right)_{\theta_R} \equiv -X_i^* \qquad \text{(III-25)}$$

(i = 1 ou 2), chegaremos finalmente a

$$\frac{d\Pi_T}{d\theta_R} = -\frac{(E_2^* - E_1^*)}{(X_2^* - X_1^*)} \; . \qquad \text{(III-26)}$$

Esta é a equação de Clapeyron na forma entrópica. Na forma ergotrópica (representação em energia) teríamos

$$\frac{d\Pi_T}{d\theta_R} = \frac{d(\theta_R \mathcal{F}_T)}{d\theta_R} = \mathcal{F}_T + \theta_R \frac{d\mathcal{F}_T}{d\theta_R} = \mathcal{F}_T - T_R \frac{d\mathcal{F}_T}{dT_R} \; . \qquad \text{(III-27)}$$

Por outro lado, como

$$\Gamma_2 - \Gamma_1 = -\theta_R(E_2^* - E_1^*) - \theta_R \mathcal{F}_T(X_2^* - X_1^*) + (S_2^* - S_1^*) \; , \qquad \text{(III-28)}$$

poderemos escrever, substituindo em (III-26),

$$\frac{d\Pi_T}{d\theta_R} = \mathcal{F}_T - \frac{T_R(S_2^* - S_1^*)}{X_2^* - X_1^*} \; . \qquad \text{(III-29)}$$

Igualando as expressões (III-27) e (III-29) vem

$$\frac{d\mathcal{F}_T}{d\theta_R} = \frac{S_2^* - S_1^*}{X_2^* - X_1^*} \; , \qquad \text{(III-30)}$$

que é a equação de Clapeyron na forma ergotrópica.

$T_R(S_2^* - S_1^*)$ é definido como o calor latente da transição,

significando a quantidade de calor que o reservatório deve ceder a α para que o universo vá reversivelmente da fase 1 à fase 2.

c) Escolha de uma forma particular para S_α que exibe coexistência entre duas fases: o deslocamento de Bernardes.

Para que o U=α+R+M exiba uma transição de fase, $S_\alpha(E_\alpha, X_\alpha)$ não pode ser côncava em todo seu domínio. Tomaremos a partir de agora para nossa análise um caso particular entre os que exibem a coexistência de duas fases, aquele no qual S_α é côncava em relação a E_α, qualquer que seja o valor de X_α, mas não é côncava, em certas regiões limitadas, em relação a variações simultâneas em E_α e X_α.

Com esta escolha não perderemos muito em generalidade mas ganharemos na simplicidade do tratamento: trabalharemos com a entropia do universo (a ser maximizada no estado de equilíbrio) como função apenas de uma grandeza extensiva de α (X_α), empregando o potencial Φ que teremos certeza ser contínuo e diferenciável em θ_R, X_α †.

Por outro lado, os exemplos mais significativos de equilíibrio entre duas fases, pelo menos para o iniciante no estudo das transições de fase, são as transições líquido-vapor num fluido de Van der Waals e ferromagneto-paramagneto num magneto de Curie-Weiss que possuem exatamente esta forma:

$$\left.\frac{\partial^2 S_\alpha}{\partial E_\alpha{}^2}\right]_{X_\alpha} < 0 \,, \qquad \text{(III-31)}$$

---

† Já que S_α por hipótese é contínua, diferenciável e côncava em relação a E_α, sua transformada $\Phi(\theta_\alpha, X_\alpha)$ também será contínua e diferenciável.

quaisquer que sejam E_α e X_α

$$\left.\frac{\partial^2 S_\alpha}{\partial E_\alpha^{\,2}}\right]_{X_\alpha} \cdot \left.\frac{\partial^2 S_\alpha}{\partial X_\alpha^{\,2}}\right]_{E_\alpha} - \left[\frac{\partial}{\partial X_\alpha}\left(\left.\frac{\partial S_\alpha}{\partial E_\alpha}\right]_{X_\alpha}\right)\right]_{E_\alpha}^{2} < 0 \qquad \text{(III-32)}$$

em certas regiões. É necessário que S_α seja predominantemente côncava (ou seja, que S_α só seja não-côncava em certas regiões) para que possamos falar em equilíbrio termodinâmico neste universo. A condição (III-31) representa a estabilidade térmica do corpo α, satisfeita aparentemente por todos corpos reais.

Quadro III-1. Entropias deslocadas.

Fluido de van der Waals	$S_\alpha(E,V,N) = Nk.\ln\{(E+aN^2/V)^{3/2}(V-Nb)N^{5/2}\} + S_o$
Magneto de Curie-Weiss	$S_\alpha(E,M,N) = S(E+\lambda M^2/N,N) - \frac{1}{2}\ln\{(1+m)^{1+m}(1-m)^{1-m}\}$ $m \equiv M/N\mu$

No quadro (III-1) escrevemos a entropia $S_\alpha(E_\alpha,X_\alpha)$ destes modelos. É uma característica deles, assim como em geral de todos os modelos de campo médio da mecânica estatística, a entropia S_α poder ser obtida de uma entropia "ideal" (côncava em todo seu domínio) por um deslocamento de Bernardes[11] que afete, de uma maneira dependente apenas de X_α, a energia:

$$S_\alpha(E_\alpha,X_\alpha) = S_\alpha^{\,i}(E_\alpha - V(X_\alpha),X_\alpha) \qquad \text{(III-33)}$$

(no caso do fluido de van der Waals, $X_\alpha \equiv V_\alpha$ também é deslocado - de um valor constante).

Afora sua importância histórica, as equações de estado de Curie-Weiss e de van der Waals são muito significativas por exibirem o que se chama "ponto crítico" - a curva de coexistência

termina num determinado ponto. No capítulo IV faremos um tratamento detalhado do comportamento do universo nas proximidades do ponto crítico; será interessante agora, entretanto, mostrar que um corpo cuja entropia tenha a forma de (III-33) exibe um ponto crítico de tal forma que a região onde podem coexistir duas fases em equilíbrio corresponde a uma temperatura menor que a da região onde só existe uma fase. Para isto vamos analisar a concavidade de (III-33). Um pequeno exercício de cálculo diferencial nos permitirá escrever:

$$S_{EE}S_{XX} - (S_{EX})^2 = S^1_{EE}S^1_{XX} - (S^1_{EX})^2 - S^1_{EE}\theta\,\frac{d^2V}{dX^2_\alpha} \qquad \text{(III-34)}$$

onde definimos

$$S_{EE} \equiv \left.\frac{\partial^2 S_\alpha}{\partial E_\alpha{}^2}\right]_{X_\alpha}$$

$$S^1_{EE} \equiv \left.\frac{\partial^2 S^1_\alpha}{\partial E^{i\,2}_\alpha}\right]_{X_\alpha} \qquad \text{(III-35)}$$

etc., com

$$E^1_\alpha = E_\alpha - V(X_\alpha)$$

e $$\qquad \text{(III-36)}$$

$$X^1_\alpha = X_\alpha \,.$$

Para que (III-33) possua uma região não côncava é necessário que

$$S^1_{EE}\theta\,\frac{d^2V}{dX^2_\alpha} > S^1_{EE}S^1_{XX} - (S^1_{EX})^2 > 0 \qquad \text{(III-37)}$$

(já que S^1_α por hipótese é côncava). É fácil ver que para temperaturas altas ($T \equiv \theta^{-1}$) se torna difícil satisfazer esta

condição, a ponto de - se as segundas derivadas forem finitas - isto se tornar impossível. Isto explica o fato de, a altas temperaturas, só existir uma fase.

d) Equilíbrio num U=α+R.

Com uma "estrela" α do tipo escolhido no ítem anterior a entropia de equilíbrio de um U=α+R será dada por

$$S_U^{eq} = \Phi(\theta_R, X_\alpha) + S^{(0)} = \sup_{E_\alpha} \{ S_\alpha(E_\alpha, X_\alpha) - \theta_R E_\alpha \} + S^{(0)} =$$

$$= S_\alpha(E_\alpha^*, X_\alpha) - \theta_R E_\alpha^* + S^{(0)} \quad , \qquad \text{(III-38)}$$

onde E_α^* é determinado a partir da equação

$$\theta_\alpha(E_\alpha^*, X_\alpha) = \theta_R \quad . \qquad \text{(III-39)}$$

Como $\theta_\alpha(E_\alpha, X_\alpha)$ é uma função monótona decrescente da energia, fixado X_α, esta equação possui no máximo uma solução. A transformada de Legendre de S_α , $\Phi(\theta_R, X_\alpha)$, é obtida então pela simples aplicação da regra:

i) invertemos a dependência funcional entre θ_α e E_α

$$\theta_\alpha(E_\alpha, X_\alpha) \rightarrow E_\alpha(\theta_\alpha, X_\alpha) \qquad \text{(III-40)}$$

ii) substituimos E_α^* em (III-39) pelo valor desta função de E_α calculado em θ_R

$$\Phi(\theta_R, X_\alpha) = S(E_\alpha(\theta_R, X_\alpha), X_\alpha) - \theta_R E_\alpha(\theta_R, X_\alpha) \quad . \qquad \text{(III-41)}$$

Como resultado, Φ é uma função convexa (contínua e diferenciável) em θ_R, já que a transformada de Legendre de uma função côncava é uma função convexa (vide apêndice).

Analisemos a concavidade de Φ em relação a X_α:

Fig. III-2

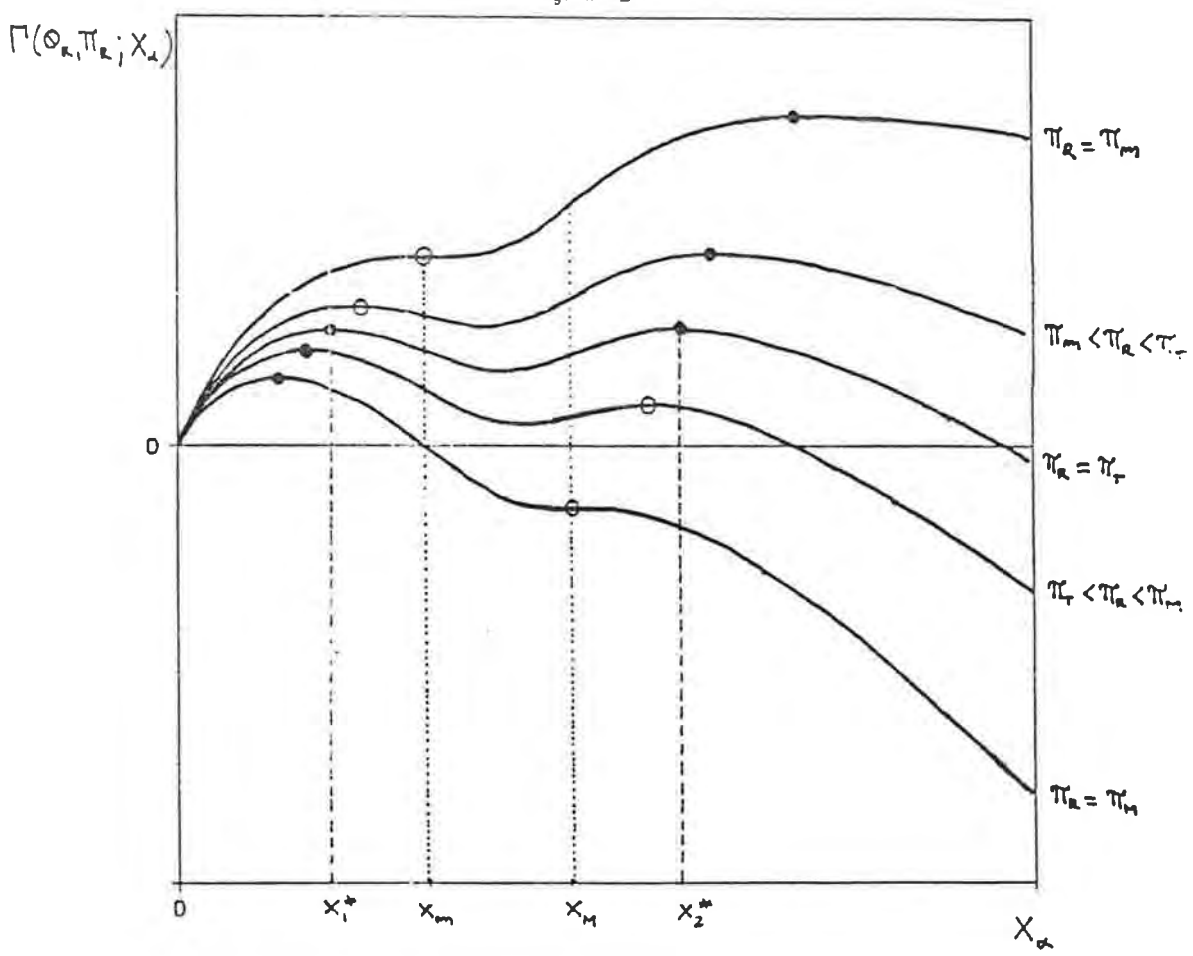

Fig. III-2. Entropia fora do equilíbrio de universos $U=\alpha+R+M$ a diferentes Π_R (em função de X_α).

A entropia fora do equilíbrio de um $U=\alpha+R+M$ (igual a menos de uma constante à função $\Gamma(\Theta_R, \Pi_R; X_\alpha)$) possui dois máximos se $\Pi_m < \Pi_R < \Pi_M$. Se $\Pi_\mu > \Pi_\tau$ o estado de equilíbrio é o máximo mais a esquerda, sendo é o outro. Para $\Pi_\mu = \Pi_\tau$ ambos os máximos são igualmente estados de equilíbrio do universo.

Fig. III-1b

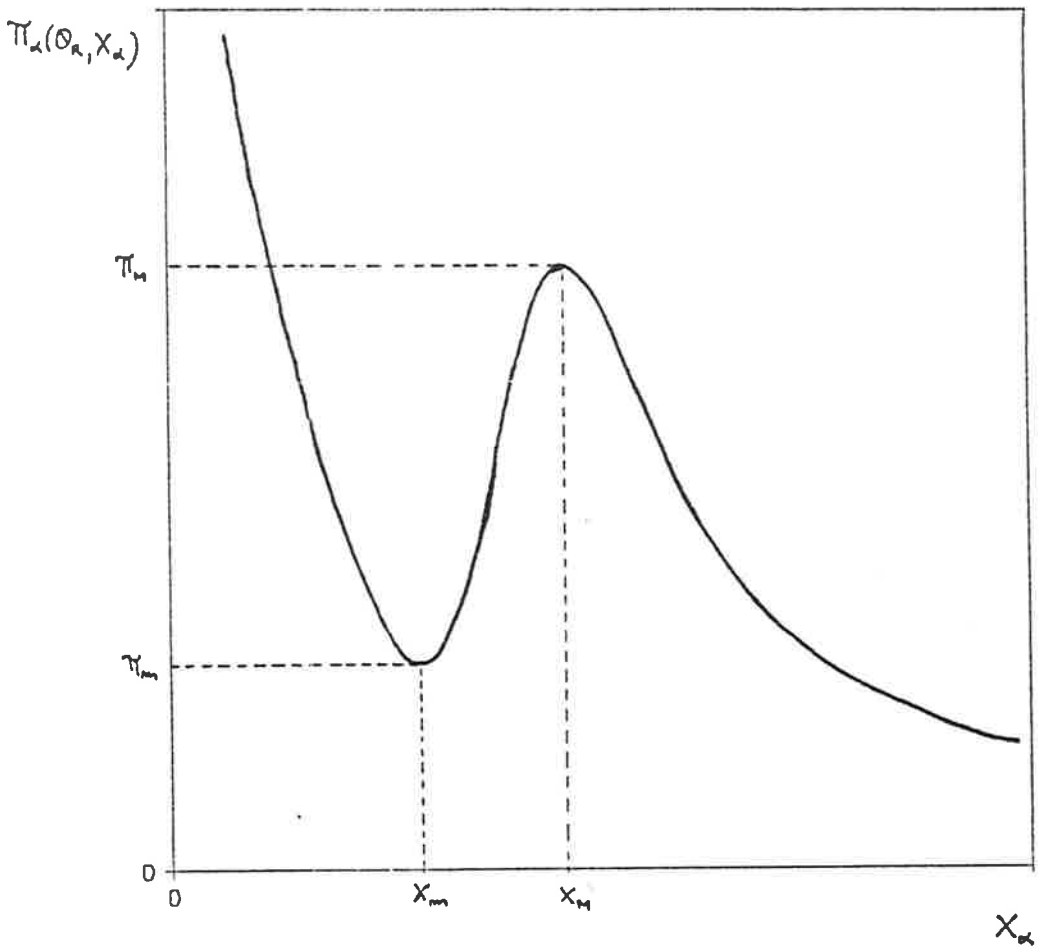

Fig. III-1b. "Pressão" de uma "estrela" α num $U=\alpha+R$ em equilíbrio (em função de X_α).

A derivada de Φ em relação a X_α, $\Pi_\alpha(\Theta_R, X_\alpha)$, é crescente entre X_m e X_M e decrescente fora deste intervalo.

Fig. III-1a

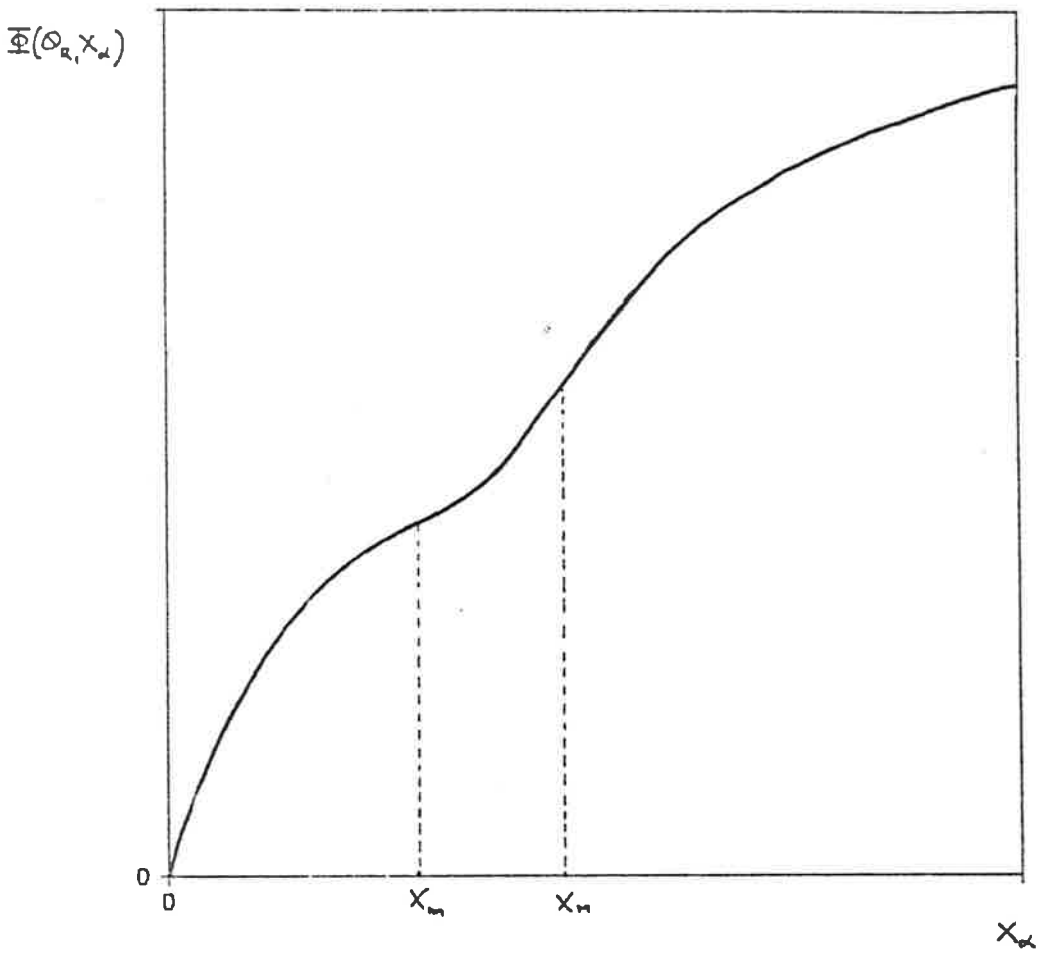

Fig. III-1a. Entropia de equilíbrio de um U=α+R em função de X_α.

A função $\Phi(\theta_R, X_\alpha)$, igual a menos de uma constante à entropia de equilíbrio num U=α+R, é convexa em relação a X_α no intervalo entre X_m e X_M e côncava fora dele.

Fig. III-1c

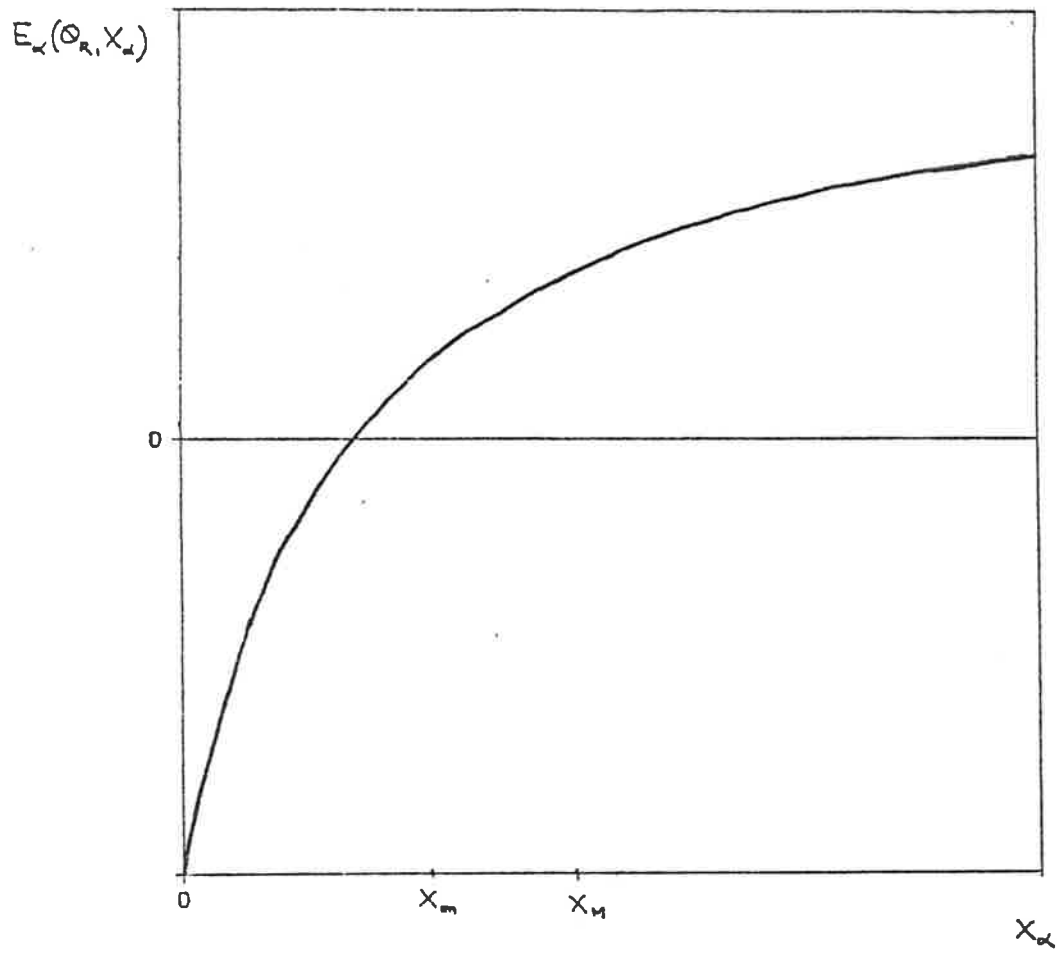

Fig. III-1c. Energia de uma "estrela" α num $U=\alpha+R$ em equilíbrio (em função de X_α).

$$\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial X_\alpha^{\,2}}\right)_{\theta_R} = \left(\frac{\partial \Pi_\alpha}{\partial X_\alpha}\right)_{\theta_R} = \left(\frac{\partial \Pi_\alpha}{\partial X_\alpha}\right)_{E_\alpha} + \left(\frac{\partial \Pi_\alpha}{\partial E_\alpha}\right)_{X_\alpha} \cdot \left(\frac{\partial E_\alpha}{\partial X_\alpha}\right)_{\theta_R} . \tag{III-42}$$

Mas

$$\left(\frac{\partial E_\alpha}{\partial X_\alpha}\right)_{\theta_R} = - \left(\frac{\partial E_\alpha}{\partial \theta_R}\right)_{X_\alpha} \cdot \left(\frac{\partial \theta_R}{\partial X_\alpha}\right)_{E_\alpha} = - \left(\frac{\partial^2 S_\alpha}{\partial E_\alpha^{\,2}}\right)_{X_\alpha}^{-1} \cdot \left[\frac{\partial}{\partial X_\alpha}\left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial E_\alpha}\right)_{X_\alpha}\right]_{E_\alpha} \tag{III-43}$$

(onde usamos o fato de que no, equilíbrio, $\theta_R = \theta_\alpha$) e, portanto, ficamos assim com

$$\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial X_\alpha^{\,2}}\right)_{\theta_R} = \left(\frac{\partial^2 S_\alpha}{\partial E_\alpha^{\,2}}\right)_{X_\alpha}^{-1} \cdot \left\{ \left(\frac{\partial^2 S_\alpha}{\partial E_\alpha^{\,2}}\right)_{X_\alpha} \cdot \left(\frac{\partial^2 S_\alpha}{\partial X_\alpha^{\,2}}\right)_{E_\alpha} - \left[\frac{\partial}{\partial X_\alpha}\left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial E_\alpha}\right)_{X_\alpha}\right]_{E_\alpha}^{2} \right\} . \tag{III-44}$$

Supuzemos $(\partial^2 S_\alpha / \partial E_\alpha^{\,2})_{X_\alpha} < 0$. Ora, a condição para que S_α seja côncava definida é, além desta, que o discriminante (III-32) seja positivo. Como, pela hipótese, S_α não é côncava definida numa certa região, então

$$\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial X_\alpha^{\,2}}\right)_{\theta_R} > 0 \tag{III-45}$$

ou seja, Φ é convexa em X_α nesta região.

É importante perceber que mesmo no caso em que S_α seja côncava em relação a E_α e X_α separadamente (mas ainda assim sem concavidade definida em relação a variações arbitrárias numa determinada região do plano E_α, X_α) existirá um intervalo em X_α (correspondente a esta região) onde Φ será convexa em relação a X_α. Na fig. III-1 mostramos gráficos típicos $\Phi(\theta_R, X_\alpha)$, $\Pi_\alpha(\theta_R, X_\alpha)$ e $E_\alpha(\theta_R, X_\alpha)$ vs. X_α para o caso que estamos analisando (são "parecidos" com os do fluido de van der Waals; os do magneto de Curie-Weiss são

simétricos em relação ao eixo X_α).

Se fizermos uma experiência sobre este universo, variando X_α a θ_R constante e medindo $\Pi_\alpha(\theta_R, X_\alpha)$, deveremos ser capazes de traçar a região onde $(\partial\Pi_\alpha/\partial X_\alpha)_{\theta_R} > 0$. Mais adiante veremos que, para sistemas reais como os que comparecem ao laboratório de termodinâmica, isto pode vir a ser difícil.

e)Equilíbrio num U=α+R+M.

Tomemos o universo do ítem anterior e adicionemos um reservatório de trabalho M. Fixado θ_R isto significa que, numa experiência sobre este universo, mediremos X_α - livre para variar - em função de Π_R. O estado de equilíbrio será então dado pelo valor de $X_\alpha = X_\alpha^*$ tal que

$$\Gamma(\theta_R, \Pi_R; X_\alpha^*) = \Phi(\theta_R, X_\alpha^*) - \Pi_R X_\alpha^* = \sup_{X_\alpha} \{ \Phi(\theta_R, X_\alpha) - \Pi_R X_\alpha \} \qquad \text{(III-46)}$$

o que determina, já que conhecemos Φ,

$$E_\alpha^* = E_\alpha^*(\theta_R, X_\alpha^*) = E_\alpha^*(\theta_R, X_\alpha^*(\theta_R, \Pi_R)) \qquad \text{(III-47)}$$

A condição necessária para que X_α corresponda a um estado de equilíbrio é que

$$\Pi_\alpha(\theta_R, X_\alpha) = \Pi_R. \qquad \text{(III-48)}$$

Conforme o valor de Π_R esta equação tem 1,2 ou 3 soluções diferentes† :

se $\Pi_R < \Pi_m(\theta_R)$ ou $\Pi_R > \Pi_M(\theta_R)$, uma solução;

se $\Pi_R = \Pi_m(\theta_R)$ ou $\Pi_R = \Pi_M(\theta_R)$, duas soluções;

---

† Desde que, é óbvio, θ_R seja tal que $\Phi(\theta_R, X_\alpha)$ possua uma região convexa em X_α.

se $\Pi_m(\theta_R) < \Pi_R < \Pi_M(\theta_R)$, três soluções.

$\Pi_m(\theta_R)$ e $\Pi_M(\theta_R)$ são os valores da derivada de Φ em, respectivamente, $X_m(\theta_R)$ e $X_M(\theta_R)$, limites inferior e superior do intervalo onde Φ é convexa em X_α (fig.III-1).

Chamemos estas soluções, ordenando-as numa sequência crescente, respectivamente de X_1, X_0 e X_2. X_0 corresponde sempre a um estado estacionário instável, mínimo de $\Gamma(\theta_R, \Pi_R; X_\alpha)$.

Na fig.III-2 mostramos diagramas de $\Gamma(\theta_R, \Pi_R; X_\alpha)$ vs. X_α para diferentes valores de Π_R. O valor X_α^* , correspondente ao estado de equilíbrio (sup Γ), será igual a $X_1(\theta_R, \Pi_R)$ ou $X_2(\theta_R, \Pi_R)$ conforme o valor de Π_R seja maior ou menor, respectivamente, que $\Pi_T(\theta_R)$ (o valor de Π_R para o qual este universo possui dois estados distintos de equilíbrio) Vamos resumir isto:

$\Pi_R < \Pi_m(\theta_R)$	$X_\alpha^* = X_2(\theta_R, \Pi_R)$	a única solução
$\Pi_R = \Pi_m(\theta_R)$	$X_\alpha^* = X_2(\theta_R, \Pi_R)$	a solução maior (existe ainda mais uma solução, $X_1 = X_0$)
$\Pi_m(\theta_R) < \Pi_R < \Pi_T(\theta_R)$	$X_\alpha^* = X_2(\theta_R, \Pi_R)$	a solução maior (existem ainda mais duas soluções, $X_1 \neq X_0$)
$\Pi_R = \Pi_T(\theta_R)$	$X_\alpha^* = \begin{cases} X_2(\theta_R, \Pi_R) \\ X_1(\theta_R, \Pi_R) \end{cases}$	ambas as soluções estáveis são estados de equilíbrio
$\Pi_T(\theta_R) < \Pi_R < \Pi_M(\theta_R)$	$X_\alpha^* = X_1(\theta_R, \Pi_R)$	a solução menor (existem ainda mais duas soluções, $X_2 \neq X_0$)
$\Pi_R = \Pi_M(\theta_R)$	$X_\alpha^* = X_1(\theta_R, \Pi_R)$	a solução menor (existe ainda mais uma solução, $X_2 = X_0$)
$\Pi_R > \Pi_M(\theta_R)$	$X_\alpha^* = X_1(\theta_R, \Pi_R)$	a única solução

Fig. III-3b

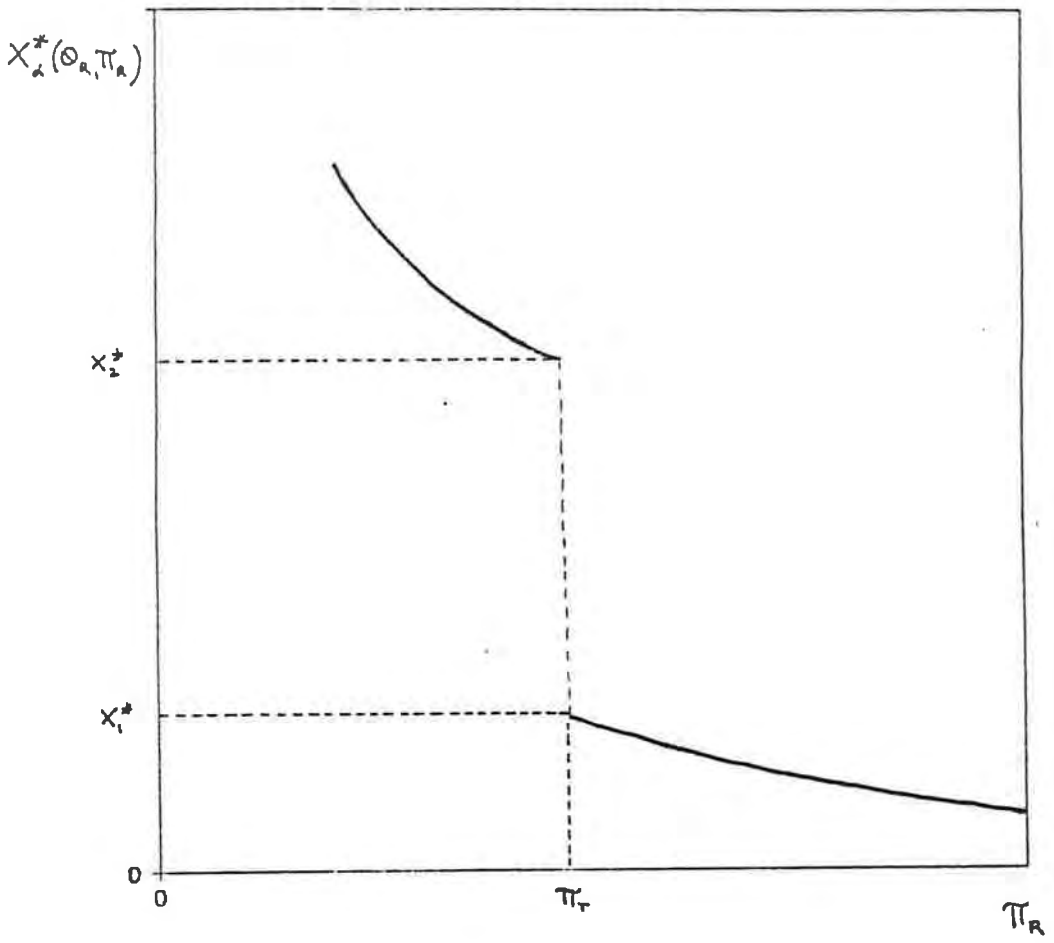

Fig. III-3b. X_α no estado de equilíbrio de um U=α+R+M que exibe uma transição entre fases, em função de Π_R.

$X^*_\alpha(\Theta_R, \Pi_R)$, igual ao negativo da derivada de Γ em relação a Π_R, é descontínua em $\Pi_R = \Pi_T(\Theta_R)$.

Fig. III-3a

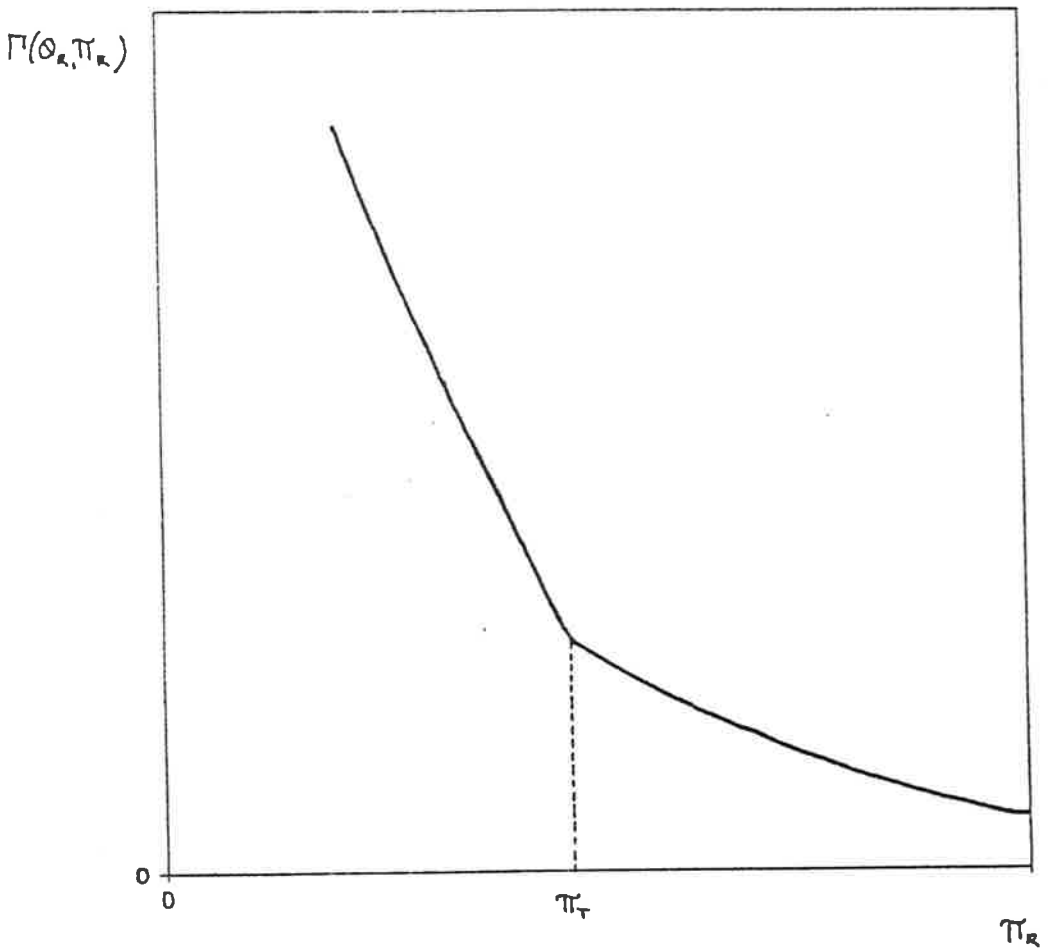

Fig. III-3a. Entropia de equilíbrio de um U=α+R+M em função de Π_R.

A entropia de equilíbrio de um U=α+R+M que exibe uma transição entre fases, igual a menos de uma constante à função $\Gamma(\theta_R, \Pi_R)$, não é analítica em $\Pi_R = \Pi_T(\theta_R)$.

$\Pi_T(\theta_R)$ é a solução da equação em Π_R

$$\Phi(\theta_R, X_1(\theta_R, \Pi_R)) - \Pi_R X_1(\theta_R, \Pi_R) = \Phi(\theta_R, X_2(\theta_R, \Pi_R)) - \Pi_R X_2(\theta_R, \Pi_R) \quad \text{(III-49)}$$

e pode ser determinada graficamente como a inclinação da reta que tangencia a curva $\Phi(\theta_R, X_\alpha)$ em dois pontos. Levantemos os gráficos $\Gamma(\theta_R, \Pi_R)$, $X_\alpha^*(\theta_R, \Pi_R)$ e $E_\alpha^*(\theta_R, \Pi_R)$ vs. Π_R, fig (III-3). Eles exibirão singularidades em $\Pi_R = \Pi_T(\theta_R)$ já que neste ponto X_α^* pode possuir dois valores e que, aquém e além dele, é dado por soluções diferentes da eq. (III-48).

Podemos representar o estado de equilíbrio deste universo por um diagrama de fases no plano θ_R, Π_R (fig. III-4). A curva $\Pi_T(\theta_R)$ é chamada "curva de coexistência de fases". Na região entre as curvas $\Pi_m(\theta_R)$ e $\Pi_M(\theta_R)$ existem, além do estado de equilíbrio, outros estados estacionários, um metaestável e um instável. Fora desta região só existe um estado estacionário e , sobre as curvas que a delimitam, os estados metaestável e instável se confundem.

f) Interpretação física das descontinuidades nas grandezas termodinâmicas. A construção de Maxwell.

A função $\Gamma(\theta_R, \Pi_R)$, que descreve o U=α+R+M no estado de equilíbrio, não é analítica em $\Pi_R = \Pi_T(\theta_R)$. Suas derivadas X_α^* e E_α^* não são definidas neste ponto já que assumem valores diferentes conforme $\Pi_R \quad \Pi_T^-$ ou $\Pi_R \quad \Pi_T^+$. Isto não deve causar o desconforto intelectual típico de estarmos descrevendo um sistema físico através de uma função descontínua; as descontinuidades em X_α^* e E_α^* não correspondem a variações infinitamente bruscas de grandezas físicas. Como veremos em detalhe no ítem seguinte, é necessário de alguma maneira "forçar" o corpo α a mudar de um estado de equilíbrio ao outro, quando viermos variando Π_R até atingir Π_T e quisermos ir além , sobre o estado de equilíbrio e não sobre o estado metaestável. Falaremos então de uma transição reversível entre as fases; só desta maneira estará a função Γ descrevendo o universo considerado.

A singularidade em X_α^* e E_α^* possui um significado de inacessibilidade, maior do que o da descontinuidade, de proibição de determinados estados como possíveis estados de equilíbrio deste universo. De fato, a princípio, nenhum valor $X_1^* < X_\alpha < X_2^*$ e $E_1^* < E_\alpha < E_2^*$ poderia jamais corresponder a um estado de equilíbrio já que estados estacionários nesta região só podem ser instáveis ou metaestáveis.

Definamos

$$\bar{\Phi}(\theta_R, \bar{X}_\alpha) \equiv \inf_{\Pi_R} \{ \Gamma(\theta_R, \Pi_R) + \Pi_R \bar{X}_\alpha \} \qquad \text{(III-50)}$$

transformada de Legendre de Γ. Como é propriedade das transformações de Legendre, a transformada de uma função côncava exceto num intervalo será uma função convexa. A transformada

Fig. III-5b

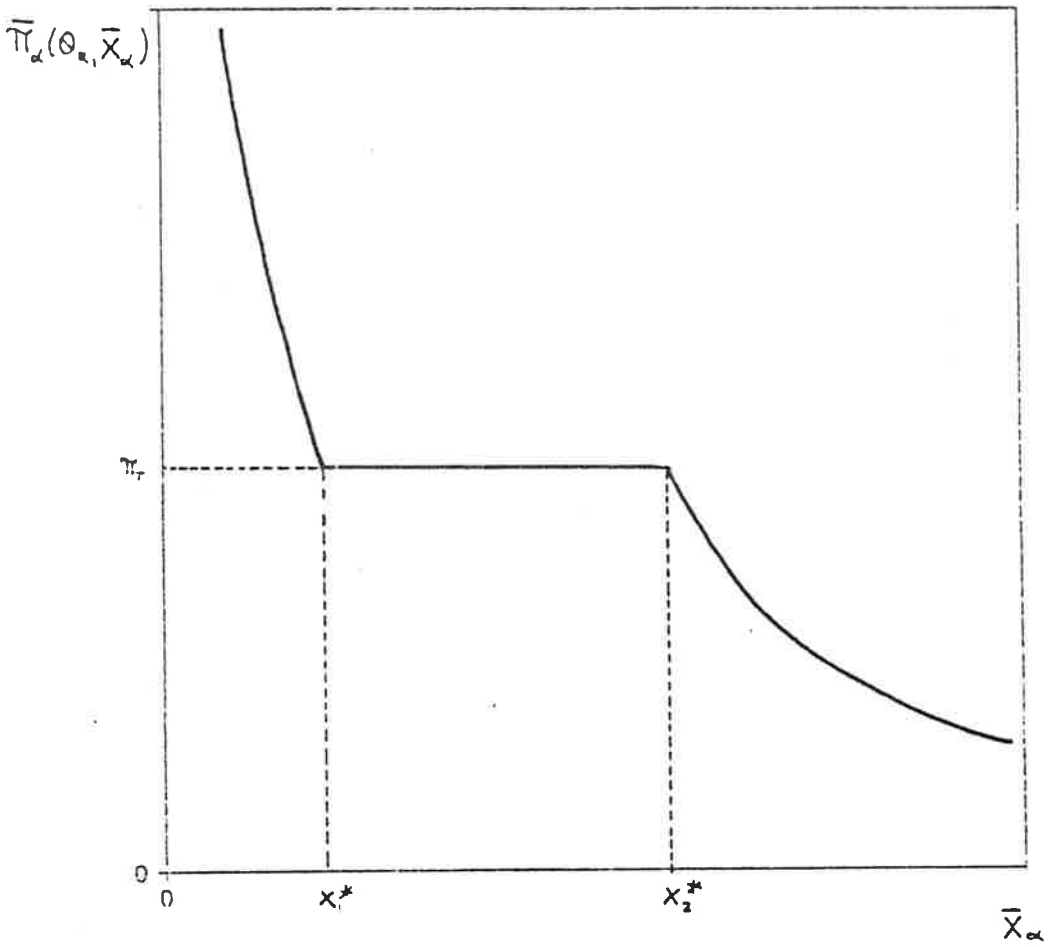

Fig. III-5b. A construção de Maxwell: $\bar{\pi}_\alpha(\Theta_B, \bar{X}_\alpha)$.

Fig. III 5c

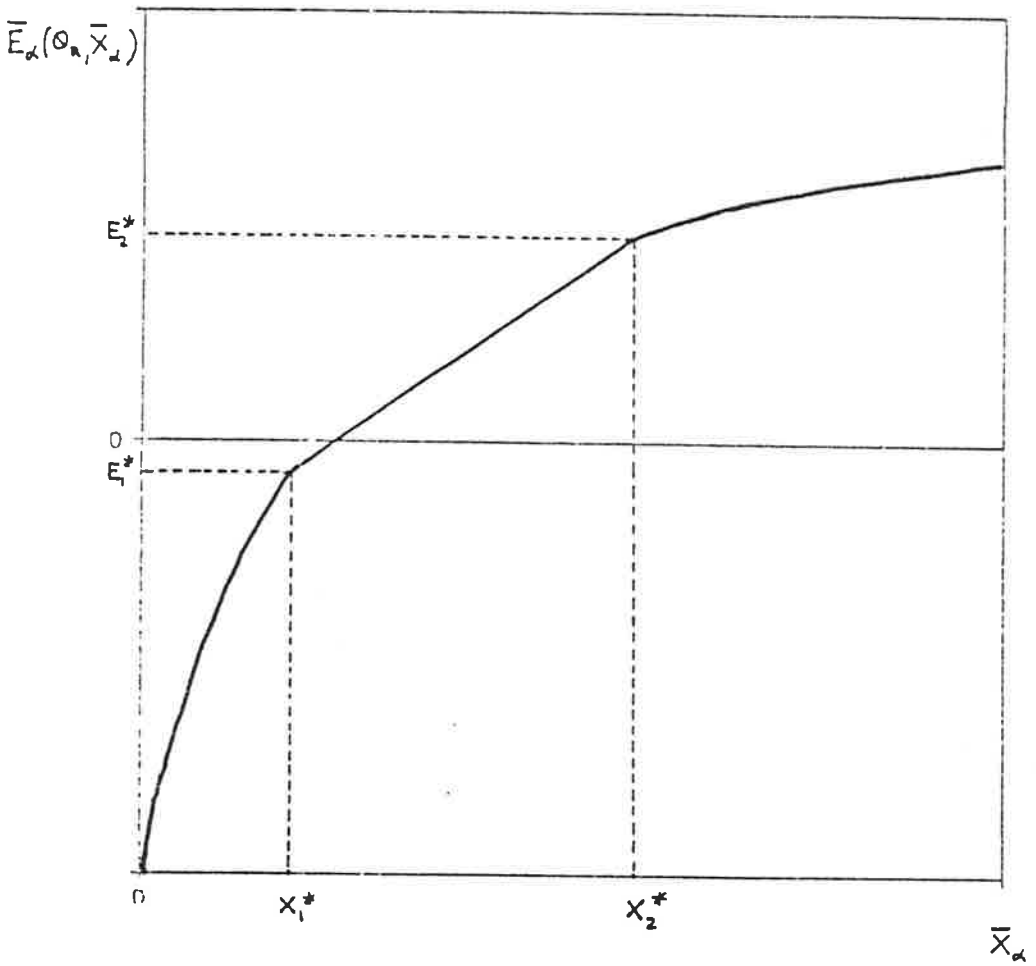

Fig. III-5c. A construção de Maxwell: $\bar{E}_\alpha(\theta_R, \bar{X}_\alpha)$.

inversa desta função convexa será uma função côncava em todo seu domínio, diferentemente da função original que não era toda côncava. De fato, $\bar{\Phi}$ é a envoltória côncava da função Φ, obtida substituindo-se a porção entre X_1^* e X_2^* pela reta de inclinação Π_T (vide apêndice). Esta transformação matemática sobre a forma de Φ é o que se chama "construção de Maxwell" (fig.III-5). Teremos

$$\bar{\Phi}(\theta_R, \bar{X}_\alpha) = \begin{cases} \Phi(\theta_R, \bar{X}_\alpha) & \text{,se } \bar{X}_\alpha > X_2^* \text{ ou } < X_1^* \\ \Phi_1^* + \left[\dfrac{\bar{X}_\alpha - X_1^*}{X_2^* - X_1^*}\right].(\Phi_2^* - \Phi_1^*) & \text{,se } X_1^* < \bar{X}_\alpha < X_2^* \end{cases} \qquad \text{(III-51)}$$

$$\bar{E}_\alpha(\theta_R, \bar{X}_\alpha) = \begin{cases} E_\alpha(\theta_R, \bar{X}_\alpha) & \text{,se } \bar{X}_\alpha > X_2^* \text{ ou } < X_1^* \\ E_1^* + \left[\dfrac{\bar{X}_\alpha - X_1^*}{X_2^* - X_1^*}\right].(E_2^* - E_1^*) & \text{,se } X_1^* < \bar{X}_\alpha < X_2^* \end{cases} \qquad \text{(III-52)}$$

$$\bar{\Pi}_\alpha(\theta_R, \bar{X}_\alpha) = \begin{cases} \Pi_\alpha(\theta_R, \bar{X}_\alpha) & \text{,se } \bar{X}_\alpha > X_2^* \text{ ou } < X_1^* \\ \Pi_T(\theta_R) & \text{,se } X_1^* < \bar{X}_\alpha < X_2^* \end{cases} \qquad \text{(III-53)}$$

onde $X_i^* \equiv X_1^*(\theta_R, \Pi_R)$ e $f_i^* \equiv f(\theta_R, X_i^*)$, i = 1 ou 2.

O efeito disto é, por enquanto, sem significado físico: Φ - que representa um U=α+R - foi transformada, num U=α+R+M, numa função sempre côncava através da construção de Maxwell, definida mesmo no intervalo proibido (proibido como estados de equilíbrio do U=α+R+M). Veremos a seguir que para a maioria dos sistemas termodinâmicos, entretanto, a construção de Maxwell virá a ter um importante significado.

A maior parte dos objetos sobre os quais se experimenta num laboratório - fluidos, magnetos, cristais, etc. - , senão todos, podem ser fragmentados. Queremos dizer com isso que eles, compostos por moléculas e que tais, podem se separar em partes menores em diferentes estados termodinâmicos. Para os sistemas que chamamos de extensivos a interação entre estes fragmentos, imaginários ou

reais, é muito pequena em relação a energia de cada bloco (isto certamente depende do tamanho destes blocos!) e o sistema pode ser descrito como fragmentos a grosso modo independentes.

É razoável portanto supor que a substância de uma "estrela" α extensiva possa ser encontrada como uma mistura de fases em equilíbrio no U=α+R+M. Pela hipótese da extensividade (válida para fragmentos não muito pequenos) a entropia desta mistura será escrita como

$$S_\alpha(E_\alpha, X_\alpha, N_1, N_2) = n_1 S(E_1^*, X_1^*, N_\alpha) + n_2 S(E_2^*, X_2^*, N_\alpha) \qquad \text{(III-54)}$$

onde

$$N_\alpha \equiv N_1 + N_2$$
$$n_1 \equiv N_1/N_\alpha$$
$$n_2 \equiv N_2/N_\alpha$$

com N_1 e N_2 representando, respectivamente, o número de partículas ou de moles nas fases de equilíbrio 1 e 2. Nestas condições definimos

$$\bar{X}_\alpha \equiv n_1 X_1^* + n_2 X_2^* \qquad \text{(III-55)}$$

e

$$\bar{E}_\alpha \equiv n_1 E_1^* + n_2 E_2^* \qquad \text{(III-56)}$$

valores totais das grandezas extensivas de α, a soma das parcelas em cada fase. Estas definições são equivalentes às expressões (III-51) a (III-53), representando o que se chama a "regra da alavanca" que dá a fração da substância de α em cada fase como uma função de $\bar{X}_\alpha$.

Neste caso, se N_1 pode passar continuamente de N_α a zero (enquanto, obviamente, N_2 passa de zero a N_α - ou vice-versa), quando $\Pi_R = \Pi_T(\theta_R)$, a construção de Maxwell representará as propriedades do equilíbrio termodinâmico deste universo. É importante notar que neste caso somente a função $\bar{\Phi}(\theta_R, \bar{X}_\alpha)$ fornecerá

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1812
e.1
INSTITUTO DE FÍSICA

toda a informação termodinâmica já que $\Gamma(\theta_R, \Pi_R)$ nada pode dizer sobre a quantidade da substância de α em cada uma das fases.

Devemos notar as descontinuidades que afetam as derivadas segundas de $\bar{\Phi}(\theta_R, \bar{X}_\alpha)$. Estas são de uma espécie diferente das que já analisamos nas derivadas primeiras de $\Gamma(\theta_R, \Pi_R)$, embora estejam intimamente relacionadas. Neste último caso as descontinuidades significam que o universo deverá fazer a transição reversível entre as fases (em geral dividindo-se em frações em estados diferentes) para poder passar de um ramo ao outro de Γ. As descontinuidades nas derivadas segundas de $\bar{\Phi}$, por outro lado, marcam o começo e o fim do processo de fragmentação nos casos onde isto ocorre.

Nos interessa explorar a descontinuidade em $\partial^2\Phi/\partial\theta_R^2$ pela utilidade que isto terá nos capítulos seguintes. Derivando (III-51) judiciosamente obteremos

$$\left.\frac{\partial \bar{E}_\alpha}{\partial \theta_R}\right]_{\bar{X}_\alpha} = \begin{cases} \left.\dfrac{\partial E_\alpha}{\partial \theta_R}\right]_{X_\alpha} & \text{, se } X_\alpha > X_2^* \text{ o } < X_1^* \\ A_1^* + \left(\dfrac{\bar{X}_\alpha - X_1^*}{X_2^* - X_1^*}\right).(A_2^* - A_1^*) & \text{, se } X_1^* < X_\alpha < X_2^* \end{cases} \qquad \text{(III-57)}$$

onde

$$A_i^* \equiv \left.\frac{\partial E_i^*}{\partial \theta_R}\right]_{X_\alpha} + \left[\frac{dX_i^*}{d\theta_R}\right]^2 \cdot \left.\frac{\partial \Pi_i}{\partial X_\alpha}\right]_{\theta_R} \qquad \text{(III-58)}$$

Esta função é descontínua em $\bar{X}_\alpha = X_1^*$ ou X_2^*. o salto é facilmente calulado como sendo igual a

$$\left[\frac{dX_i^*}{d\theta_R}\right]^2 \cdot \left.\frac{\partial \Pi_i}{\partial X_\alpha}\right]_{\theta_R} \qquad \text{(III-59)}$$

Como $\partial\Pi_i/\partial X_\alpha$ é negativa (já que X_i^* é um estado estacionário estável) isto corresponderá a um salto positivo no calor específico

$$C_x \equiv -\theta_R^2 \cdot \frac{\partial E_\alpha}{\partial \theta_R}\Bigg)_{X_\alpha} \qquad \text{(III-60)}$$

ao se passar da região onde só existe uma fase para a região onde fragmentos da substância de α coexistem nas duas fases.

g) Transições reversíveis e irreversíveis entre fases.

Existem basicamente duas maneiras pelas quais podemos forçar um universo a passar de uma fase a outra, a temperatura constante. Na primeira variamos Π_R e medimos a variação resultante em X^*_α ; esta é a experiência típica realizada num $U=\alpha+R+M$. De uma maneira alternativa podemos variar X_α mantendo $\Pi_R=\Pi_T(\theta_R)$ constante ; em geral o resultado de uma variação deste tipo num $U=\alpha+R+M$ é o surgimento de fluxos que fazem o universo retornar ao estado de equilíbrio. Entretanto, como veremos em detalhe a seguir, em certas condições isto não ocorrerá e o universo espontaneamente permanecerá neste novo estado de equilíbrio. Nestas mesmas condições existirá um processo totalmente equivalente a este, do ponto de vista dos resultados, realizável num $U=\alpha+R$ (no qual variamos X_α e medimos $\Pi_\alpha(\theta_R,X_\alpha)$).

O resultado de cada uma destas experiências sobre o universo considerado dependerá fundamentalmente da capacidade que α tenha de se fragmentar, e da capacidade destes fragmentos passarem de uma fase a outra. Podemos associar estas capacidades à pureza da substância de α, considerando assim dois casos limite:

i) Transição de fase numa substância idealmente pura. Por absolutamente pura queremos dizer que não existem frações da substância em fases diferentes, nem impurezas que pudessem agir como catalizadores da transição entre as fases em frações da substância. Queremos dizer ainda, num sentido mais amplo, que o princípio dinâmico das forças e fluxos (ítem II-c) é tomado como exato; ou seja, não admitiremos (aqui nesta nossa análise, bem entendido) a existência de flutuações que teriam o mesmo efeito de fragmentar a substância de α em fases diferentes.

Suponhamos que o universo esteja em equilíbrio a θ_R e $\Pi_T(\theta_R)$ na, digamos, fase 1. Sendo assim a entropia do universo seria na situação inicial

$$S_U = S_\alpha(E_1^*, X_1^*, N_\alpha) - \theta_R E_1^* - \Pi_R X_1^* + cte. \qquad (III-61)$$

Uma variação δX_α tiraria o universo do estado de equilíbrio, o que teria o efeito de engendrar fluxos espontâneos que o reconduziriam ao estado inicial.

Uma variação $\delta\Pi_R$, por outro lado, acarretaria fluxos que conduziriam o universo a um novo estado estacionário, estado este que seria metaestável se $\delta\Pi_R < 0$ (já que o estado de equilíbrio é a fase 2 se $\Pi_R < \Pi_T$). Prosseguindo na diminuição de Π_R † levaríamos X_α de X_1^* a X_m sempre sobre um estado metaestável do U.

Atingido este ponto, o que ocorre quando $\Pi_R = \Pi_m$, o estado metaestável deixa de existir, passando a ser um estado instável em relação a deslocamentos δX positivos (vide fig.III-2). Poderemos dizer então que o U sofre uma transição de fase catastrófica em $\Pi_R = \Pi_m$ (ou, se alternativamente viéssemos aumentando Π_R, em Π_M): o aumento de X_α provoca nesta situação o aumento de Π_α que por sua vez provoca a "expansão" de X_α, contrariando o princípio de Le Chatêlier. Nestas condições só existe uma maneira, através de um processo irreversível, de fazermos com que a substância de α passe de uma fase a outra; é esta transição que representamos na fig. III-6, nos dois sentidos em que pode ocorrer.

ii) Transição de fase numa mistura das duas fases. Vamos supor que a substância de α esteja, em Π_T, fragmentada nas duas fases, uma delas presente talvez apenas como impureza. Isto é equivalente a considerar a existência de um catalizador ou de flutuações que resultem na transição em frações da substância. Neste caso a

---

† Este processo pode ser considerado como reversível imaginando que pomos o U=α+R em contato sucessivamente com uma infinidade de mecanismos a $\mathcal{F}_M$ diferentes por uma quantidade $\delta\mathcal{F}_M$ infinitesimal.

entropia do universo será escrita como

$$S_U = n_1 S_1^* + n_2 S_2^* - \theta_R (n_1 E_1^* + n_2 E_2^*) - \Pi_R (n_1 X_1^* + n_2 X_2^*) + \text{cte.} \qquad \text{(III-62)}$$

Se efetuarmos a variação $\delta\Pi_R < 0$ o estado de equilíbrio passará a ser a fase 2, unicamente. A fase 1 corresponderá então a um estado metaestável, com o que teremos, sendo válida a forma de Euler

$$\tilde{\mu}_2 - \tilde{\mu}_1 > 0 \qquad \text{(III-63)}$$

Isto acarretará um fluxo de substância entre as frações 1 e 2 que só poderá se extinguir, a rigor, quando toda substância de α passar da fase 1 à fase 2 (já que $\tilde{\mu}$ é uma grandeza intensiva que não se altera com uma troca de substância entre as fases). Se fizermos $\delta\Pi_R$ suficientemente pequeno este processo poderá ser encarado como reversível; nesta situação ideal bastaria uma pequeníssima variação $\delta\Pi_R$ para que o U realizasse uma transição (quase) reversível entre as fases.

Existe, por outro lado, um processo mais genuinamente reversível que pode levar o universo de uma fase a outra. Imaginemos que as frações troquem substância numa variação $\delta n_1 = -\delta n_2$. Esta variação deverá ser acompanhada, consistentemente, por trocas entre α e os reservatórios

$$\delta E_\alpha = (E_1^* - E_2^*)\delta n_1 \qquad \text{(III-64)}$$

$$\delta X_\alpha = (X_1^* - X_2^*)\delta n_1 \qquad \text{(III-65)}$$

A entropia não variará neste processo:

$$\delta S_U = (S_1^* - S_2^*)\delta n_1 - \theta_R (E_1^* - E_2^*)\delta n_1 - \Pi_R (X_1^* - X_2^*)\delta n_1 =$$

$$= (\tilde{\mu}_1 - \tilde{\mu}_2)\delta n_1 = 0 \qquad \text{(III-66)}$$

pois o potencial químico das duas fases em equilíbrio é igual.

Mantendo $\Pi_R = \Pi_T$, constante, e variando X_α quasiestaticamente iremos induzir uma transição reversível no universo onde frações de α passarão de uma fase a outra ou, equivalentemente, a fração em uma fase cederá substância à fração na outra fase. A curva experimental Π_α vs. X_α sobre estados de equilíbrio do U é dada então pela construção de Maxwell (fig. III-5).

É importante perceber que este processo pode ser realizado tanto num U=α+R como num U=α+R+M. No primeiro caso X_α é um vínculo do universo; δX_α deve ser imposta desde o exterior num processo no qual este vínculo é, não relaxado, mas sim variado através da realização de trabalho externo sobre o universo, de um valor inicial mantido fixo (por uma trava, por exemplo, que prenda um pistão que encerre um gás num cilindro) a outro valor final que então também será mantido fixo. Se o realizarmos com suficiente cuidado seremos capazes de fazê-lo de tal forma que Π_α seja sempre igual a Π_T. No segundo caso, que é em todos os resultados equivalente ao primeiro (embora mais fácil de ser realizado na prática[†]) X_α está livre para variar e Π_R é mantida constante em todo processo. Impondo a variação δX_α (não realizamos agora "trabalho externo" já que incluímos o mecanismo no universo, mas ainda assim precisaremos impor externamente a variação já que ela não pode ocorrer espontaneamente sobre um estado de equilíbrio) forçaremos a troca de substância entre as duas fases.

Uma transição de fase num universo real deve ser algo entre estes dois casos extremos. Note-se que em certas condições pode ser

---

[†] Isto é, quando o primeiro for realizável. Por exemplo, quando X_α representa a magnetização, não existe maneira de se fixá-la como se faz com o volume.

muito difícil a transição de um estado metaestável ao de equlíbrio, dificuldade esta que está em geral associada à distância e à diferença na altura dos máximos. Por outro lado, podemos ter uma transição reversível mesmo num U=α+R: se α é facilmente fragmentável e está num estado no qual X_α esteja num intervalo metaestável do U=α+R+M então frações da substância de α podem passar, numa variação δX_α, desta fase à outra. O efeito disto seria tornar impossível traçarmos experimentalmente Π_α num intervalo situado entre X^*_1 e X^*_2, mais ainda entre X_m e X_M.

IV- TERMODINÂMICA HOLOTRÓPICA NAS VIZINHANÇAS DE UM PONTO CRÍTICO ISOLADO.

Um dos aspectos mais importantes de uma transição de fases de primeira ordem acontece quando a curva de transição termina num ponto, ponto este chamado crítico. O estudo do comportamento de um universo nas vizinhanças de um ponto deste tipo é um dos esforços principais da Mecânica Estatística dos dias atuais. Faremos aqui o tratamento termodinâmico clássico da criticalidade (na formulação Holotrópica, mais transparente) expandindo a entropia de um U=α+R+M (representada por $\Gamma(\theta_R, \Pi_R; X_\alpha)$) numa série de potências em torno do ponto crítico, e maximizando-a afim de determinar o estado de equilíbrio e a curva de coexistência. O tratamento é bastante geral e aplica-se evidentemente a qualquer universo termodinâmico do tipo escolhido no capítulo anterior; a expansão em série de potências (que poderão ser truncadas em ordens baixas) nos proporciona relações explícitas entre as grandezas termodinâmicas, dependentes do tipo específico de U apenas através dos coeficientes da expansão, o que permite revelar de maneira clara a universalidade dos fenômenos críticos. Cuidaremos disto calculando os expoentes críticos clássicos (no sentido em que dizem respeito à Termodinâmica Clássica), idênticos aos da teoria de Landau e aos dos modelos mecânico-estatísticos de campo médio (chamados também de "clássicos" mas por outros motivos).

a) **Definição de ponto crítico isolado.**

Um ponto crítico isolado é definido, no diagrama de fases $\Pi_R \times \theta_R$, como o ponto onde termina uma curva de coexistência de fases. Ao longo da curva de coexistência, aproximando-nos do ponto crítico, a diferença entre as fases $(X_1^* - X_2^*)$ vai progressivamente diminuindo. No ponto crítico é como se as duas fases fossem idênticas; além dele, só existe um estado estacionário e portanto só uma fase em equilíbrio.

A ocorrência de pontos críticos é bastante universal, com diversos tipos de substâncias, com propriedades tão diversas como volume, magnetização, etc., o exibindo. As características gerais deste fenômeno são também universais, como aliás o deveriam ser para serem objetos da Termodinâmica. Uma destas características é o fato de existirem as duas fases para temperaturas menores que a temperatura crítica $(\theta > \theta_c)$ e apenas uma para temperaturas maiores, nunca o contrário. Isto é costumeiramente explicado pelo apelo à Mecânica Estatística e aos conceitos de ordem (relacionada a baixas temperaturas) e desordem (altas temperaturas), como o faz a teoria de Landau. Como vimos no capítulo III isto pode ser explicado pelo recurso exclusivo à Termodinâmica Clássica, no contexto do deslocamento de Bernardes.

Para que um U=α+R+M possua um ponto crítico é necessário que a concavidade de $\Phi(\theta_R, X_\alpha)$ em relação a X_α dependa de θ_R da seguinte forma:

se $\theta_R > \theta_C$, Φ deve ser convexa entre $X_m(\theta_R)$ e $X_M(\theta_R)$ e côncava fora deste intervalo;

e, se $\theta_R < \theta_C$, Φ deve ser côncava para todo X_α.

Em $X_{m,M}(\theta_R)$, pontos onde a concavidade de Φ muda, deveremos ter

$$\left.\frac{\partial^2 \Phi}{\partial X_\alpha^2}\right)_{\theta_R} = 0 \qquad \text{(IV-1)}$$

Para $\theta_R \to \theta_C^+$ teremos $X_m \to X_C$ e $X_M \to X_C$. Assim sendo, é necessário que $(\partial^2\Phi_C/\partial X_\alpha^2)_{\theta_R}=0$. Por outro lado X_C deve ser um estado de equilíbrio de um universo a θ_C, Π_C e, portanto, a derivada de ordem mais baixa não nula deve ser negativa e de ordem par. Vejamos isto: já que um estado de equilíbrio é um estado estacionário estável deveremos ter

$$\delta_X \Gamma = \delta_X \Phi - \Pi_C \delta X_\alpha < 0 \qquad \text{(IV-2)}$$

numa variação virtual sobre $X_\alpha = X_C$. Esta pode ser escrita como

$$\delta_X \Gamma = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \left.\frac{\partial^n \Phi}{\partial X_\alpha^n}\right]_{\theta_R} (\delta X_\alpha)^n \cong \frac{1}{k!} \left.\frac{\partial^k \Phi}{\partial X_\alpha^k}\right]_{\theta_R} (\delta X_\alpha)^k \qquad \text{(IV-3)}$$

(já que $\Pi_\alpha(\theta_C, X_C) = \Pi_C$)

onde k é a ordem da derivada de mais baixa ordem não nula (k>2). Se k for ímpar o sinal de $\delta_X\Gamma$ dependerá do sinal de δX_α e portanto $X_C(\theta_C, \Pi_C)$ não poderia ser um estado de equilíbrio (não é estável).

Por outro lado, para que $\delta_X\Gamma$ seja negativo, deveremos ter:

$$\left.\frac{\partial^k \Phi}{\partial X_\alpha^k}\right]_{\theta_R} < 0 \qquad \text{(IV-4)}$$

Nos exemplos como os com os quais estamos lidando, o fluido de van der Waals e o magneto de Curie-Weiss, teremos $\Phi(\theta_R, X_\alpha)$ tal que em θ_C, X_C

$$\partial^2\Phi_C/\partial X_\alpha^2=0$$

$$\partial^3\Phi_C/\partial X_\alpha^3=0$$

$$\partial^4\Phi_C/\partial X_\alpha^4<0$$

Isto implica que X_c é um ponto de inflexão de $\Pi_\alpha(\theta_c, X_\alpha)$.

Afora o ponto crítico isolado associado a coexistência entre duas fases que estamos discutindo aqui, o mais simples de todos, existem ainda outros tipos de pontos críticos. Suas propriedades estão relacionadas à ordem das n-ésimas derivadas nulas de Φ em relação a X_α nestes pontos críticos. Não nos propomos aqui a discuti-los, remetendo o leitor às excelentes obras de Landau[9], Tisza[10] e Pippard[11].

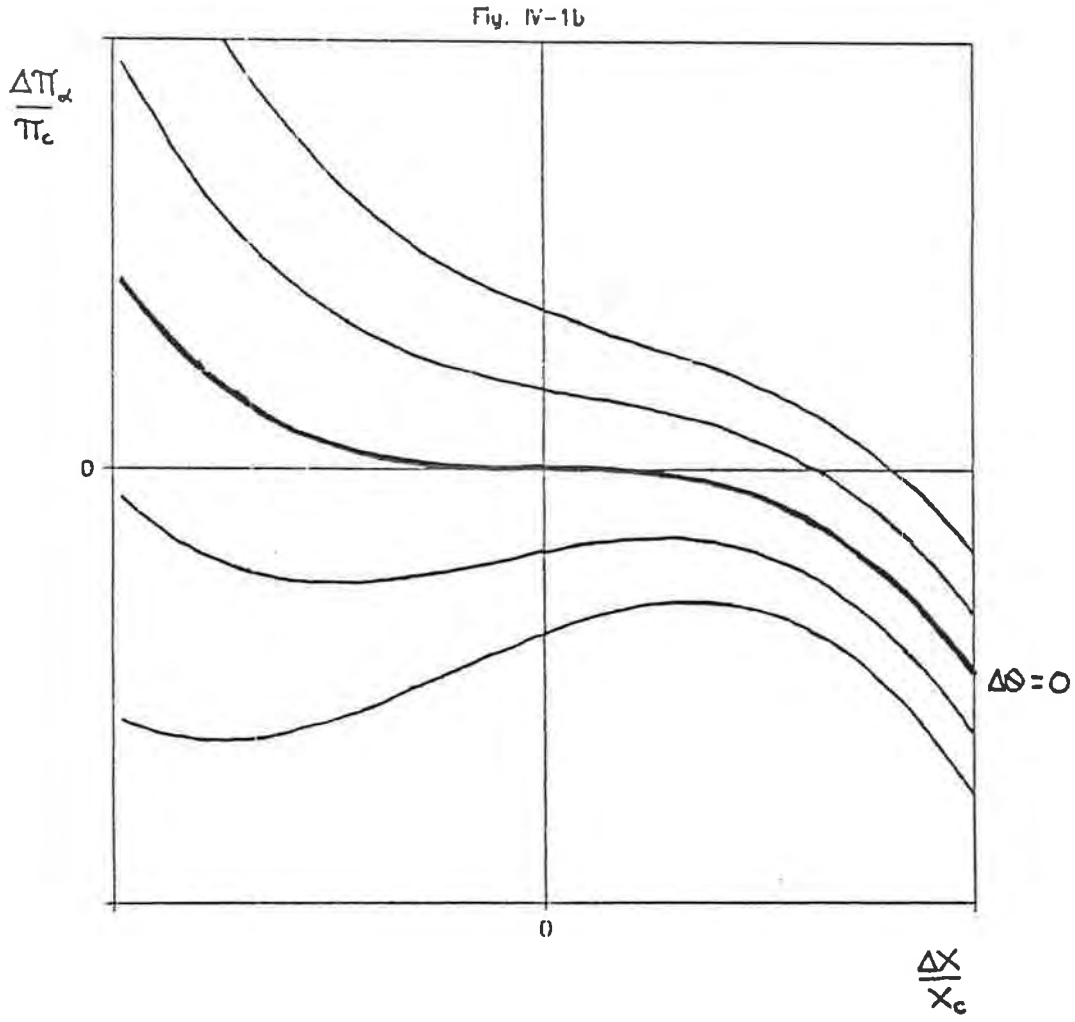

Fig. IV-1b. Isotermas $\Delta\Pi_\alpha \times \Delta X_\alpha$ no fluido de Van der Waals.

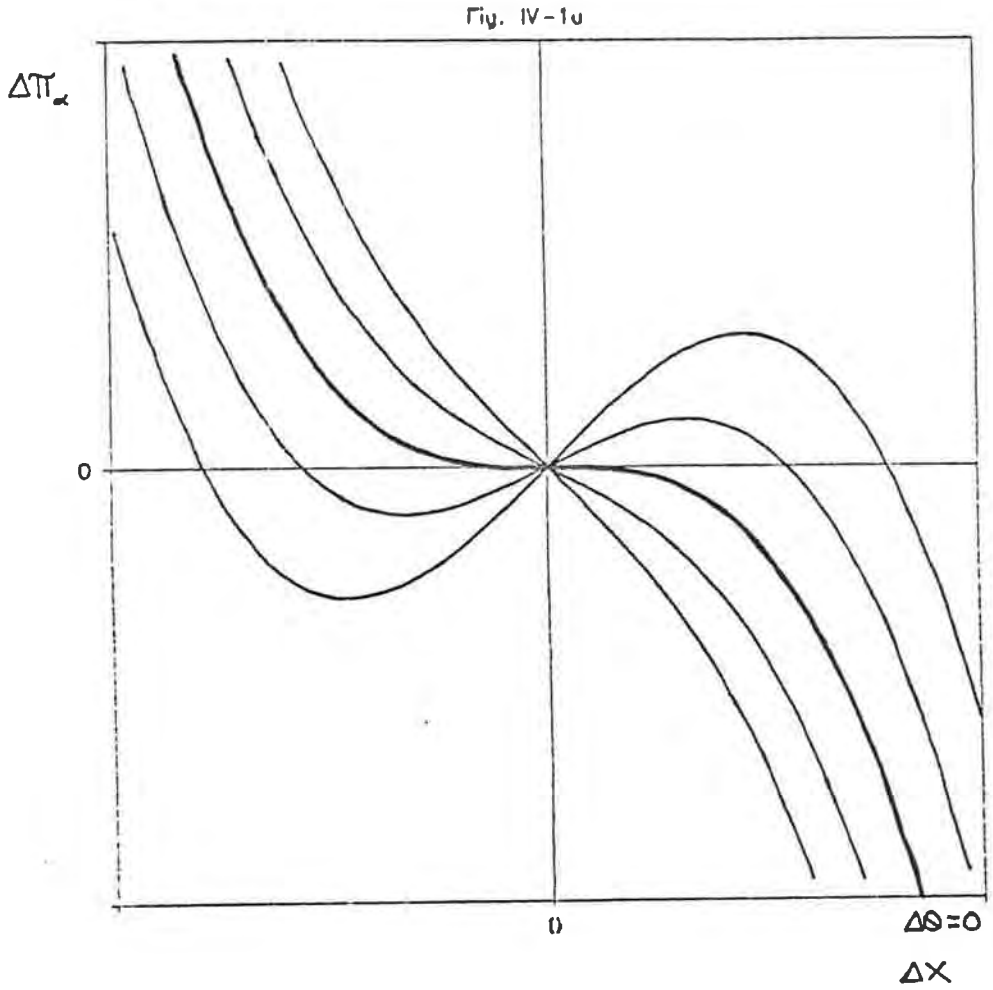

Fig. IV-1a. Isotermas $\Delta\Pi_\alpha \times \Delta X_\alpha$ no magneto de Curie-Weiss.

b) Expansão da entropia do universo em torno do ponto crítico.

Estivemos trabalhando ao longo deste trabalho sempre com a hipótese de Φ ser contínua e diferenciável. Podemos portanto expandir as funções termodinâmicas em torno do ponto crítico como uma série de potências em

$$\begin{aligned} \Delta X &\equiv X_\alpha - X_C \\ \Delta\theta &\equiv \theta_R - \theta_C \\ \Delta\Pi &\equiv \Pi_R - \Pi_C \end{aligned} \qquad \text{(IV-5)}$$

Em virtude das propriedades características de Φ no ponto crítico teremos

$$\Phi(\theta_C, X_\alpha) = \sum_{n,m} \frac{1}{n!\,m!} \frac{\partial^n \partial^m \Phi_C}{\partial\theta_R^n \partial X_\alpha^m} \Delta\theta^n \Delta X^m \equiv \sum_{n,m} A_{nm} \Delta\theta^n \Delta X^m \cong$$

$$\cong \Phi_C + \Pi_C \Delta X - E_C \Delta\theta + A_{11}\Delta\theta\Delta X + A_{12}\Delta\theta\Delta X^2 + A_{13}\Delta\theta\Delta X^3 + A_{04}\Delta X^4 \qquad \text{(IV-6)}$$

onde

$$E_C \equiv -(\partial\Phi_C/\partial\theta_R)_X$$

$$A_{nm} \equiv \frac{1}{n!\,m!} \frac{\partial^n \partial^m \Phi_C}{\partial\theta_R^n \partial X_\alpha^m}$$

e desconsideramos termos de ordem maior ou igual a $\Delta\theta^2, \Delta\theta\Delta X^4$ e ΔX^5.

Somos obrigados a reter termos até quarta ordem em ΔX afim de podermos representar a existência de uma região convexa em $\Phi(\theta_R > \theta_C, X_\alpha)$. Por outro lado, como veremos no que segue, é suficiente considerar termos até primeira ordem em $\Delta\theta$ para que esta região exista, ou não, conforme o sinal de $\Delta\theta$. Seja como for, será necessário verificar, mais tarde, a consistência dos nossos

resultados com o truncamento na expansão de Φ.

Vamos trabalhar com as diferenças das grandezas termodinâmicas em relação aos seus valores no ponto crítico:

$$\Delta\Phi \equiv \Delta\Phi(\Delta\theta,\Delta X) \equiv \Phi(\theta_R, X_\alpha) - \Phi_C \cong$$
$$\cong \Pi_C\Delta X - E_C\Delta\theta + A_{11}\Delta\theta\Delta X + A_{12}\Delta\theta\Delta X^2 + A_{13}\Delta\theta\Delta X^3 + A_{04}\Delta X^4 \qquad \text{(IV-7)}$$

$$\Delta\Gamma \equiv \Delta\Gamma(\Delta\theta,\Delta\Pi;\Delta X) \equiv \Gamma(\theta_R,\Pi_R;X_\alpha) - \Gamma_C \cong$$
$$\cong - X_C\Delta\Pi - \Delta\Pi\Delta X - E_C\Delta\theta + A_{11}\Delta\theta\Delta X + A_{12}\Delta\theta\Delta X^2 + A_{13}\Delta\theta\Delta X^3 + A_{04}\Delta X^4 \qquad \text{(IV-8)}$$

$$\Delta\Pi_\alpha \equiv \Delta\Pi_\alpha(\Delta\theta,\Delta X) \equiv \Pi_\alpha(\theta_R, X_\alpha) - \Pi_C \cong$$
$$\cong A_{11}\Delta\theta + 2A_{12}\Delta\theta\Delta X + 3A_{13}\Delta\theta\Delta X^2 + 4A_{04}\Delta X^3 \qquad \text{(IV-9)}$$

$$\Delta E_\alpha \equiv \Delta E_\alpha(\Delta\theta,\Delta X) \equiv E_\alpha(\theta_R, X_\alpha) - E_C \cong$$
$$- A_{11}\Delta X - A_{12}\Delta X^2 - A_{13}\Delta X^3 \qquad \text{(IV-10)}$$

Daqui em diante omitiremos o subescrito "α" em ΔE_α; manteremo-lo, entretanto, em $\Delta\Pi_\alpha$ para não o confundirmos com $\Delta\Pi = \Pi_R - \Pi_C$.

c) Equlibrio termodinamico. Diagrama de fases.

Analisemos a concavidade de $\Delta\Phi$:

$$\left.\frac{\partial \Delta\Pi_\alpha}{\partial \Delta X}\right]_{\Delta\theta} = \left.\frac{\partial^2 \Delta\Phi}{\partial \Delta X^2}\right]_{\Delta\theta} \cong 2A_{12}\Delta\theta + 6A_{13}\Delta\theta\Delta X + 12A_{04}\Delta X^2 \qquad \text{(IV-11)}$$

Este é um polinômio do segundo grau em ΔX. Se ele possuir raízes reais $(\Delta X_m, \Delta X_M)$ a concavidade de Φ será diferente dentro e fora do intervalo entre estas raízes.

$$\Delta X_{m,M} = -\frac{A_{13}\Delta\theta}{4A_{04}} \pm \left[\left(\frac{A_{13}\Delta\theta}{4A_{04}}\right)^2 - \frac{A_{12}\Delta\theta}{6A_{04}}\right]^{1/2} \cong$$

$$\cong -\frac{A_{13}\Delta\theta}{4|A_{04}|} \pm \left[\frac{A_{12}\Delta\theta}{6|A_{04}|}\right]^{1/2} \qquad \text{(IV-12)}$$

Para que isto ocorra é necessário que

$$\left(\frac{A_{13}\Delta\theta}{4A_{04}}\right)^2 > \frac{A_{12}\Delta\theta}{6A_{04}} \qquad \text{(IV-13)}$$

Com $\Delta\theta \to 0$ esta condição se resume a

$$\frac{A_{12}\Delta\theta}{6A_{04}} < 0 \qquad \text{(IV-14)}$$

Como, por hipótese, $A_{04} < 0$, deveremos ter $A_{12}\Delta\theta > 0$ e, portanto, $A_{12} > 0$ para que a região convexa exista para $\Delta\theta > 0$ $(T_R<T_C)$ - fig. IV-2.

Vamos aproveitar a expressão (IV-12) para determinar $\Delta\Pi_{m,M}$.

Com $\Delta\theta \to 0$ a dependência em ordem mais baixa além da linear em $\Delta\theta$ será dada por

$$\Delta\Pi_{m,M} = A_{11}\Delta\theta \pm \frac{2A_{12}}{3}\left[\frac{A_{12}}{6|A_{04}|}\right]^{1/2}\Delta\theta^{3/2} \qquad \text{(IV-15)}$$

Vamos agora determinar o estado de equilíbrio deste universo. Ele será dado por um valor ΔX^* que satisfaz a

$$\left.\frac{\partial\Delta\Gamma}{\partial\Delta X}\right]_{\Delta\theta,\Delta X} = \Delta\Pi_\alpha(\Delta\theta,\Delta X^*) - \Delta\Pi = 0 \qquad \text{(IV-16)}$$

ΔX^* será, entre as soluções desta equação, a que torna $\Delta\Gamma$ supremo. Para que (IV-16) tenha mais que uma solução real é necessário que

i) $(\partial\Delta\Pi_\alpha/\partial\Delta X)_{\Delta\theta} = 0$ tenha duas soluções reais. Isto, como vimos, ocorre se e somente se $\Delta\theta > 0$.

ii) $\Delta\Pi_m \leq \Delta\Pi \leq \Delta\Pi_M$

O estado de equilíbrio será, se $\Delta\theta > 0$, de acordo com o valor de $\Delta\Pi$,

- a única solução de $\Delta\Pi_\alpha = \Delta\Pi$, se $\Delta\Pi < \Delta\Pi_m$ ou $\Delta\Pi > \Delta\Pi_M$
- a solução maior ($>\Delta X_2^*$), se $\Delta\Pi_m \leq \Delta\Pi \leq \Delta\Pi_T$
- a solução menor ($<\Delta X_1^*$), se $\Delta\Pi_M \geq \Delta\Pi \geq \Delta\Pi_T$
- ambas soluções ΔX_1^* e ΔX_2^*, se $\Delta\Pi = \Delta\Pi_T$.

A curva de coexistência $\Delta\Pi_T(\Delta\theta)$ e os valores de $\Delta X_{1,2}^*$ que caracterizam os dois estados de equilíbrio na coexistência podem ser calculados a partir das seguintes relações, válidas para duas fases em equilíbrio:

$$\Delta\Gamma_1 \equiv \Delta\Gamma(\Delta\theta,\Delta\Pi_T;\Delta X_1^*) = \Delta\Gamma_2 \equiv \Delta\Gamma(\Delta\theta,\Delta\Pi_T;\Delta X_2^*) \qquad \text{(IV-17)}$$

$$\Delta\Pi_1 \equiv \Delta\Pi_\alpha(\Delta\theta, \Delta X_1^*) = \Delta\Pi_2 \equiv \Delta\Pi_\alpha(\Delta\theta, \Delta X_2^*) = \Delta\Pi_T \cong$$

$$\cong A_{11}\Delta\theta + 2A_{12}\Delta\theta\Delta X_i^* + 3A_{13}\Delta\theta\Delta X_i^{*2} + 4A_{04}\Delta X_i^{*3} \qquad \text{(IV-18)}$$

(onde i=1 ou 2).

Substituindo esta última na expressão (IV-17) ficamos com

$$2A_{12}\Delta\theta(\Delta X_2^* - \Delta X_1^*) + 3A_{13}\Delta\theta(\Delta X_2^{*2} - \Delta X_1^{*2}) + 4A_{04}(\Delta X_2^{*3} - \Delta X_1^{*3}) = 0 \qquad \text{(IV-19)}$$

e

$$A_{12}\Delta\theta(\Delta X_2^{*2} - \Delta X_1^{*2}) + 2A_{13}\Delta\theta(\Delta X_2^{*3} - \Delta X_1^{*3}) + 3A_{04}(\Delta X_2^{*4} - \Delta X_1^{*4}) = 0 \qquad \text{(IV-20)}$$

Dividindo ambas expressões por $(\Delta X_2^* - \Delta X_1^*) \neq 0$ - somos autorizados a fazer isto já que não nos interessa a solução onde as duas fases são a mesma - obtemos

$$2A_{12}\Delta\theta + 3A_{13}\Delta\theta(\Delta X_2^* + \Delta X_1^*) + 4A_{04}\{(\Delta X_2^* + \Delta X_1^*)^2 - \Delta X_2^*\,\Delta X_1^*\} = 0 \qquad \text{(IV-21)}$$

e

$$A_{12}\Delta\theta(\Delta X_2^* + \Delta X_1^*) + 2A_{13}\Delta\theta\{(\Delta X_2^* + \Delta X_1^*)^2 - \Delta X_2^*\,\Delta X_1^*\} +$$

$$+ 3A_{04}(\Delta X_2^* + \Delta X_1^*)\{(\Delta X_2^* + \Delta X_1^*)^2 - 2\Delta X_2^*\Delta X_1^*\} = 0 \qquad \text{(IV-22)}$$

É razoável supor que $\Delta X_2^* \cong -\Delta X_1^*$ quando $\Delta\theta \to 0$. Se assim o fizermos obteremos de (IV-21)

$$\Delta X_1^*\Delta X_2^* \cong \frac{A_{12}\Delta\theta}{2A_{04}} \qquad \text{(IV-23)}$$

e, substituindo este resultado em (IV-22),

$$\Delta X_1^* + \Delta X_2^* \cong -\frac{A_{13}\Delta\theta}{2A_{04}} \qquad \text{(IV-24)}$$

Com isso chegamos facilmente a

Fig. IV-3

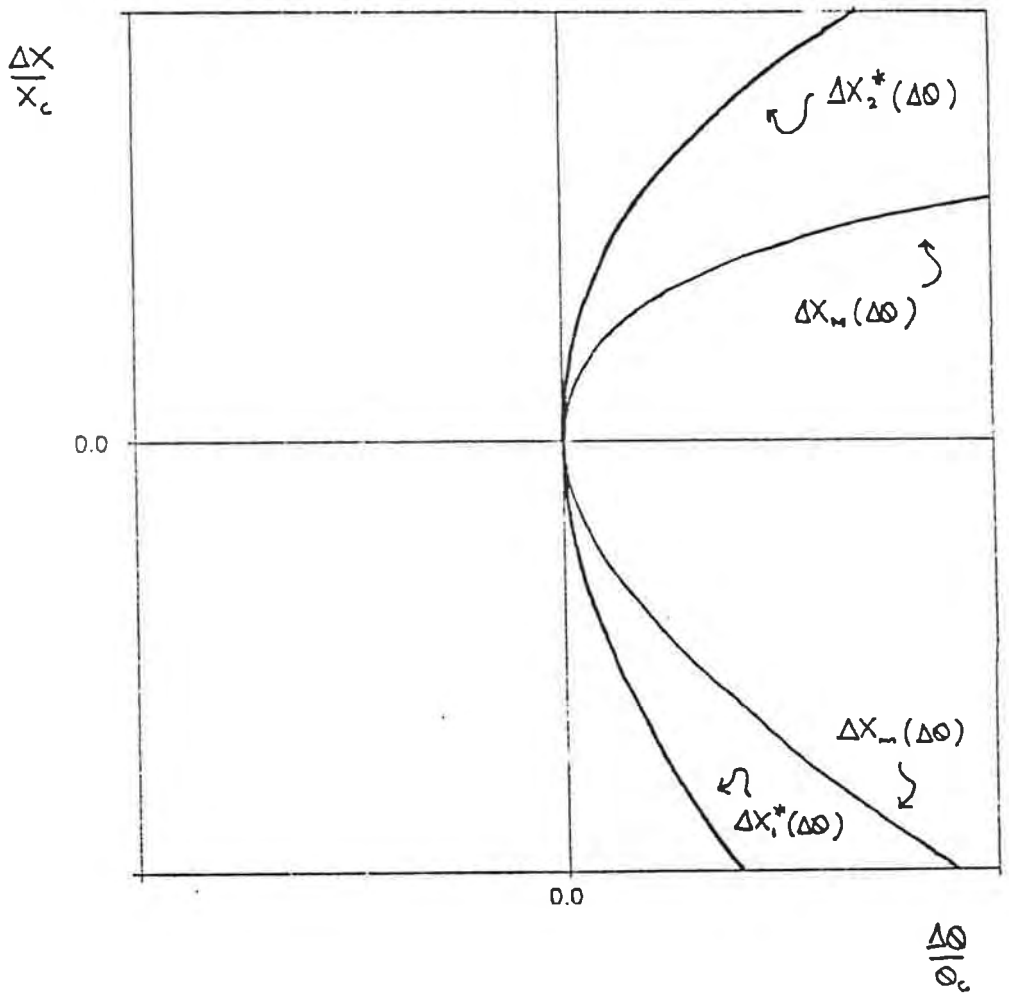

Fig. IV-3. Diagrama de fases $\Delta X \times \Delta\theta$ de um fluido de van der Waals nas vizinhanças do ponto crítico.

Na região entre as curvas $\Delta X_m(\Delta\theta)$ e $\Delta X_M(\Delta\theta)$ Φ é convexa; um estado estacionário estável só pode existir aí se a substância de α estiver fragmentada nas duas fases. Neste caso, Φ deve ser substiuída na região entre as curvas ΔX_α^* e ΔX_β^* pela construção de Maxwell.

$$\Delta X^{*}_{1,2} \cong \mp \left[\frac{A_{12}}{2|A_{04}|}\right]^{1/2} \cdot \Delta\theta^{1/2} - \frac{A_{13}}{4A_{04}}\Delta\theta \qquad \text{(IV-25)}$$

Finalmente, determinamos a partir disto a relação entre $\Delta\Pi$ e $\Delta\theta$ ao longo da curva de coexistência:

$$\Delta\Pi_T = A_{11}\Delta\theta + O(\Delta\theta^2) \qquad \text{(IV-26)}$$

Não podemos, por conta do truncamento efetuado de saída em $\Delta\Phi$ (ítem b) determinar o coeficiente de $\Delta\Pi_T$ em $\Delta\theta^2$. O truncamento é, entretanto, aceitável para descrever o universo em equilíbrio perto da criticalidade já que a imprecisão em nossos resultados está restrita a termos em $\Delta\theta$ de ordem igual ou superior a 2, isto é, temos certeza de nossos resultados até a ordem 3/2.

Com os resultados obtidos até agora podemos traçar o diagrama de fases Π-θ, fig IV-2. Representamos lá a curva de coexistência, o ponto crítico e a região na qual existe, além do estado de equilíbrio, um estado metaestável. Sintetizando nossos resultados levantamos também o diagrama de fases X-θ (fig IV-3) que mostra as curvas ΔX^{*}_1 e ΔX^{*}_2 e a região na qual Φ é convexa em X_α.

Um ponto na região entre as curvas ΔX^{*}_1 e ΔX^{*}_2 só pode corresponder a um estado de equilíbrio do U=α+R+M se a substância de α estiver fragmentada nas duas fases. Neste caso o universo será descrito pela função $\Delta\Phi$ transformada pela construção de Maxwell:

$$\Delta\bar{\Phi} = n_1\Delta\Phi^{*}_1 + n_2\Delta\Phi^{*}_2 = \Delta\Phi^{*}_2 + n_1(\Delta\Phi^{*}_1 - \Delta\Phi^{*}_2) \qquad \text{(IV-27)}$$

onde

$$\Delta\Phi^{*}_i = \Delta\Phi^{*}_i(\Delta\theta) = \Delta\Phi(\Delta\theta, \Delta X^{*}_i(\Delta\theta, \Delta\Pi_T(\Delta\theta))) \qquad \text{(IV-28)}$$

e n_1 e n_2 são as frações da substância em cada fase ($n_1+n_2=1$). Como temos ainda

$$\Delta\bar{X} = n_1\Delta X^{*}_1 + n_2\Delta X^{*}_2 = \Delta X^{*}_2 + n_1(\Delta X^{*}_1 - \Delta X^{*}_2) \qquad \text{(IV-29)}$$

podemos, portanto, escrever

$$\Delta\bar{\Phi} = \Delta\bar{\Phi}(\Delta\theta, \Delta\bar{X}) = \Delta\Phi_2^* + \frac{(\Delta X_1^* - \Delta\bar{X})(\Delta\Phi_1^* - \Delta\Phi_2^*)}{(\Delta X_1^* - \Delta X_2^*)} = -(\Delta X_2^* - \Delta\bar{X})\Pi_T + \Delta\Phi_2^* \qquad \text{(IV-30)}$$

e, aproveitando,

$$\Delta\bar{E} = \Delta\bar{E}(\Delta\theta, \Delta\bar{X}) = \frac{(\Delta X_2^* - \Delta\bar{X})(\Delta E_2^* - \Delta E_1^*)}{(\Delta X_2^* - \Delta X_1^*)} + \Delta E_2^* =$$

$$= (\Delta X_2^* - \Delta\bar{X}).\frac{d\Pi_T}{d\theta} + \Delta E_2^* \qquad \text{(IV-31)}$$

(onde usamos a equação de Clapeyron, expressão (III-26)).

d) Os expoentes críticos clássicos†.

O comportamento termodinâmico das substâncias nas vizinhanças da criticalidade é convencionalmente descrito por um conjunto de expoentes críticos. Vamos aqui definir e calcular os expoentes críticos clássicos, referentes à Termodinâmica Clássica segundo a estamos expondo.

Estamos interessados em saber como variam as grandezas termodinâmicas quando nos aproximamos do ponto crítico, fazendo $\Delta\theta$, $\Delta\Pi$ e ΔX tenderem a zero. A grandeza em questão e a maneira de aproximar do ponto crítico caracterizam um expoente crítico λ definido como

$$\lambda \equiv \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\ln f(\varepsilon)}{\ln \varepsilon} \qquad \text{(IV-32a)}$$

ε representa uma variável que vai a zero no ponto crítico e $f(\varepsilon)$ a grandeza termodinámica considerada. O valor de λ é facilmente obtido de dados experimentais como a inclinação da reta para a qual tende o gráfico $\ln f(\varepsilon) \times \ln \varepsilon$. Com o tratamento que estamos fazendo, expandindo as funções termodinâmicas em séries de potências, teremos a definição equivalente

$$\lim_{\varepsilon \to 0} f(\varepsilon) = c\varepsilon^{\lambda} \qquad \text{(IV-32b)}$$

† Os livros de Reichl[13] e Thompson[14] fornecem uma boa referência sobre os expoentes críticos clássicos, em particular sobre os referentes aos modelos de van der Waals e Curie-Weiss.

α) Calor específico.

Os expoentes α e α' são definidos por

$$\alpha = \lim_{\Delta\theta \to 0^-} \frac{\ln C_X(\Delta\theta, \Delta X \equiv 0)}{\ln|\Delta\theta|}$$

e (IV-33)

$$\alpha' = \lim_{\Delta\theta \to 0^+} \frac{\ln C_X(\Delta\theta, \Delta X \equiv 0)}{\ln \Delta\theta}$$

onde $C_X \equiv \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right)_X = \theta \left.\frac{2\partial^2 \Phi}{\partial \theta^2}\right)_X$.

Enquanto, para $\Delta\theta < 0$, $\Delta X = 0$ pode corresponder a um estado de equilíbrio (o é para o $U=\alpha+R+M$ a $\Delta\theta$ e $\Delta\Pi=\Delta\Pi_\alpha(\Delta\theta,0)$), o único estado estacionário por sinal, o mesmo não ocorre para $\Delta\theta > 0$: $\Delta X \equiv 0$ estará neste caso dentro da região onde Φ é convexa e só poderá corresponder a um estado estacionário instável (fig. IV-3). É evidente que não faz sentido uma experiência que meça a grandeza termodinâmica que seja ao longo de $\Delta X = 0$ com $\Delta\theta > 0$, a não ser que a substância de α esteja fragmentada nas duas fases de equilíbrio. Neste caso o U será descrito por $\Delta\bar{\Phi}$ e o calor específico C_X deverá ser medido ao longo da curva de coexistência $\Delta\Pi = \Delta\Pi_T(\Delta\theta)$.

Na determinação de α, por outro lado, é exatamente equivalente a medida do calor específico ao longo da curva $\Delta\Pi=\Delta\Pi_\alpha(\Delta\theta,0)$ - variando $\Delta\theta$ e $\Delta\Pi$ concomitantemente de modo que ΔX, mesmo livre, não varie - ou, duma maneira mais simples, variando $\Delta\theta$ e mantendo ΔX fixo igual a zero.

É muito importante notarmos que as grandezas físicas que medimos acima e abaixo de θ_c são, nestas condições, descritas matematicamente por funções diferentes $\Delta\Phi$ e $\Delta\bar{\Phi}$; algo deve ocorrer em θ_c para que sejamos obrigados a passar de uma descrição a outra, e isto é a fragmentação nas duas fases de equilíbrio.

Dito isto, vamos partir para a determinação dos expoentes α e α'. A determinação de α é feita diretamente derivando a expressão (IV-10), à qual adicionamos a dependência em primeira ordem em $\Delta\theta$ (o que dá conta do termo constante na expansão de Taylor de $\partial^2\Phi/\partial\theta^2$)

$$\Delta E^*(\Delta\theta < 0, \Delta X \equiv 0) \cong -2A_{20}\Delta\theta \qquad \text{(IV-34)}$$

com o que obtemos

$$C_X \cong \theta_C^2 A_{20} \qquad \text{(IV-35)}$$

resultando

$$\alpha = 0 \qquad \text{(IV-36)}$$

A determinação de α', por outro lado, se dará a partir de (IV-31) (adicionada, também, do termo em primeira ordem em $\Delta\theta$) na qual substituimos $\Delta\bar{X} \equiv 0$:

$$\Delta E^* = \Delta\bar{E}(\Delta\theta > 0, \Delta\bar{X} \equiv 0) \cong$$

$$\cong - A_{11}\Delta X_2^* - A_{12}\Delta X_2^{*2} - A_{13}\Delta X_2^{*3} - 2A_{20}\Delta\theta + \Delta X_2^* \frac{d\Pi_T}{d\theta_R} \qquad \text{(IV-37)}$$

Substituindo os resultados que obtivemos nas expressões (IV-25) e (IV-26) chegamos finalmente a

$$C_X \cong \theta_C^2 \left[2A_{20} + \frac{A_{12}}{2|A_{04}|} \right]$$

e daí a

$$\alpha' = 0 \qquad \text{(IV-39)}$$

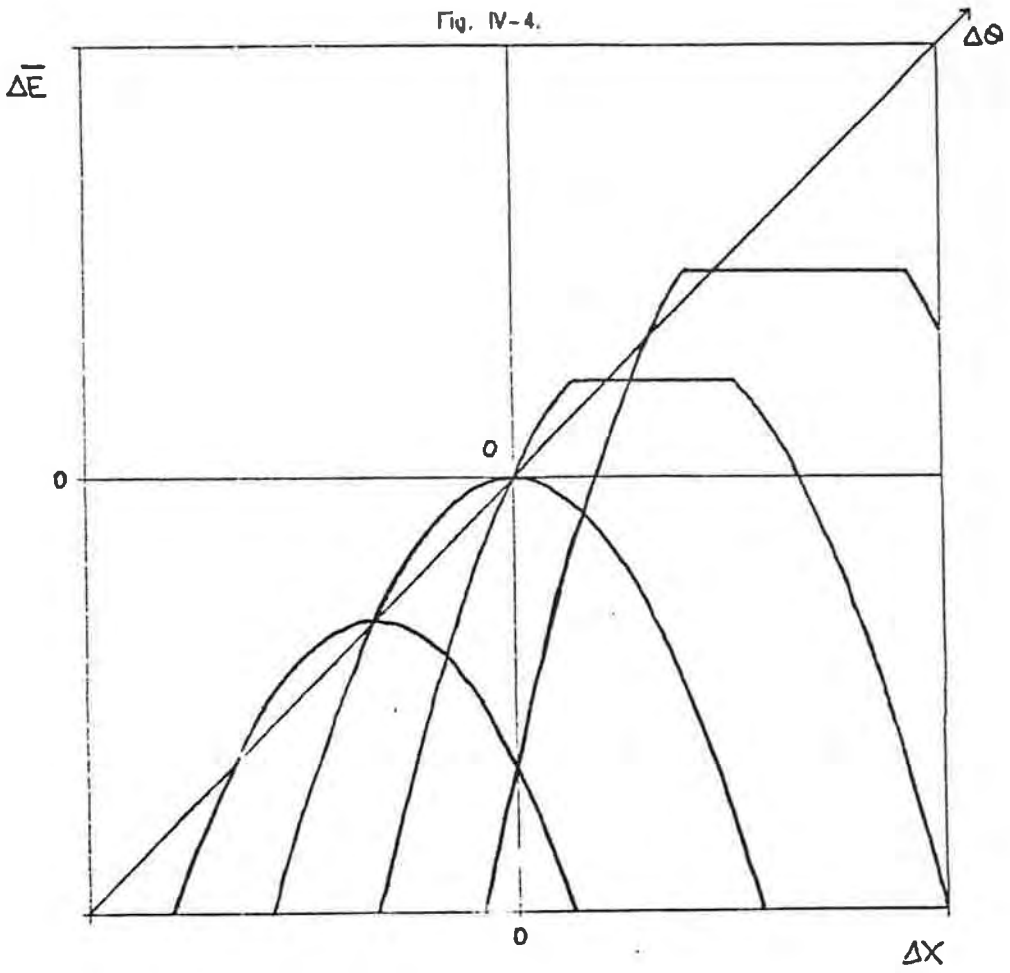

Fig. IV-4. Isotermas $\Delta\bar{E}$ × ΔX : a descontinuidade no calor específico.

A função que representa a energia da "estrela" a ϕ diferente conforme $\Delta\theta > 0$ ou < 0. A sua derivada dá um salto em θ_c, X_c.

Como se vê de (IV-35) e (IV-38) o calor específico sofre um salto igual a $A_{12}/2|A_{04}|$ em $\theta_R = \theta_C$. Este salto é positivo, significando que o calor específico é maior na região $\theta_R > \theta_C$ onde as duas fases podem coexistir em equilíbrio. Na fig. IV-4 mostramos um gráfico $\Delta\bar{E}(\Delta\theta, \Delta\bar{X})$ acima e abaixo do ponto crítico, revelando a origem da descontinuidade de sua derivada. A magnitude deste salto também poderia ser calculada diretamente a partir de (III-57) com o que obteríamos, evidentemente, o mesmo resultado.

β) Parâmetro de ordem.

O parâmetro de ordem é definido como a diferença dos valores da grandeza extensiva X_α no equilíbrio entre as duas fases, $X_2^* - X_1^*$. O expoente crítico β é dado por

$$\beta = \lim_{\Delta\theta \to 0} \frac{\ln(\Delta X_2^* - \Delta X_1^*)}{\ln(\Delta\theta)} \qquad \text{(IV-40)}$$

Obviamente β não é definido para $\Delta\theta > 0$, região na qual só existe uma fase. Dos resultados obtidos no ítem anterior, expressão (IV-25), isto é facilmente calculado:

$$\Delta X_2^* - \Delta X_1^* \cong 2\left[\frac{A_{12}}{2|A_{04}|}\right]^{1/2} \cdot \Delta\theta^{1/2} \qquad \text{(IV-41)}$$

o que resulta

$$\beta = 1/2 \qquad \text{(IV-42)}$$

γ) Compressibilidade isotérmica.

$$\gamma \equiv \lim_{\Delta\theta \to 0^-} \frac{\ln K_T}{\ln|\Delta\theta|} \qquad \text{(IV-43)}$$

$$\gamma' \equiv \lim_{\Delta\theta \to 0^+} \frac{\ln K_T}{\ln \Delta\theta} \qquad \text{(IV-44)}$$

K_T, a compressibilidade isotérmica, é definida como

$$K_T \equiv -\frac{1}{X}\frac{\partial X}{\partial \mathcal{F}}\Big)_T = -\frac{\theta}{X}\frac{\partial X}{\partial \Pi}\Big)_\theta \qquad \text{(IV-45)}$$

O expoente crítico γ é determinado sobre a curva

$$\Delta\Pi(\Delta\theta < 0) = \Delta\Pi_\alpha(\Delta\theta, \Delta X \equiv 0) \qquad \text{(IV-46)}$$

onde o estado de equilíbrio do universo, único, será dado por $\Delta X^* = 0$. γ', por outro lado, é definido sobre a curva

$$\Delta\Pi(\Delta\theta > 0) = \Delta\Pi_T(\Delta\theta) \qquad \text{(IV-47)}$$

com o universo em uma das fases, pura (fig. IV-5). Ora, de (IV-9) temos

$$\frac{\partial \Delta\Pi_\alpha}{\partial \Delta X} \cong 2A_{12}\Delta\theta \qquad \text{(IV-48)}$$

quando $\Delta X \equiv 0$, o que nos dá

$$K_T \cong -\frac{\theta_c}{A_{12}X_c}\Delta\theta^{-1} \qquad \text{(IV-49)}$$

e, portanto,

$$\gamma = -1 \qquad \text{(IV-50)}$$

Por outro lado, derivando

$$\Delta\Pi_T(\Delta\theta) \equiv \Delta\Pi_T(\Delta\theta, \Delta X_i^*) \qquad \text{(IV-51)}$$

em relação a ΔX_i^* (i= 1 ou 2) obtemos, já substituindo (IV-9) e (IV-25),

$$\frac{\partial \Delta\Pi_T}{\partial \Delta X^*} \cong -4A_{12}\Delta\theta + O(\Delta\theta^{3/2}) \qquad \text{(IV-52)}$$

o que nos dá para γ' o mesmo resultado que para γ,

$$\gamma' = -1 \qquad \text{(IV-53)}$$

O coeficiente correspondente a estes expoentes, acima e abaixo do ponto crítico, é, entretanto, diferente (c' = c/2).

Como vemos, a compressibilidade isotérmica diverge no ponto crítico. Esta divergência possui um significado diferente da que ocorre ao cruzarmos a linha de coexistência, já que lá a descontinuidade em X_α^* representa o fato da substância de α se fragmentar, com frações dela passando de uma fase a outra; ela tem a ver aqui, na verdade, com o fato de $\partial\Pi_\alpha/\partial X_\alpha$ ir a zero nos pontos onde a concavidade de Φ muda (e no ponto crítico, onde quase muda), fig IV-5.

δ) Grau da isoterma crítica.

$$\delta \equiv \lim_{\Delta X \to 0} \frac{\ln|\Delta\Pi_{\alpha}(\Delta\theta\equiv 0, \Delta X)|}{\ln|\Delta X|} \qquad \text{(IV-54)}$$

Da expressão (IV-9) obtem-se facilmente

$$\Delta\Pi_{\alpha}(\Delta\theta\equiv 0, \Delta X) \cong 4A_{04}\Delta X^{3} \qquad \text{(IV-55)}$$

o que nos dá

$$\delta = 3 \qquad \text{(IV-56)}$$

É um fato marcante que as substâncias sejam, em sua grande maioria, caracterizadas experimentalmente por expoentes críticos muito semelhantes, todos porém diferentes dos previstos pela Termodinâmica Clássica; poder-se-ia dizer que são mais semelhantes entre si que em relação aos expoentes clássicos. Por outro lado os modelos aproximados chamados "de campo médio" na Mecânica Estatística fornecem exatamente o mesmo conjunto de expoentes críticos que obtivemos aqui, sejam lá quais forem estes modelos (representando quer fluidos quer magnetos). Este ponto será discutido no capítulo seguinte; agora, por completeza, vamos comparar nossos resultados teóricos com os experimentais típicos (segundo Thompson[14]).

expoente	resultado teórico clássico	resultado experimental
α	0 (desc.)	>0 (log) e < 0,2
α'	0 (desc.)	>0 (log) e < 0,2
β	1/2	1/3
γ	-1	-1,3
γ'	-1	-1,1 (†)
δ	3	4,2

† Não se dispõe de dados para a determinação de γ' para sistemas magnéticos.

V - DISCUSSÃO.

a) Os resultados classicos.

A identidade entre os expoentes críticos clássicos poderá ser compreendida se verificarmos que tanto a teoria de Landau como os modelos de campo médio são equivalentes à formulação holotrópica clássica que fizemos aqui. A universalidade do fenômeno das transições de fase também não nos espantará, já que veremos, ao invés das diferenças entre os diversos modelos, a identidade comum de objetos termodinâmicos.

A teoria de Landau é reconhecidamente o tratamento termodinâmico da criticalidade. Embora apele acessoriamente a conceitos da Mecânica Estatística, como "ordem" e "desordem", trata-se

fundalmentalmente da expansão da "energia livre de Gibbs"[†1]

$$G(T_R, \mathcal{F}_M; X_\alpha) = - \frac{\Gamma(\theta_R, \Pi_R; X_\alpha)}{\theta_R} \qquad (V\text{-}1)$$

em torno do ponto crítico e sua minimização afim de determinar o estado de equilíbrio. Isto é exatamente equivalente ao que fizemos; em universos do tipo U=α+R's é perfeitamente possível passar de uma formulação holotrópica entrópica (S_U como a grandeza fundamental) para uma merotrópica ergotrópica (onde E_α desempenha este papel) através das transformadas de Legendre.

Para Landau X_α não precisa ser uma grandeza extensiva (incluindo aí as "variáveis pseudo-termodinâmicas" de Tisza[4]), dando aliás mais importância ao caso onde X_α representa o propriamente dito "parâmetro de ordem", medida da <u>simetria</u> de α. Isso se encaixa no nosso esquema com $\mathcal{F}_M \equiv 0$ (o que significa que não existe troca de trabalho associada a uma variação em X_α). Note-se que a magnetização, por exemplo, pode ser encarada a campo nulo das duas maneiras.

Devemos fazer uma discussão um pouco mais aprofundada para reconhecermos a equivalência entre os modelos mecânico-estatísticos de campo médio e a teoria termodinâmica clássica, em particular dos seus resultados com os do deslocamento de Bernardes. Vejamos: a função de partição que representa um U=α+R+M é dada por

$$Z(\theta_R, \Pi_R) = \sum_a \exp \{ - \theta_R E_a - \Pi_R X_a \} \qquad (V\text{-}2)$$

onde a soma se extende sobre todos os estados a de α (compatíveis

---

[†1] A razão das aspas é que a energia livre de Gibbs é, propriamente, o mínimo de (V-1).

com algum vínculo, se for caso), e pode ser escrita como

$$Z(\theta_R, \Pi_R) = \sum_{E_\alpha, X_\alpha} \exp \{S_\alpha(E_\alpha, X_\alpha) - \theta_R E_\alpha - \Pi_R X_\alpha\} \qquad (V\text{-}3)$$

onde $\exp \{S_\alpha(E_\alpha, X_\alpha)\}$ é a degenerescência[†] . Ora, temos no limite em que o número de moles ou partículas de α vai a infinito

$$\lim_{N_\alpha \to \infty} \ln Z(\theta_R, \Pi_R) = \sup_{E_\alpha, X_\alpha} \{S_\alpha(E_\alpha, X_\alpha) - \theta_R E_\alpha - \Pi_R X_\alpha\} \qquad (V\text{-}4)$$

com o que no limite termodinâmico a Mecânica Estatística e a Termodinâmica Clássica são equivalentes. Isto não é novidade e não vamos nos preocupar em demonstrá-lo. Não podemos deixar de observar, contudo, que há de se tomar cuidado no quando tomar o limite termodinâmico.

A degenerescência é facilmente calculada quando α é composta por fragmentos não interagentes. No caso dos modelos de campo médio a interação entre os fragmentos de α é representada por um potencial que depende apenas de X_α[*] e a função de partição pode ainda ser escrita na forma de (V-3)

---

† S_α, um número real, difere da definição convencional de entropia estatística pela constante de Boltzmann. Uma definição adimensional para a entropia parece ser mais convenienta ao trabalho teórico, seja na Termodinâmica Clássica ou na Mecânica Estatística.

* Se X_α representar volume o tratamento não pode ser tão simples como aqui, mas os resultados continuam valendo.

$$Z(\theta_R, \Pi_R) = \sum_{E_\alpha, X_\alpha} \exp \{S_\alpha(E_\alpha, X_\alpha) - \theta_R E_\alpha - \Pi_R X_\alpha - \theta_R V(X_\alpha)\} \tag{V-5}$$

Notando que $\exp \{S_\alpha(E_\alpha, X_\alpha)\}$ é a degenerescência ideal (α sem auto-interação) e definindo

$$E_\alpha^{(r)} \equiv E_\alpha + V(X_\alpha) \tag{V-6}$$

teremos no limite termodinâmico

$$\ln Z(\theta_R, \Pi_R) = \sup_{E_\alpha, X_\alpha} \{S_\alpha(E_\alpha, X_\alpha) - \theta_R E_\alpha - \Pi_R X_\alpha - \theta_R V(X_\alpha)\} =$$

$$= \sup_{E_\alpha^{(r)}, X_\alpha} \{S_\alpha(E_\alpha^{(r)} - V(X_\alpha), X_\alpha) - \theta_R E_\alpha^{(r)} - \Pi_R X_\alpha\} \tag{V-7}$$

o que é idêntica em forma a entropia de um U=α+R+M onde o α possui entropia como a de (III-33) (deslocamento de Bernardes). Como resultado todos os cálculos que se façam, depois de tomado o limite termodinâmico, neste modelo - seja ele qual for - reproduzirão os da Termodinâmica Clássica.

b) As descontinuidades nas funções termodinâmicas do equilíbrio.

O tratamento que fizemos do estado de equilíbrio de um U=α+R+M cuja entropia não é côncava em relação às grandezas extensivas de α conseguiu explicar a origem das descontinuidades que existem nas funções que descrevem seu estado de equilíbrio. Recapitulando, vimos que num U do tipo escolhido em (III-c) existem valores de θ_R, Π_R para o quais há dois estados de equilíbrio; nestes pontos a função que descreve a posição (E^*_α, X^*_α) do estado de equilíbrio sofre uma mudança brusca. Como a altura dos máximos que representam a entropia nos dois estados de equilíbrio é a mesma, a função $\Gamma(\theta_R, \Pi_R)$ é contínua em Π_T. A descontinuidade afeta suas derivadas primeiras - E^*_α e - X^*_α, o que implica que formalmente suas derivadas segundas divergem em $\Pi_T(\theta_R)$. Esta divergência não tem contudo o significado de uma variação infinitamenta brusca já que o que temos de fato é falta de informação sobre o universo quando ele está em equilíbrio a θ_R e $\Pi_T(\theta_R)$. Para o U poder passar de um estado de equilíbrio ao outro é necessário que ele sofra algum tipo de processo físico que não pode ser descrito por Γ.

Interpretamos a construção de Maxwell (geradora da função $\bar{\Phi}(\theta_R, X_\alpha)$, envoltória côncava de $\Phi(\theta_R, X_\alpha)$) como proporcionadora desta informação faltante. Para sistemas que tenham facilidade absoluta em se fragmentar, $\bar{\Phi}(\theta_R, X_\alpha)$ fornece toda a informação sobre o U=α+R+M, descrevendo a fração da substância de α em cada uma das fases. Ela também não é uma função analítica; as descontinuidades afetam contudo suas derivadas segundas. Isto vimos com certo detalhe no ítem III-e. As derivadas terceiras de $\bar{\Phi}(\theta_R, X_\alpha)$ portanto também possuem divergências formais em X^*_1 e X^*_2, sem significado físico como as outras já que $\bar{\Phi}(\theta_R, X_\alpha)$ representa, dentro e fora do intervalo entre X^*_1 e X^*_2, situações físicas bastante diferentes. Também aqui é necessário que algo aconteça para que o U possa ir de uma das situações à outra.

As únicas divergências com sentido físico experimental previstas pela Termodinâmica Clássica são as que ocorrem nas derivadas segundas de $\Gamma(\theta_R, \Pi_R)$ em θ_C, Π_C. Vamos analisar este ponto expressando as derivadas segundas de Γ em termos das derivadas segundas de $\Phi(\theta_R, X_\alpha)$:

$$\left(\frac{\partial^2\Gamma}{\partial\Pi_R^2}\right)_{\theta_R} = -\left[\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial X_\alpha^2}\right)_{\theta_R}\right]^{-1} \qquad \text{(V-8)}$$

$$\left(\frac{\partial^2\Gamma}{\partial\theta_R^2}\right)_{\Pi_R} = \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\theta_R^2}\right)_{X_\alpha} - \left[\frac{\partial^2\Phi}{\partial X_\alpha\partial\theta_R}\right]^2 \cdot \left[\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial X_\alpha^2}\right)_{\theta_R}\right]^{-1} \qquad \text{(V-9)}$$

$$\left(\frac{\partial^2\Gamma}{\partial\Pi_R\partial\theta_R}\right) = \left[\frac{\partial^2\Phi}{\partial X_\alpha\partial\theta_R}\right]^2 \cdot \left[\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial X_\alpha^2}\right)_{\theta_R}\right]^{-1} \qquad \text{(V-10)}$$

As derivadas segundas de Φ são bem comportadas, sendo na pior das hipóteses descontínuas no ponto crítico;

$$\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial X_\alpha^2}\right)_{\theta_R} = \left(\frac{\partial\Pi_\alpha}{\partial X_\alpha}\right) \qquad \text{(V-11)}$$

entretanto, vai a zero no ponto crítico e portanto todas as derivadas segundas de Γ divergem neste ponto.

A interpretação física das não-analiticidades de Γ ou Φ é basicamente a mesma, não havendo necessidade de insistir na classificação delas como de "primeira ordem" ou de "segunda ordem", como se se tratassem de tipos diferentes de transição de fase. Este tipo de transição que analisamos aqui é o que se chama de transição de "primeira ordem" pois envolve descontinuidades na posição do

estado de equilíbrio[†] . Num ponto crítico, como as duas fases de equilíbrio se tornam idênticas, a descontinuidade de primeira ordem (nas derivadas primeiras de Γ) é nula. Nesse caso temos uma "transição de segunda ordem" desacompanhada de uma "transição de primeira ordem", mas isto é tão somente um caso particular da estreita associação entre os dois fenômenos.

Acontece que o calor específico das substâncias diverge experimentalmente nos pontos críticos associados à maioria das transições[‡] , em desacordo com a previsão da Termodinâmica Clássica de um salto finito. Não apenas a classificação de Ehrenfest cai por terra (por não conseguir lidar com uma descontinuidade indeterminada), mas a própria Teoria Termodinâmica Clássica como a desenvolvemos aqui se mostra insuficiente para descrever o fato experimental.

Não vamos tentar resolver aqui esse problema, mas podemos fazer ainda um último comentário. É possível pensar em duas razões para esse fracasso, a primeira delas termos assumido que a entropia S_α era uma função analítica; a segunda, provavelmente mais importante, seria uma deficiência intrínseca à regra de composição aditiva (II-24), incapaz de lidar com as flutuações (entendidas como desvios espontâneos do estado de equilíbrio) muito significativas nas vizinhanças de um ponto crítico. A Mecânica Estatística estaria

---

[†] Em geral define-se assim as transições que tem calor latente, ou seja as nas quais a entropia de equilíbrio do α, S^*_α, é descontínua. Nós, por outro lado, estamos definindo desta maneira o caso mais geral onde a posição do estado de equilíbrio é descontínua, ou seja onde X^*_α ou E^*_α são descontínuos.

[‡] Aparentemente a transição supercondutora é a única na qual o calor específico dá um salto finito no ponto crítico (Pippard[12]).

então nesse caso numa posição superior em relação à Termodinâmica Clássica.

VI - CONCLUSÃO.

Expusemos os princípios fundamentais da Termodinâmica Clássica na formulação Holotrópica de N. Bernardes. Aplicando-os a um universo composto por uma "estrela" α e reservatórios pudemos perceber que a entropia de equilíbrio deste universo é igual, a menos de uma constante aditiva, a uma transformada de Legendre da entropia de α. Esta é a chave para a passagem da formulação Holotrópica à formulação merotrópica tradicional (trabalhada, em geral, na representação em energia através do uso das "energias livres").

Postulamos uma forma para a entropia fora do equilíbrio de um universo composto por partes em equilíbrio interno, e um princípio dinâmico compatível com a segunda lei da Termodinâmica. Neste contexto foi possível demonstrar que os pontos onde a entropia é máxima são estados estacionários estáveis da evolução temporal do universo; em cima disso estabelecemos uma distinção entre os "estados metaestáveis" e o "estado de equilíbrio" do universo (o maior dos máximos).

É evidente que, se a entropia S_U (como função do estado de α: $S_U=S_U(E_U,X_U;E_\alpha,X_\alpha)$) possui mais que um máximo, ela não pode ser côncava em todo o domínio de variação de E_α,X_α. Num U=α+R's como o considerado isto implica que $S_\alpha(E_\alpha,X_\alpha)$ não pode ser côncava em todo seu domínio. Não relutamos em aceitar este fato, como é tradicional, mas pelo contrário mostramos como a partir disto

obtem-se a entropia de equilíbrio (representada pela função $\Gamma(\theta_R, \Pi_R)$ não analítica em certos pontos (as derivadas primeiras são descontínuas nos pontos $\theta_R, \Pi_T(\theta_R)$ onde ocorre o que se chama "transição de fase de primeira ordem"). Continuando, tomamos a transformada de Legendre de Γ e obtivemos como resultado a "construção de Maxwell", interpretada como fornecedora da informação sobre a quantidade de substância de α em cada uma das fases de equilíbrio (quando α é fragmentável). Com isto somos levados a concluir que, para sistemas idealmente fragmentáveis, a entropia da "estrela" S_α acaba sendo substituída por sua envoltória côncava, sem contudo excluir a existência de sistemas reais que se aproximem mais do ideal oposto (para os quais a transição propriamente dita é irreversível). Nosso tratamento é, pelo menos, mais favorável à intuição.

A escolha de uma forma particular para a entropia S_α atendeu a dois interesses, a) tratar o problema dentro de um contexto exclusivamente Termodinâmico Clássico e b) discutir o ponto crítico associado ao final de uma curva de coexistência entre as fases. O deslocamento de Bernardes nos forneceu uma forma bastante adequada a isso, englobando num mesmo caso as equações de van der Waals e de Curie-Weiss e conseguindo explicar o fato de a curva de coexistência estar localizada na região onde $\theta_R > \theta_C$ e não ao contrário. A importância do deslocamento de Bernardes ressalta mais ainda quando verificamos sua equivalência aos modelos mecânico estatísticos de campo médio.

Discutimos o comportamento de um U=α+R+M nas vizinhanças do ponto crítico e obtivemos o conjunto "clássico" de expoentes críticos termodinâmicos. Aqui a teoria falha em prever os resultados experimentais, em particular a singularidade no calor específico C_x no ponto crítico. Como os resultados de experiências realizadas sobre sistemas muito diferentes entre si exibem grande concordância somos levados a pensar que a própria Termodinâmica Clássica seja inadequada a descrever esse fenômeno; ainda assim deve ser possível descrevê-lo de uma forma tão ou mais geral que a

feita aqui, onde o que ele possue de universal não se perca de vista em modelos muito particulares.

O formalismo apresentado aqui pode ser facilmente generalizado para o caso onde as partes do universo trocam mais do que duas grandezas extensivas e mesmo para o caso onde S_α depende de grandezas não conservadas, como em particular para variáveis de simetria como o parâmetro de ordem η de Landau[9]. Consideramos cumprido nosso objetivo de fazer um tratamento sistemático das transições de fase de primeira ordem na formulação Holotrópica, mostrando que ela é mais adequada à introdução ao estudo da Termodinâmica Clássica do que a formulação merotrópica energética (ao menos enquanto não estiverem explícitas as razões da equivalência entre as duas formulações). Esperamos ter feito isso nesta dissertação de uma forma clara, com o que ela poderá ter utilidade didática.

APÊNDICE: TRANSFORMADAS DE LEGENDRE.

a) Extremos de uma função g(p;x) = y(x)-px

Será suficiente, para nossos objetivos, considerar apenas funções de uma variável, y(x). Seja uma função g(p;x) definida como

$$g(p;x) = y(x) - px \qquad (A\text{-}1)$$

Esta função possuirá extremos em pontos x^* tais que

$$\left.\frac{\partial y}{\partial x}\right|_{x^*} = p \qquad (A\text{-}2)$$

Estes extremos serão máximos ou mínimos conforme x^* pertença a uma região côncava ou convexa (se neste ponto y(x) não tem concavidade definida então trata-se de um ponto de inflexão e não de um extremo). Se y possuir a mesma concavidade em todo seu domínio então só poderá existir um extremo, se existir. Caso contrário poderá possuir, a depender do valor de p, vários máximos e mínimos intercalados.

Sem perda de generalidade suponhamos que y(x) seja definida para $0 \leq x \leq \infty$. Como y por hipótese é uma função analítica, $\partial y/\partial x$ assume todos os valores entre y'(0) e y'(∞), ao menos uma vez. Do mesmo

modo assume, num intervalo de concavidade definida, todos os valores entre os valores da derivada y' nos limites deste intervalo. Sendo assim a condição necessária e suficiente para que g(p;x) exiba um extremo num intervalo de concavidade definida é:

$$y'(x_a) > p > y'(x_b) \qquad \text{(A-3)}$$

se no intervalo entre x_a e x_b ($x_a < x_b$) y for côncava

e

$$y'(x_a) < p < y'(x_b) \qquad \text{(A-4)}$$

no caso contrário.

No caso que estamos usando como exemplo (fig. II-2) g(p,x) exibirá os seguintes extremos conforme o valor de p:

$y'(0) > p > y'(x_M)$	um máximo na região côncava I.
$p = y'(x_M)$	um máximo na região côncava I e um ponto de inflexão no limite entre as regiões II e III (x_M)
$y'(x_M) > p > y'(x_m)$	dois máximos, um em cada região côncava I e III.
$p = y'(x_m)$	um máximo na região côncava I e um ponto de inflexão no limite entre as regiões I e II (x_m)
$y'(x_m) > p > y'(\infty)$	um máximo na região côncava III.

b) Definição de uma transformada de Legendre[†] .

Feita esta apreciação vamos definir a transformada de Legendre de uma função, transformação matemática que cria uma função nova de uma variável nova g(p) que expressa quase toda a informação da função velha da variável velha y(x)

$$\Lambda y = g(p) = \sup_x g(p;x) = \sup_x \{y(x) - px\} \qquad (A\text{-}5)$$

no caso de y ser uma função predominantemente côncava, ou

$$\Lambda y = g(p) = \inf_x g(p;x) = \inf_x \{y(x) - px\} \qquad (A\text{-}6)$$

no caso de y ser predominantemente convexa. Como já vimos no ítem anterior, num extremo de g(p,x)

$$\left.\frac{dy}{dx}\right|_{x^*(p)} = p \qquad (A\text{-}7)$$

A partir disto verificamos que

$$\frac{dg}{dp} = -x^*(p) \qquad (A\text{-}8)$$

Se y(x) possue a mesma concavidade em todo seu domínio a transformada de Legendre será dada por

$$g(p) = y(x(p)) - px(p) \qquad (A\text{-}9)$$

[†] A definição que daremos aqui é a da também chamada "transformada de Legendre-Fenchel" (Ellis[15]). É importante ressaltar, entretanto, que a estenderemos ao caso onde y(x) não possui concavidade definida.

onde x(p) é o valor de x para o qual

$$\frac{dy}{dx} = p \qquad \text{(A-10)}$$

Neste caso existe somente uma solução para a equação (A-10) (a não ser que $p > y'(0)$ ou $p < y'(\infty)$ quando obviamente não existirá nenhuma solução) e esta poderá ser invertida sem problemas, fornecendo a função x(p). g(p) expressará então toda a informação de y(x): isto significa que poderemos reobter y(x) a partir da transformada de g(p), a inversa da que obtém g(p) a partir de y(x).

$$Ag = \bar{y}(x) = \inf_p y(x;p) = \inf_p \{g(p) + xp\} \qquad \text{(A-11)}$$

No exemplo que estamos considerando, y(x) côncava exceto num intervalo, a regra (A-7) funciona sem problemas se p é tal que

$$y'(0) > p > y'(x_M) \quad \text{ou} \quad y'(x_m) > p > y'(\infty). \qquad \text{(A-12)}$$

Para estes valores, como vimos, a equação (A-10) só possui uma solução. Se p é tal que

$$y'(x_M) > p > y'(x_m), \qquad \text{(A-13)}$$

entretanto, existirão três soluções, duas delas correspondentes a máximos e uma a um mínimo. Precisaremos escolher, entre os dois máximos, o que corresponde ao maior valor de g, chamando-o de $x^*(p)$. Ficaremos assim com

$$g(p) = y(x^*) - px^* \qquad \text{(A-14)}$$

Existe um valor de p para o qual a altura dos dois máximos é igual. Chamemos a posição destes máximos de x_1^* e x_2^*, em ordem crescente, e este valor de p de p_T:

$$g(p_T) = y(x_1^*) - p_T x_1^* = y(x_2^*) - p_T x_2^* \qquad \text{(A-15)}$$

com

$$\left.\frac{dy}{dx}\right|_{x_1^*} = \left.\frac{dy}{dx}\right|_{x_2^*} = p_T \qquad \text{(A-16)}$$

Se $p > p_T$, x^* corresponderá à solução menor de (A-10) ($x^* < x_1^*$) e caso contrário à solução maior ($x^* > x_2^*$).

A função g(p) é contínua em p_T; não é analítica, entretanto, pois sua derivada não é contínua neste ponto

$$\left.\frac{dg}{dp}\right|_{p\ p_T^-} = -x_2^* \qquad \text{(A-17)}$$

$$\left.\frac{dg}{dp}\right|_{p\ p_T^+} = -x_1^* \qquad \text{(A-18)}$$

Observemos ainda que $g' = -x^*$ não assume, em ponto algum, valores entre x_1^* e x_2^*.

Vamos verificar que g(p) não é capaz de fornecer, neste caso em que y(x) não é côncava em todo seu domínio, toda a informação que y(x) fornece. Em primeiro lugar notemos que se y(x) é predominantemente côncava então g(p) é uma função convexa em todo seu domínio. Escrevamos, inicialmente,

$$\frac{d^2g}{dp^2} = -\frac{dx^*}{dp} \qquad \text{(A-19)}$$

lembrando que $x^*(p)$ é tal que $\left.\frac{dy}{dx}\right|_{x^*} = p$. Assim,

$$\frac{dx^*}{dp} = \left[\frac{d^2y}{dx^2}\right]^{-1} < 0 \Rightarrow \frac{d^2g}{dp^2} > 0 \qquad \text{(A-20)}$$

pois por hipótese y é côncava em x^*. Equivalentemente, a transformada de Legendre de uma função convexa é uma função côncava.

Ora, se definirmos

$$\bar{y}(x) = \Lambda g(p) = \inf_p \bar{y}(x;p) = \inf_p \{g(p) + xp\} \qquad (A\text{-}21)$$

veremos que $\bar{y}(x)$, sendo côncava em todo seu domínio (por ser a transformada de uma função convexa), não pode ser igual à função original y(x) por hipótese convexa num intervalo. Com efeito, $\bar{y}(x)$ é a envoltória côncava de y(x):

se $x < x_1^*$, o mínimo de $\bar{y}(x;p)$ ocorre num valor $p^* > p_T$;

se $x > x_2^*$, ocorre em $p^* < p_T$;

e, se $x_1^* < x < x_2^*$, não existe valor nenhum de p para o qual

$$\frac{dg}{dp} = -x \qquad (A\text{-}22)$$

Neste último caso o mínimo de $\bar{y}(x;p)$ ocorrerá em $p = p_T$ e seu valor será dado por

$$\bar{y}(x) = g(p_T) + xp_T \qquad (A\text{-}23)$$

equação de uma reta de inclinação p_T. Esta discussão mostra que não poderemos, tomando a transformada inversa Λg, reproduzir a função original y(x) no trecho convexo entre x_1^* e x_2^*.

O que temos aqui será suficiente para cobrir nossas necessidades. Uma discussão aprofundada das transformadas de Legendre e do seu aspecto de transformações canônicas pode ser encontrado em Arnold[16].

Referencias bibliograficas.

1) GIBBS, J.W. A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces, in The Collected Works of J.W.Gibbs, Yale University Press, New Haven, 1948.

2) MAXWELL, J.C. Theory of Heat, D. Appleton and Co., New York, 1883.

3) HUANG, K. Statistical Mechanics, John Willey and Sons, New York, 1963.

4) TISZA, L. The Thermodynamics of phase equilibrium, in Generalized Thermodynamics, M.I.T Press, Cambridge, 1966.

5) BERNARDES, N. Thermodynamics: an ideology or an approximation?, in Quimica Nova, pg.128, 11(1) 1988.

6) BERNARDES, N. Introdução à Termodinâmica, inédito, IFUSP, 1988.

7) LIMA, N.F. Seminário inédito, IFUSP, 1989.

8) HUELSMAN, L.P. Circuits, Matrices and Linear Vector Spaces, McGraw-Hill, New York, 1963.

9) LANDAU, L.D. Statistical Physics, Pergamon Press, London, 1959.

10) TISZA, L. On the generalized theory of phase transitions, in Generalized Thermodynamics, op. cit.

11) BERNARDES, N. On the Thermodynamic description of real systems, in Revista Brasileira de Fisica, pg.282, vol. especial, julho 1984.

12) PIPPARD, A.B. Elements of Classical Thermodynamics, Cambridge University Press, London, 1957.

13) REICHL, L.E. A Modern Course in Statistical Physics, Univ. of Texas Press, Austin, 1980.

14) THOMPSON, C.J. Mathematical Statistical Mechanics, Princeton Univ. Press, Princeton, 1972.

15) ELLIS, R.S. Entropy, Large Deviations and Statistical Mechanics, Springer-Verlag, New York, 1985.

16) ARNOLD, V.I. Metodos Matematicos da Mecanica Classica, MIR, Moscou, 1987.

ACERCA DE DIVERGÊNCIAS

Após mais de um ano, a contar da sessão de defesa de tese, o resto da banca em sua NOTA DE ADVERTÊNCIA se concentra no aspecto *concavidade versus não concavidade* da merotropia.

Quero, no entanto, salientar que da referência bibliográfica citada (2. A.S. Wightman na sua Introdução ao livro de R.B. Israel, pag. XIX), o resto da banca na sua Nota de Advertência no fim de seu item 3, reproduziu somente uma parte daquilo que lá se acha escrito, ou seja:

Gibbs intepretation of metastability is one of the few results in his work on thermodynamics which is in doubt as a result of more recent work.

Quando se lê o parágrafo completo é fácil verificar que lá Wightman diz na íntegra, onde o grifo da última sentença é meu:

Gibbs interpretation of metastability is one of the few results in his work on thermodynamics which is in doubt as a result of more recent work. It is currently believed that there may be manifolds of equilibrium states which have coexistence regions like that shown in Figure 6, but the surface of pure liquid and pure gas phases may have no natural continuation beyond L or G, respectively. **The matter is still under study.**

No que se refere ao livro de Callen, referência 1, o resto da banca se distrai ao se apoiar sobre um capítulo, cap. 8, denominado "Stability of Thermodynamic Systems" onde se discutem as condições para que um sistema termodinâmico seja estável, ou seja para o qual transições de fase não ocorram, caso oposto ao assunto abordado na dissertação.

Na verdade é justamente o capítulo 9 do livro de Callen, denominado "First-Order Transitions" que é relevante. Lá a partir da página 281 se encontra a discussão acerca de sistemas que não satisfazem os critérios de equilíbrio do capítulo 8, i.e. sistemas que se fragmentam em mais de uma fase.

Quero de resto salientar que o ponto de vista assumido pelo candidato na sua tese se baseia no conceito de holotropia (sistema termodinâmico isolado, incluindo a amostra e suas vizinhanças) e não no conceito de merotropia (sistema termodinâmico não isolado, por exclusão das vizinhanças) corresponde à adoção de um sistema de exposição da Termodinâmica Clássica, diferente daquilo que o resto da banca denomina " ... termodinâmica tradicional como exposta no livro de Callen e na monografia de Wightman", de minha autoria e que somente o meu esforço mostrará a sua conveniência tanto para a Termodinâmica como para toda a Física.

No todo fico com Eclesiastes 7-16:

Não queiras ser excessivamente justo,
nem demasiado sábio:
para que arruinar-te?

São Paulo, 12 de junho de 1991

Newton Bernardes

Newton Bernardes
Presidente da Comissão Julgadora

NOTA DE ADVERTÊNCIA

Na qualidade de membros da banca examinadora da dissertação "Termodinâmica Clássica das Transições de Fase na Formulação Holotrópica" do Sr. Niels Fontes Lima, julgamo-nos no dever de anexar às versões oficiais desta tese as considerações que seguem com a finalidade de alertar os leitores para os aspectos da tese que mais conflitam com os pontos de vista consagrados sobre a Termodinâmica e em particular com a teoria das transições de fase e fenômenos críticos.

1) Não concordamos com a motivação básica do trabalho: consideramos a termodinâmica tradicional, como exposta por exemplo no livro de Callen[1] e na monografia de Wightman[2], plenamente capaz de descrever as transições de fase e fenômenos críticos de equilíbrio. Não existe dificuldade conceitual alguma a ser resolvida nesse contexto do ponto de vista da termodinâmica tradicional de equilíbrio.

2) A hipótese de uma função entropia não côncava é inadmissível por violar a estabilidade termodinâmica (ver Callen[1], cap. 8). Mais ainda, uma função entropia não côncava violaria a segunda lei da termodinâmica como observado por Wightman (*op. cit.*, pág xvi): "... so that the concavity of entropy is not only necessary but also sufficient in order that the laws of thermodynamics hold for this fluid".

3) Os cálculos aproximados realizados em Mecânica Estatística, como nas aproximações de campo médio, podem resultar em funções entropia não côncavas. Entretanto, os resultados recentes demonstram rigorosamente para uma ampla classe de sistemas que a entropia deve ser uma função côncava[3], e que a não concavidade não passa de um artifício das aproximações. No passado, na ausência dsses resultados rigorosos, muitos pesquisadores, incluindo Gibbs, chegaram a conjecturar que determinados trechos de uma função entropia não côncava poderiam descrever estados metaestáveis. Entretanto, como afirma Wightman (*op. cit.*, pág. xix): "Gibbs' interpretation of metastability is one of the few results in his work on thermodynamics which is in doubt as a result of more recent work.".

4) Não é surpreendente que os expoentes críticos calculados na tese sejam os expoentes clássicos, isto é, expoentes de campo médio, já que a função entropia usada nos cálculos equivale àquela que decorre das aproximações de campo médio na Mecânica Estatística. Carecem de fundamento e devem ser ignoradas as discussões contidas na tese a respeito da discrepância dos expoentes obtidos com aqueles medidos experimentalemente. Essas discussões evidenciam uma compreensão bastante limitada dos grandes progressos realizados nos últimos trinta anos no estudo de fenômenos críticos[4].

5) A intenção pedagógica se frustra devido às graves falhas acima expostas, e também pela apresentação não objetiva. Não concordamos com a afirmação de que o tratamento apresentado na dissertação "... faz forte apelo à intuição, colocando os problemas numa forma muito simples de serem enunciados e assim resolvidos". Pelo contrário, somos da opinião de que a formulação de Gibbs da termodinâmica através dos potenciais termodinâmicos é de uma simplicidade e elegância dificilmente superáveis. Não podemos deixar de concordar com Callen (*op. cit.*, pág.

158) quando ele afirma: "Perhaps of even greater conceptual value is the fact that Helmholtz representation permits us to focus our thought process exclusively on the subsystem of interest, relegating the reservoir only to an implicit role".

Levando-se em consideração o peso relativo de uma tese no processo global de mestrado, decidimos declarar a presente monografia como um exercício aceitável como parte dos requisitos à obtenção do grau de mestre junto ao IFUSP. Enfatizamos entretanto que isso não significa que endossamos o conteúdo da tese, como fica claro pelas restrições mencionadas acima. Apreciamos o esforço feito pelo candidato quanto à tentativa de compatibilizar suas opiniões com os pontos de vista antagônicos destes membros da banca. Verificou-se, porém, que esse seria um processo demasiadamente demorado tendente a criar uma solução de compromisso inaceitável no âmbito do trabalho científico.

São Paulo, 12 de junho de 1.991.

Prof. José Fernando Perez

Prof. Carlos Seihiti Orii Yokoi

Referências

1. H. B. Callen, *"Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics"*, John Wiley & Sons, New York, 1985.

2. A.S. Wightman, *"Convexity and the Notion of Equilibrium State in Thermodynamics and Statistical Mechanics" em "Convexity in the Theory of Lattice Gases"* por R.B. Israel, Princeton University Press, New Jersey, 1979.

3. D. Ruelle, *"Statistical Mechanics, Rigorous Results"*, W.A. Benjamin, New York, 1.969.

4. C. Domb e M.S. Green (Editores), *"Phase Transitions and Critical Phenomena"*, Academic Press, London, Vols, 1-13 (1971-1989).