

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**Eduardo Osório Rizzatti**

**Coexistência de Fases, Criticalidade e  
Solubilidade em Mistura Binárias**

**Porto Alegre**

**2016**

Eduardo Osório Rizzatti

# Coexistência de Fases, Criticalidade e Solubilidade em Mistura Binárias

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da UFRGS, como quesito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientadora: Marcia Cristina Bernardes Barbosa

Porto Alegre

2016

*Aos meus pais*

## Resumo

Fundando-se em argumentos de equilíbrio e estabilidade termodinâmica, a solubilidade de soluto em um solvente é definida pelo limiar de existência da mistura como sistema homogêneo. De fato, entende-se tal grandeza sobre a coexistência de fases. A noção de solubilidade apresentada é desenvolvida através de modelos simples, que incluem resultados na rede bem como a extensão do modelo de van der Waals ao caso de duas componentes. Desta extrai-se uma condição genérica à observação de mínimos na solubilidade incidente sobre a topologia de seu diagrama de fases e de evidente correspondência física.

**Palavras-chave:** termodinâmica. mecânica estatística. solubilidade. equilíbrio de fases. topologia. diagrama de fases.

# Abstract

Concerning the equilibrium and stability in thermodynamics, the solubility of solute in a solvent is defined as the threshold of the mixture existing as a homogeneous system. Indeed, such quantity meets its meaning when understood on the coexistence surface. The idea of solubility presented is developed following the discussion of simple models, including results on the lattice as well as the van der Waals model extended to include two components. From these results we extract a general condition which connects the occurrence of a minimum in solubility to the topological structure of the phase diagram.

**Keywords:** thermodynamics. statistical mechanics. solubility. phase equilibrium. topology. phase diagram.



# Lista de Figuras

1-1	A Definição de Solubilidade . . . . .	14
2-1	Envelope Convexa . . . . .	25
2-2	A Transformada de Legendre e Multiplicadores de Lagrange . . . . .	26
2-3	A Transformada de Legendre com Princípio Extremante . . . . .	27
2-4	O Potencial e Estabilidade . . . . .	31
2-5	Analogia Gravitacional e a Curvatura do Potencial . . . . .	34
2-6	Experimento Mental Subjacente à Diagonalização da Forma Quadrática	39
2-7	A Construção de Estados de Equilíbrio . . . . .	58
2-8	A Construção de Estados de Equilíbrio - Maxwell . . . . .	59
2-9	A Equação de Estado como Solução à Minimização do Potencial . . .	60
2-10	As Flutuações em Termodinâmica e Mecânica Estatística. . . . .	64
3-1	A Vizinhança de um Ponto Crítico . . . . .	73
3-2	A Curvatura do Diagrama $x T$ . . . . .	78
3-3	Azeotropia . . . . .	81
4-1	Modelo de Rede . . . . .	85
4-2	A Formação de um Par Misto . . . . .	86
4-3	As Energias Livres de uma Solução Ideal . . . . .	98
4-4	Contribuições Energética e Entrópica para $\epsilon > 0$ . . . . .	101
4-5	Contribuições Energética e Entrópica para $\epsilon < 0$ e $T > T^c$ . . . . .	102
4-6	Contribuições Energética e Entrópica para $\epsilon < 0$ e $T < T^c$ . . . . .	103
4-7	Representação de $g$ , $\Theta$ e $\phi$ para Diferentes Temperaturas . . . . .	107

4-8	A Curva de Coexistência . . . . .	108
4-9	A Solubilidade em Bragg-Williams . . . . .	111
4-10	O Custo Energético da Solubilidade . . . . .	118
5-1	Diagrama de Fases 3D ( $\epsilon > 0$ ) . . . . .	131
5-2	A Solubilidade para Diferentes Pressões ( $\epsilon > 0$ ) . . . . .	134
5-3	Destaque ao Mínimo na Solubilidade ( $\epsilon > 0$ ) . . . . .	135
5-4	O Volume Específico ( $\epsilon > 0$ ) . . . . .	136
5-5	Diagrama de Fases 3D ( $\epsilon < 0$ ) . . . . .	138
5-6	A Evolução do Diagrama de Fases em Secções ( $\epsilon < 0$ ) . . . . .	140
5-7	A Solubilidade para Diferentes Pressões ( $\epsilon < 0$ ) . . . . .	141
5-8	Destaque ao Mínimo na Solubilidade ( $\epsilon < 0$ ) . . . . .	142
5-9	Diagrama de Fases 3D (azeotropia) . . . . .	146
5-10	A Evolução do Diagrama de Fases em Secções (azeotropia) . . . . .	147
5-11	O Volume Específico (azeotropia) . . . . .	148
6-1	Os Mínimos na Solubilidade e a Topologia do Diagrama de Fases . . .	152
6-2	A Variação da Composição com a Temperatura sobre a Coexistência .	154

# Lista de Símbolos

$\epsilon$	Energia de formação de pares
$\Gamma$	Superfície de Coexistência
$\lambda_i$	Coefficientes diagonais na representação de energia
$\mu_j$	Potencial químico ou energia livre de Gibbs molar parcial
$\Omega^{(k)}$	Função de Partição $\Omega^{(k)} = \Omega^{(k)}(H_1, \dots, H_k, X_{k+1}, \dots, X_{m+1})$
$\Phi$	Energia como equação fundamental
$\Phi^{(k)}$	Transformada de Legendre, solução da extremização de $\tilde{\Phi}^{(k)}$
$\Psi$	Entropia como equação fundamental
$\rho_i$	Coefficientes diagonais na representação de entropia
$\Sigma$	Solubilidade
$\Theta$	Campo conjugado à concentração $x$
$\tilde{\Phi}^{(k)}$	Princípio Variacional $\tilde{\Phi}^{(k)} = \Phi^{(k-1)} - P_k X_k$ reformulado à interações com reservatórios $R(P_1, \dots, P_k)$
$F$	Energia Livre de Helmholtz
$G$	Energia Livre de Gibbs
$H_i$	Campos generalizados na representação de entropia

$h_j$	Entalpia molar parcial como função de $T$ e $P$ e $\{N_k\}$
$N_i$	Número de partículas da $i$ -ésima espécie
$P$	Pressão
$P_i$	Campos generalizados na representação de energia
$R(P_k)$	Reservatório associado à quantidade extensiva $X_k$
$T$	Temperatura
$V$	Volume
$X_i$	Quantidades extensivas generalizadas

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Teoria de Estabilidade e Flutuações</b>	<b>17</b>
2.1	O Procedimento Variacional . . . . .	18
2.2	A Transformada de Legendre como Princípio Extremante e sua Geometria . . . . .	23
2.3	Estabilidade . . . . .	30
	Estabilidade Local . . . . .	35
	Estados Críticos . . . . .	53
	Estabilidade Global . . . . .	56
2.4	Conexão com a Mecânica Estatística . . . . .	61
<b>3</b>	<b>A Estabilidade em Misturas Binárias</b>	<b>67</b>
3.1	A Estabilidade Local . . . . .	67
3.2	O Equilíbrio de Fases . . . . .	69
3.3	A vizinhança de estados críticos . . . . .	71
3.4	A Azeotropia e sua Geometria . . . . .	79
<b>4</b>	<b>Modelos de Rede</b>	<b>83</b>
4.1	Soluções Estritamente Regulares . . . . .	84
4.2	Soluções Ideais . . . . .	95
4.3	Aproximação de Bragg-Williams . . . . .	99
4.4	Análise das Aproximações . . . . .	119

<b>5</b>	<b>Modelo de van der Waals</b>	<b>123</b>
5.1	Uma breve descrição do modelo . . . . .	123
5.2	O Limite de Pressão Infinita . . . . .	126
5.3	Variáveis adimensionais . . . . .	127
5.4	Diagramas de Fase . . . . .	128
	Um caso de $\epsilon > 0$ . . . . .	129
	Um caso de $\epsilon < 0$ . . . . .	137
	Azeotropia . . . . .	143
<b>6</b>	<b>Os Mínimos na Solubilidade</b>	<b>149</b>
6.1	A Solubilidade e a Geometria do Diagrama de Fases . . . . .	149
6.2	A Solubilidade e a Termodinâmica . . . . .	151
<b>7</b>	<b>Considerações Finais</b>	<b>161</b>
<b>A</b>	<b>Coeficientes da Forma Quadrática</b>	<b>165</b>
<b>B</b>	<b>Projeção da Linha Crítica</b>	<b>171</b>

# Capítulo 1

## Introdução

A solubilidade de um soluto em seu estado sólido, líquido ou gasoso constitui uma informação importante tanto do ponto de vista de aplicações biológicas ou industriais como sob o olhar da ciência fundamental. Em geral, concebemos solubilidade [1, 2] como a quantidade máxima de soluto dissolvido em solvente até a ocorrência de alguma forma de desagregação ou precipitação. Intuitivamente, em grandes escalas, tal medida depende da pressão e da temperatura do sistema como intuímos de nossa experiência diária; no âmbito microscópico, contudo, vincula-se aos detalhes da em geral complexa interação entre soluto e solvente [3–6]. A fim de melhor compreendê-la, o texto, em sua essência, busca conciliar tais visões com o auxílio da termodinâmica e mecânica estatística de equilíbrio.

Sob a perspectiva macroscópica da termodinâmica de equilíbrio, podemos entender esse conceito partindo-se do seguinte exercício imaginário. Começamos com um sistema puro em equilíbrio termodinâmico, o qual será tratado como solvente, a temperatura e pressão bem definidos; procedemos adicionando partículas de outra espécie (assumindo papel de soluto) até que o sistema entre novamente em equilíbrio, produzindo uma mistura homogênea nessas condições. Continuamos o procedimento até que a adição de soluto seja capaz de gerar domínios caracterizados pela agregação local soluto em concentrações distintas a escalas globais; a mistura, até então homogênea, torna-se instável nessas circunstâncias, sendo favorável energeticamente a sua separação em diferentes modificações. Nesse momento, o sistema particiona-se então

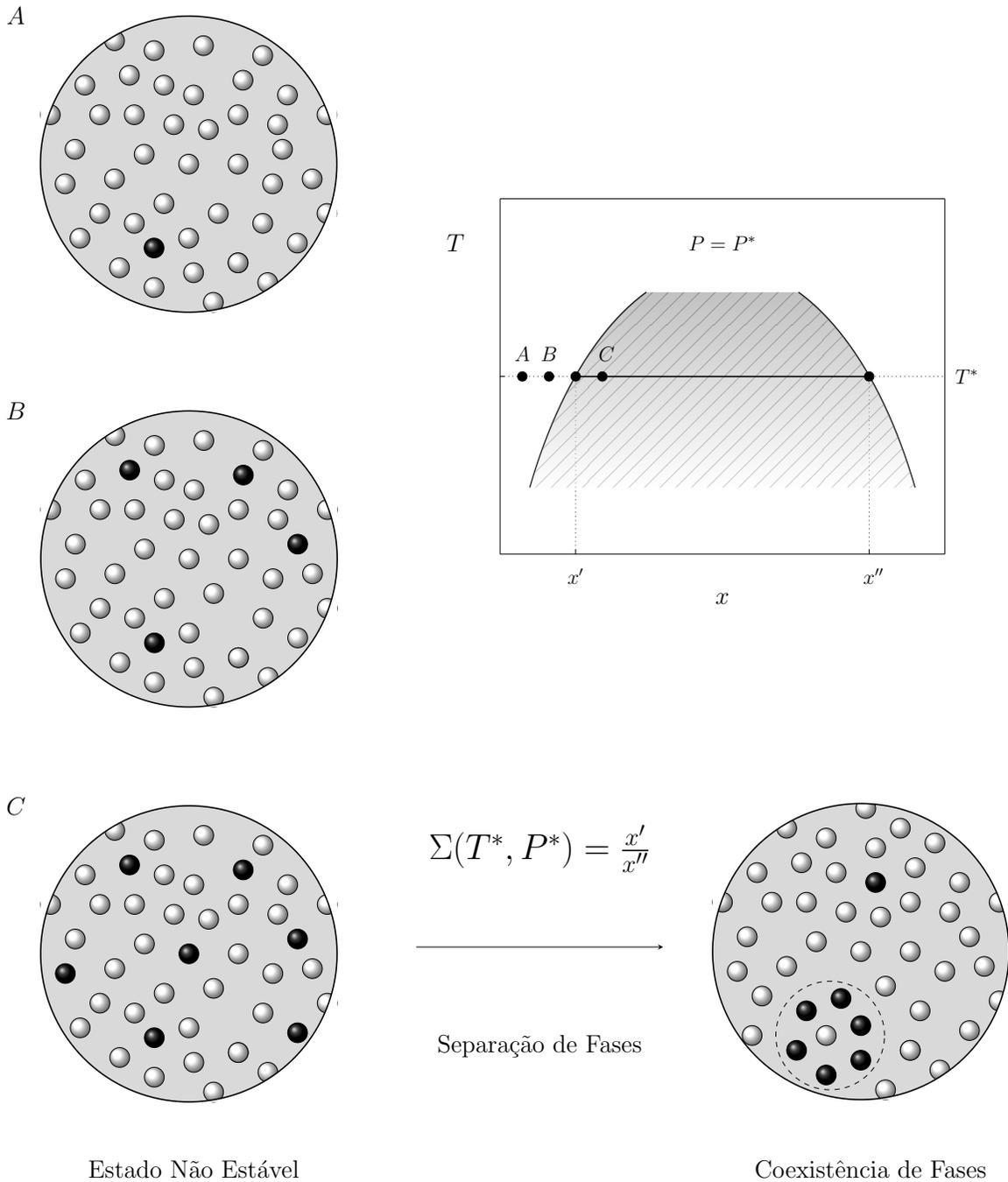


Figura 1-1: No detalhe, representamos uma porção do diagrama de fases de um mistura binária para a composição  $x$  versus temperatura  $T$  à pressão fixa  $P^*$ . De fato, este codifica justamente os domínios de estabilidade do sistema caros à nossa análise. A região sombreada compreende os estados de equilíbrio não estável, e a linha contínua que a delimita corresponde a uma secção da superfície de coexistência. Em uma temperatura fixa  $T^*$ , começamos com um sistema puro. Em *A* ilustramos o início do processo de adição de soluto ao sistema puro. Repetimos o processo em *B*. Em *C*, a adição de soluto torna o sistema instável, o qual particiona-se em fases de composições  $x'$  e  $x''$ . Mensuramos a solubilidade definida nesse limiar, sobre a coexistência de fases, conforme  $\Sigma(T^*, P^*) = \frac{x'}{x''}$ .

em fases, em geral de diferentes composições: uma com baixa concentração de soluto e outra na qual o soluto é a espécie predominante. É justamente essa ideia que pretendemos incorporar à solubilidade, enquanto limiar de existência da mistura como uma única fase; para isso é necessário, como vimos, defini-la sobre a coexistência das fases em equilíbrio. Justamente porque esta determina a fronteira entre a estabilidade do sistema, onde a mistura existe como um sistema homogêneo, e os demais estados instáveis termodinamicamente. Ilustramos esse experimento mental na Figura 1-1.

O raciocínio que desenvolvemos até então contempla a solubilidade de maneira qualitativa. Mas quantitativamente falando, como proceder? Poderíamos cogitar atribuir à medida da solubilidade a composição da fase pobre em soluto, pois denotaria a fração máxima de soluto até que a transição de fase ocorra. De fato é uma forma válida de mensurá-la que, contudo, ignora a presença da outra fase coexistente. Podemos desenvolver uma ideia mais sensível e completa do conceito contemplando a importância de cada fase, simplesmente considerando a composição na fase pobre em soluto relativamente à composição da fase rica em soluto. Assim, um aumento da concentração de soluto na fase em que este é predominante implica redução de solubilidade uma vez que diminuimos a capacidade do soluto se dissolver. Traduzindo tais noções em termos precisos [7], definimos a medida da solubilidade como uma função  $\Sigma = \Sigma(T, P)$  da temperatura  $T$  e pressão  $P$  avaliada sobre estados coexistentes em equilíbrio termodinâmico conforme

$$\Sigma(T, P) = \frac{x'}{x''} . \quad (1.1)$$

Trata-se do conhecido coeficiente de Ostwald [8] para composições, usado na quantificação da solubilidade de fármacos no sangue, em especial de anestésicos gasosos como o óxido nitroso [9]. Uma compilação de dados experimentais encontra-se disponível na página da IUPAC [10], a qual, em mais de cem volumes, inclui diferentes medidas da solubilidade em tabelas, reunindo descrições de método e aparatos e organizando-as de acordo com a natureza de soluto e solvente.

Além de sua aplicabilidade experimental, tal conceito se estende a concentrações

arbitrárias, para as quais a interação de soluto e solvente pode tornar-se significativamente forte, uma situação não tão simples em que inclusive novas fases podem surgir. Ainda, constitui uma grandeza adimensional, conectando-se continuamente à unidade nos estados críticos a partir dos quais a solubilidade é localmente completa. Mostraremos que nesse limite de diluição infinita a definição reduz-se justamente à avaliação preconizada pelo método de inserção de Widom [11], de grande apelo computacional e caro às simulações [12–14].

Nesse ínterim, queremos responder quais informações físicas extraem-se dessa simples definição, assim como mapear sua dependência com a temperatura e pressão, cuja importância prática revela-se premente. Inserido nesse contexto, buscaremos melhor compreender a ocorrência de mínimos na solubilidade em relação à temperatura, reportados experimentalmente para diferentes sistemas como gases nobres dissolvidos em soluções aquosas [15] e oxigênio em água [16]. De fato, verificaremos uma condição geral incidente sobre a geometria do diagrama de fases, bem como esboçaremos uma interpretação intuitiva para o fato. Esta tem em vista contemplar a resistência do sistema em existir uma fase só como uma mistura homogênea. Com o intuito de conceber intuições primordiais estudaremos alguns modelos para misturas binárias [17], cuja simplicidade permite o cálculo exato do diagrama de fase sem restrições à sua acessibilidade. Antes, como definimos a medida  $\Sigma$  sobre a variedade de coexistência, a fronteira de estabilidade de uma fase, é prudente começarmos estudando a estabilidade de um sistema no contexto da mecânica estatística e termodinâmica de equilíbrio aplicando-a ao universo das misturas. Uma análise completa requer, contudo, que pensemos tais teorias de uma forma distinta da usual: esse é o nosso primeiro passo.

## Capítulo 2

# Teoria de Estabilidade e Flutuações

Revisitamos, neste capítulo, as condições de estabilidade satisfeitas por um sistema termodinâmico clássico cuja descrição baseia-se na informação contida em uma equação fundamental [18]. De maneira geral, estes critérios incidem sobre a estrutura geométrica da variedade [19, 20] determinada por tal relação [21]. A instabilidade, nesse contexto, manifesta-se mediante o particionamento do sistema em diferentes fases (modificações da mesma substância), cada uma das quais individualmente estáveis e descritas por equações fundamentais próprias. O problema referido pode ser tratado em analogia à estabilidade de sistemas mecânicos (desde modos vibracionais [22, 23] até a análise estrutural de sistemas [24] em que o módulo de rigidez determina os deslocamentos sofridos em resposta ao estresse aplicado), promovendo-se deslocamentos virtuais relativos a estados de equilíbrio e analisando-se a resposta do sistema a tais perturbações. Esse raciocínio simples associado à estrutura lógica da termodinâmica clássica e da mecânica estatística [25] serão explorados ao longo das seções subsequentes.

Como definimos solubilidade macroscopicamente através de seus domínios de estabilidade, o primeiro passo é nos perguntarmos como testamos a estabilidade de um sistema termodinâmico. Basicamente, afastamos o sistema do estado de equilíbrio e analisamos sua resposta. No contexto da termodinâmica, a própria teoria é fundada e construída em caracterizar estados de equilíbrio através de um princípio extremante. Este provém da segunda Lei da Termodinâmica, cuja a origem remonta às máquinas

e engenhos térmicos e assinala a impossibilidade de ocorrência de certos processos, só que reformulada transferindo-se a parametrização às variáveis internas do sistema estudado. Isso é possível aplicando-se o Teorema de Carnot [26] (consequência da Segunda Lei) a ciclos infinitesimais de forma a chegarmos ao Teorema de Clausius [27] que assinala a existência de uma função de estado (dependente de parâmetros internos do sistema) que, para o universo, nunca decresce a partir do equilíbrio, a chamada entropia. O ponto crucial, portanto, consiste em analisar esse princípio variacional em detalhes (seja como máximo na entropia ou mínimo da energia, com vínculos adequadamente identificados) .

## 2.1 O Procedimento Variacional

Como ponto de partida, considere um sistema termodinâmico  $\tilde{\sigma}$  composto e isolado<sup>1</sup>, formado por uma coleção de subsistemas simples  $\{\sigma^{(\alpha)}\}$ , cujos estados de equilíbrio<sup>2</sup> são parametrizados por um sistema de coordenadas de  $m+1$  variáveis extensivas<sup>3</sup>  $\mathbf{X}^{(\alpha)} = (X_1^{(\alpha)}, \dots, X_{m+1}^{(\alpha)})$  e cujas fronteiras são permeáveis ou não ao fluxo de tais quantidades. O conjunto total de parâmetros  $\{\mathbf{X}^{(\alpha)}\}$  especifica, por sua vez, o estado do sistema composto; cada quantidade  $X_i$  é aditiva sobre seus subsistemas, além de conservada em decorrência do isolamento de  $\tilde{\sigma}$  . Disso, segue que

$$\tilde{\mathbf{X}} = \sum_{\alpha} \mathbf{X}^{(\alpha)}, \quad (2.1)$$

onde a soma é efetuada sobre os subsistemas. As paredes ou envoltórias referidas anteriormente constituem os chamados vínculos internos do sistema composto, representados por relações da forma  $\omega_i(\{\mathbf{X}^{(\alpha)}\}) = 0$  que, em particular, satisfazem às equações (2.1) . Simbolizamos, por simplicidade, esse conjunto de equações de  $\omega$ .

Entre outras definições e axiomas [28, 29], a Termodinâmica Clássica é essen-

---

<sup>1</sup>não interage com sua vizinhança, envolto por paredes restritivas ao fluxo de qualquer quantidade.

<sup>2</sup>O conceito de equilíbrio alude à vaga ideia de um estágio quiescente e assintótico, no qual as variáveis de estado assumem valores constantes.

<sup>3</sup>No caso de um fluido simples, os parâmetros são energia  $U$ , volume  $V$  e número de partículas  $N$ , com  $\mathbf{X} = (U, V, N)$ .

cialmente desenvolvida a partir de um princípio variacional, algo comum a outros contextos da Física [30,31]. Esta ideia é construída supondo-se que cada subsistema seja descrito por uma função entropia [32]

$$\Psi^{(\alpha)} = \Psi^{(\alpha)}(\mathbf{X}^{(\alpha)}), \quad (2.2)$$

definida para todos os estados de equilíbrio, dotada de certa regularidade (em geral, contínua e com derivadas de ordem superior contínuas por partes) bem como homogênea de primeira ordem (escala com o tamanho do sistema). A entropia total  $\tilde{\Psi}$ , relativa ao sistema composto, é introduzida como uma função aditiva sobre seus componentes em decorrência de as interações estabelecidas serem supostamente de alcance limitado. A ocorrência de processos termodinâmicos, definidos pelo fluxo de quantidades extensivas entre os subsistemas, é mediada pela modificação de certos vínculos internos, simbolizada pela transformação  $\omega \mapsto \theta$ . Nesse momento, o princípio extremante entra em cena: o novo estado de equilíbrio atingido, representado por  $\{\mathbf{X}_0^{(\alpha)}\}$ , é tal que maximiza a entropia total restrita à variedade de novos vínculos internos. Em outros termos, dentre todos os estados virtuais obedecendo às restrições  $\theta_i(\{\mathbf{X}^{(\alpha)}\}) = 0$ , o estado de equilíbrio  $\{\mathbf{X}_0^{(\alpha)}\}$  é aquele que corresponde à maior entropia total [33]:

$$\tilde{\Psi}(\{\mathbf{X}_0^{(\alpha)}\}) = \max \left\{ \sum_{\alpha} \Psi^{(\alpha)}(\mathbf{X}^{(\alpha)}) \right\}. \quad (2.3)$$

Dessa forma, a descrição de um sistema nesse ínterim baseia-se não só na definição de seus subsistemas, através das respectivas equações fundamentais, mas também na identificação de seus vínculos internos, cuja manipulação é responsável por diferentes processos termodinâmicos.

Na representação de entropia exposta, destaca-se, dentre as demais variáveis, a energia interna  $\Phi$  (intrínseca à caracterização de qualquer sistema físico), a qual acompanha o fluxo das outras quantidades extensivas. A positividade da tempera-

tura, campo conjugado à energia interna<sup>4</sup>, indica a possibilidade de se inverter a relação (2.3), dando origem a uma equação fundamental na representação de energia. Realmente, o princípio de maximização da entropia pode ser reformulado em termos da variável destacada energia interna. Mediante acoplamento com fonte de trabalho reversível, o postulado é equivalente à minimização da energia

$$\tilde{\Phi}(\{\mathbf{X}_0^{(\alpha)}\}) = \min \left\{ \sum_{\alpha} \Phi^{(\alpha)}(\mathbf{X}^{(\alpha)}) \right\}, \quad (2.4)$$

respeitando-se os vínculos análogos.

Acontece que tanto energia interna  $\tilde{\Phi}$  como entropia  $\tilde{\Psi}$  não são observáveis diretos da teoria enquanto equações fundamentais, mas em decorrência de o estado de equilíbrio ser um extremo local sobre tais relações é de se esperar que suas variações primeiras locais o sejam. O passo menos ambicioso é, pois, tentar olhar o equilíbrio sob essa perspectiva local (os raciocínios desenvolvidos ao longo do capítulo farão uso da análise das variações de ordens superiores [34]). Justamente, a simples condição de extremo local

$$\delta\tilde{\Phi} = 0 \quad (2.5)$$

provê a igualdade das derivadas primeiras do potencial termodinâmico relativamente a cada subsistema

$$P_j^{(\alpha)} = P_j^{(\beta)}, \quad (2.6)$$

$\forall \alpha, \beta$  e  $j = 1, \dots, m$ , onde definimos os campos conjugados à variável  $X_j$ , parâmetros intensivos, por

$$P_j^{(\alpha)} = \frac{\partial \Phi^{(\alpha)}}{\partial X_j^{(\alpha)}}. \quad (2.7)$$

---

<sup>4</sup>Localmente a temperatura é dada pela primeira variação, o fator integrante  $\frac{1}{T} = \frac{\partial \Psi}{\partial \Phi}$ .

As relações da forma (2.7) determinam as chamadas equações de estado em um âmbito local. Na representação entrópica adotamos a designação

$$H_j^{(\alpha)} = \frac{\partial \Psi^{(\alpha)}}{\partial X_j^{(\alpha)}}. \quad (2.8)$$

De fato, essas primeiras variações constituem os campos, parâmetros intensivos como pressão e temperatura. Para tornar a descrição tangível à realidade, a ideia é simplesmente transferir a informação embutida na equação fundamental às relações de tais parâmetros intensivos com as quantidades extensivas, as quais configuram, por sua vez, as chamadas equações de estado (dotados de apelo físico imediato e respaldo experimental).

Note que as formulações expostas não incluem a possibilidade do fluxo de quantidades extensivas através de interações com a vizinhança. Ainda, como mencionamos, a própria equação fundamental carece de apelo físico destoando da realidade experimental. Tal conexão é estabelecida justamente pelas mencionadas equações de estado. Ressalta-se, de imediato, o seguinte questionamento: qual seria o significado físico atrelado à obtenção de tais relações?

Se quisermos, digamos, estimar a relação de dependência entre a temperatura de um sistema com sua energia interna é necessário que se avalie a variação de um parâmetro relativamente ao outro. Para isso é imprescindível que se rompa tal isolamento justamente pela remoção dos vínculos adiabáticos existentes. Permitem-se, pois, flutuações de energia via sua interação com outro sistema (de caráter auxiliar, pertencente à vizinhança) mediada por uma parede diatérmica. Note que os dois sistemas quando postos em contato térmico trocarão energia até que suas temperaturas sejam iguais, quando atingem o equilíbrio termodinâmico referido. Visamos, contudo, não introduzir dificuldades adicionais ao problema concentrando nossas atenções ao sistema original em si. Um procedimento razoável consiste em escolher o sistema auxiliar como um reservatório de energia de temperatura fixa (completamente descrito pelo parâmetro intensivo, insensível ao fluxo de energia). Dessa forma o equilíbrio é alcançado quando o sistema atinge a temperatura característica do reservatório.

Se repetirmos o procedimento para uma coleção de reservatórios, representados por diferentes valores de temperatura, obtemos sua relação com a energia interna da qual extrai-se o conteúdo calorífico do sistema, ou seu calor específico. De fato, a obtenção da equação de estado pode ser construída fisicamente dessa maneira, dando maior vigor à simples atribuição pela derivada de seu potencial.

Fisicamente, como geramos tais equações de estado sob uma perspectiva ampla da teoria? Colocamos o sistema de interesse em contato com outro auxiliar e permitimos o fluxo, flutuações de uma dada quantidade extensiva. Para fazê-lo sem dificuldades adicionais (queremos focar atenções no sistema original), tomamos o sistema auxiliar como um reservatório de tal quantidade, caracterizada univocamente pelo parâmetro intensivo conjugado. Aplicamos o princípio extremante ao sistema composto para um coleção de reservatórios de forma que as soluções configuram tais equações de estado desejadas. Essa observação fornece motivação para aplicar o princípio extremante ao sistema composto (associado ao reservatório, com o qual interage) e reformulá-lo segundo as funções de estado do sistema, mesmo que este não esteja isolado. Tal adaptação do procedimento variacional conduz naturalmente às transformações de Legendre [35–37], as quais constituem de fato um princípio extremante, mais do que a dualidade entre uma função e sua envelope convexa. Justamente, as transformações de Legendre são geradoras de equações de estado; no processo estabelecem-se flutuações de quantidades extensivas, aquelas tão caras ao teste de estabilidade de um estado de equilíbrio. De fato, como provaremos, elas surgem de forma natural na descrição das condições de estabilidade. Apesar de temas extensivamente abordados, veremos que através de uma visão menos viciada podemos enxergar os conceitos expostos de uma forma mais unificada vislumbrando suas conexões com a mecânica estatística e enfatizando a caracterização da estabilidade, constituinte do cerne de nossos estudos vindouros.

## 2.2 A Transformada de Legendre como Princípio Extremante e sua Geometria

As transformações de Legendre serão introduzidas como resposta aos questionamentos supracitados, na forma de geradores de equações de estado. Contudo são comumente abordados pela dualidade [38] entre a avaliação de um elemento da variedade de Gibbs  $\mathfrak{M}$  e seu respectivo espaço tangente  $T_x(\mathfrak{M})$

$$x \rightarrow d\Phi_x, \quad (2.9)$$

de forma que associa-se a função à sua envelope convexa, conforme a Figura 2-1. A questão é que a maneira pela qual é feita essa associação codifica a noção de processo extremante<sup>5</sup>. Para explorar tal sentido latente conduziremos, a seguir, um raciocínio alternativo que generaliza o experimento mental sugerido na seção anterior; por conveniência trabalhamos segundo a representação de energia.

Consideremos um sistema composto (este sim isolado), por simplicidade dependente de uma quantidade extensiva  $X$ , formado pelo sistema de interesse  $\tilde{\sigma}$  e por um reservatório  $\sigma^R$ . Este último caracteriza-se pelo parâmetro intensivo  $P^R$  conjugado a  $X^R$  e ambos interagem entre si por uma parede permeável ao fluxo da variável  $X$ . A sua energia total é aditiva sobre os subsistemas

$$\tilde{\Phi}(X, X^R) = \Phi(X) + \Phi^R(X^R). \quad (2.10)$$

Conforme o postulado (2.4), o estado de equilíbrio  $\{X_0, X_0^R\}$  atingido mediante o intercâmbio de  $X$  será tal que  $\tilde{\Phi}(X_0, X_0^R) \leq \tilde{\Phi}(X, X^R)$ , para qualquer estado  $\{X, X^R\}$  condizente com os vínculos descritos. Isso implica que a variação do potencial relati-

---

<sup>5</sup>Razão pela qual a aparição de transformadas de Legendre é recorrente na Física, cujas ramificações são, em geral, fundadas sobre um princípio variacional. Em seus trabalhos pouco ambiciosos [39, 40], David Hilbert coloca a inversão de transformações de Legendre como equações de fonte a teorias, desde a mecânica analítica clássica às equações de campo de Einstein.

vamente ao estado de equilíbrio

$$\Delta\tilde{\Phi} = \tilde{\Phi}(X, X^R) - \tilde{\Phi}(X_0, X_0^R) \geq 0 \quad (2.11)$$

será positivamente definida. Decompomos tal variação, através de (2.10), segundo a contribuição dos dois subsistemas

$$\Delta\tilde{\Phi} = \Delta\Phi + \Delta\Phi^R . \quad (2.12)$$

Do vínculo referente ao isolamento do sistema total

$$\tilde{X} = X + X^R , \quad (2.13)$$

extraímos que os fluxos da quantidade extensiva de interesse variam de maneira oposta

$$\Delta X^R = -\Delta X \quad (2.14)$$

de forma a garantir sua conservação total. A simplicidade mencionada anteriormente trazida pela utilização de um reservatório para se mediar as interações com o sistema estudado reside na forma particular da variação total de seu potencial. De fato, esta resume-se a

$$\Delta\Phi^R = P^R \Delta X^R , \quad (2.15)$$

dado que as derivadas superiores associadas ao potencial de um reservatório são desprezíveis. Mediante (2.14) e (2.15), reescrevemos (2.12) por

$$\Delta\tilde{\Phi} = \Delta\Phi - P^R \Delta X . \quad (2.16)$$

Como  $P^R$  é fixo, a mudança em  $\tilde{\Phi}$  expressa-se por

$$\Delta\tilde{\Phi} = \Delta(\Phi - P^R X) \geq 0 . \quad (2.17)$$

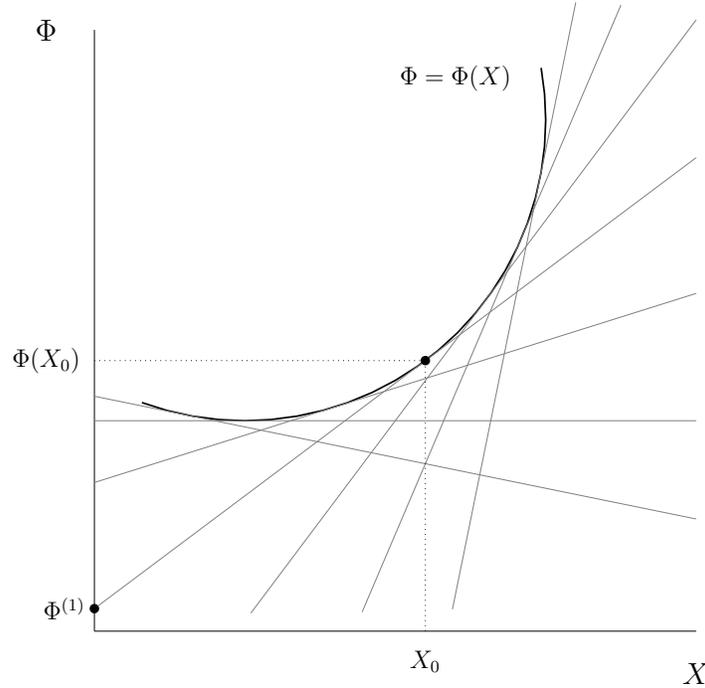


Figura 2-1: A figura ressalta a transformada de Legendre de uma função  $\Phi$  mediante a construção de sua envelope convexa. A razão pela qual atribuímos a transformada aos interceptos da envoltória encontra seu significado pleno entendendo-a enquanto um processo variacional.

Isso conduz ao resultado almejado: reexpressar o princípio extremante original permitindo flutuações ao sistema estudado, o que será vital à análise de sua estabilidade. Esse é, pois, o ponto crucial de uma transformação de Legendre: a preservação do procedimento variacional, readequado a vínculos distintos. Nesse contexto, desejamos minimizar a função

$$\tilde{\Phi}^{(1)}(P^R|X) \equiv \Phi(X) - P^R X, \quad (2.18)$$

com a transformada de Legendre  $\Phi^{(1)}(P^R)$  sendo a solução de tal procedimento

$$\Phi^{(1)}(P^R) = \min_X \{\Phi(X) - P^R X\} = \min_X \tilde{\Phi}^{(1)}(P^R|X) \quad (2.19)$$

para cada valor de  $P^R$ , conforme variamos os reservatórios. A solução construída  $X_0 = X_0(P^R)$  constitui uma equação de estado, com

$$\Phi^{(1)}(P^R) = \tilde{\Phi}^{(1)}(P^R|X_0), \quad (2.20)$$

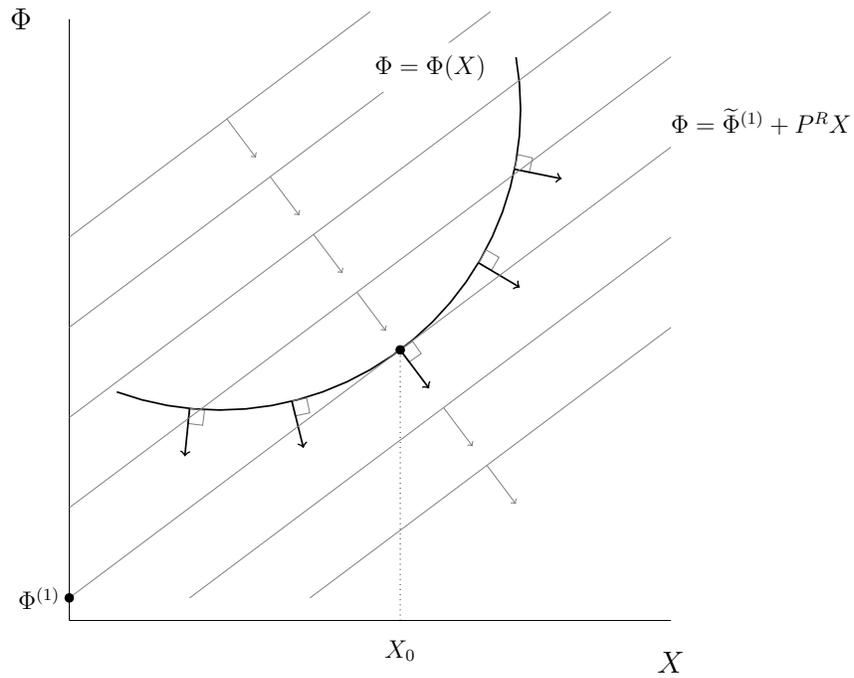


Figura 2-2: Ilustração da transformada de Legendre sob a perspectiva dos multiplicadores de Lagrange: a otimização de  $\tilde{\Phi}^{(1)}(P^R|\Phi, X) = \Phi - P^R X$  restrita ao vínculo  $\Phi = \Phi(X)$ . Apresentamos algumas curvas de nível de  $\tilde{\Phi}^{(1)}$  (o conjunto de retas paralelas) e sinalizamos a solução  $X_0$  pela coincidência em direção de seus vetores gradientes com os da curva  $h = \Phi - \Phi(X)$ . Dela extrai-se a transformação de Legendre  $\Phi^{(1)}$  para tal valor específico de campo  $P = P^R$ .

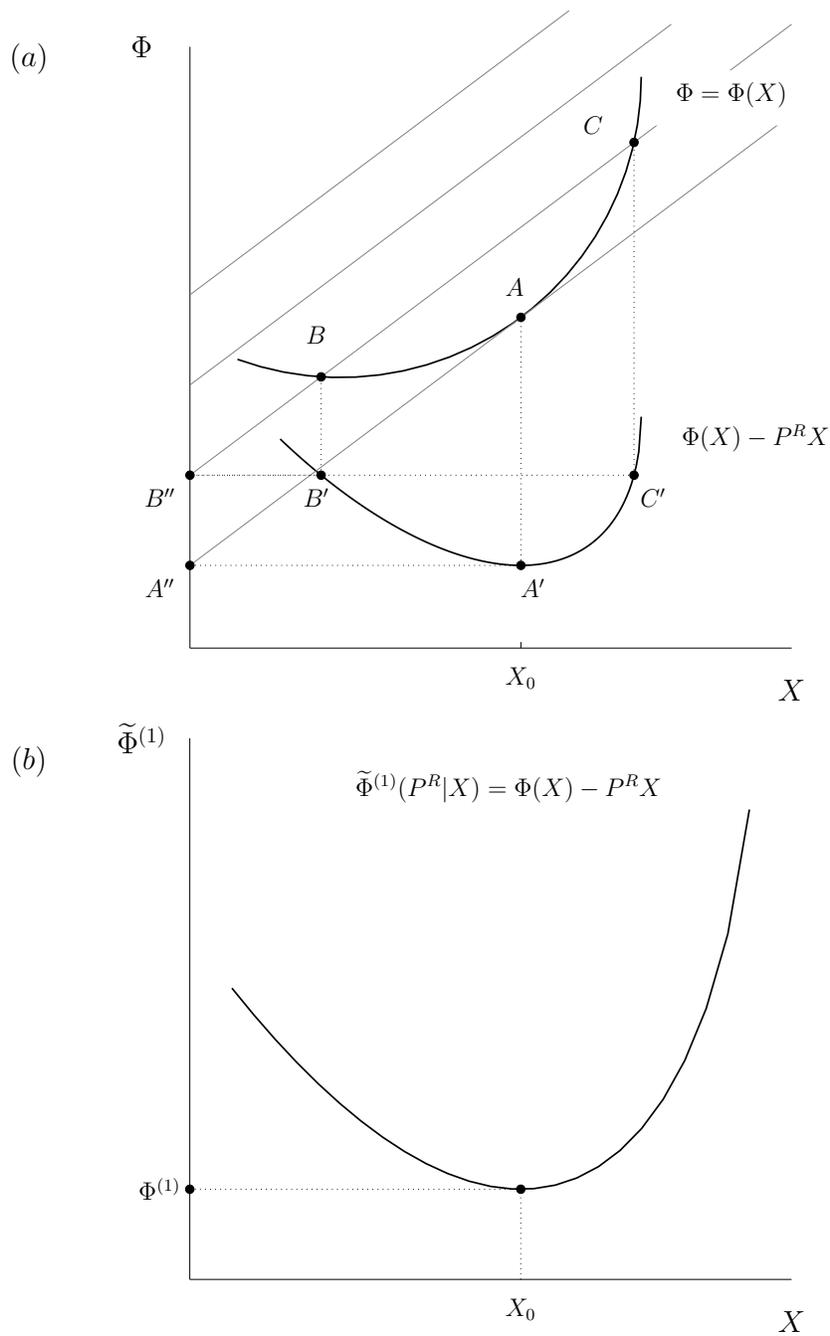


Figura 2-3: Em (a), ilustramos a obtenção de  $\tilde{\Phi}^{(1)}$  construído a partir de  $\Phi$  e a família de retas tangentes cujas inclinações são iguais a  $P^R$ . Detalhamos o procedimento salientando alguns de seus pontos. Dada uma reta da forma  $\Phi = \tilde{\Phi}^{(1)} + P^R X$ , a função construída assumirá este valor  $\tilde{\Phi}^{(1)}$  no ponto de intersecção entre a reta e a equação fundamental. Em (b), ressaltamos o resultado de (a): potencial a ser extremizado  $\tilde{\Phi}^{(1)}(P^R|X) = \Phi(X) - P^R X$ , com destaque ao seu mínimo  $\Phi^{(1)}(P^R)$  (a transformada de Legendre de fato) assumido no estado de equilíbrio  $X_0$ , para o mesmo valor de campo fixado  $P^R = P$ .

de sorte que a variação (2.11) transporta-se à obtenção da transformada de Legendre

$$\Delta\tilde{\Phi}^{(1)} = \tilde{\Phi}^{(1)}(P^R|X) - \tilde{\Phi}^{(1)}(P^R|X_0) \geq 0 . \quad (2.21)$$

Como é típico nessas circunstâncias, tratamos o problema de otimização restrito a vínculos através do método dos Multiplicadores de Lagrange [41,42]. De fato, no plano  $X \Phi$ , observamos que a minimização de  $\tilde{\Phi}^{(1)}(P^R|X)$  é equivalente a encontrarmos o valor mínimo da função

$$\tilde{\Phi}^{(1)}(P^R|\Phi, X) = \Phi - P^R X \quad (2.22)$$

restrito à variedade

$$\Phi = \Phi(X) , \quad (2.23)$$

para um dado  $P^R$ . As curvas de nível de  $\tilde{\Phi}^{(1)}$  correspondem a uma família de retas de inclinação  $P^R$ . Os valores por elas assumidos dizem respeito aos seus interceptos no eixo  $X = 0$ . Definindo-se a função  $h(\Phi, X) = \Phi - \Phi(X)$ , identicamente nula, a solução (a qual corresponde a um estado de equilíbrio  $X_0$ ) para o problema satisfaz a condição

$$\nabla\tilde{\Phi}^{(1)} = \lambda\nabla h , \quad (2.24)$$

a qual geometricamente codifica o paralelismo dos gradientes das curvas consideradas. Ou seja, o mínimo dos interceptos das retas referidas vinculados a  $\Phi = \Phi(X)$  ocorre para a reta que é tangente à curva, conforme a Figura 2-2. Precisamente, as componentes de (2.24) fornecem

$$\frac{\partial\tilde{\Phi}^{(1)}}{\partial\Phi} = \lambda\frac{\partial h}{\partial\Phi} \iff \lambda = 1 , \quad (2.25)$$

bem como

$$\frac{\partial \tilde{\Phi}^{(1)}}{\partial X} = \lambda \frac{\partial h}{\partial X} \iff P^R = \lambda \frac{\partial \Phi}{\partial X}, \quad (2.26)$$

as quais combinadas geram

$$P^R = \frac{\partial \Phi}{\partial X}. \quad (2.27)$$

Isso acarreta a esperada condição de equilíbrio termodinâmico (2.6) entre o sistema de interesse e o reservatório

$$P^R = P \quad (2.28)$$

bem como corrobora a equivalência entre a construção de planos tangentes e o princípio extremante adaptado ao contato e interação com o reservatório. A Figura 2-3 ilustra e reforça esse conceito sob uma perspectiva geométrica. Apenas para generalizar a discussão, no caso multivariável, definimos recursivamente as sucessivas transformadas de Legendre segundo a extremização de

$$\tilde{\Phi}^{(k)}(P_k|X_k) \equiv \Phi^{(k-1)}(X_k) - P_k X_k \quad (2.29)$$

por

$$\Phi^{(k)}(P_k) = \min_{X_k} \tilde{\Phi}^{(k)}(P_k|X_k) \quad (2.30)$$

cuja solução, a equação de estado

$$X_{k,0} = X_{k,0}(P_k), \quad (2.31)$$

é tal que

$$\Phi^{(k)}(P_k) = \tilde{\Phi}^{(k)}(P_k|X_{k,0}). \quad (2.32)$$

Salientamos apenas a dependência dos parâmetros envolvidos na transformação<sup>6</sup>.

A discussão proposta corrobora, veementemente, a noção exposta de que as transformações de Legendre geram equações de estados como soluções ao procedimento variacional; este refere-se ao fluxo de determinadas quantidades extensivas mediadas por reservatórios. O caminho que conduz ao teste da estabilidade parece, de fato, envolver tais conceitos já que as flutuações (a partir de estados de equilíbrio) desejadas são estabelecidas naturalmente e em consonância com a estrutura da teoria descrita.

## 2.3 Estabilidade

Ao longo das seções prévias, nos detivemos à caracterização de estados de equilíbrio no contexto de uma teoria termodinâmica fundada sobre a formulação de alguma espécie de princípio extremante. A questão que emerge, de imediato, concerne à estabilidade de tal estado. Podemos traçar um paralelo com um problema de maior simplicidade e familiaridade. Consideremos a seguinte analogia com a mecânica Newtoniana: tomamos uma partícula submetida a um campo de força conservativo em uma dimensão, parametrizado por uma coordenada  $x$ . Ou seja, a força resultante é proveniente do gradiente de um potencial  $\phi = \phi(x)$ , como a Figura 2-4 ilustra em exemplo arbitrário. Nesse contexto, os pontos de equilíbrio, denotados por  $x_0$ , caracterizam-se pelas posições nas quais a partícula dotada de velocidade inicial nula permanece em repouso conforme o tempo evolui. Em outros termos, nesses estados a força  $F$  (ou  $-P$  para dar respaldo à notação prévia) sobre a partícula é nula de forma que

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_{x_0} = 0. \quad (2.33)$$

Tratam-se, logo, de extremos locais do potencial  $\phi$ . Suponhamos que a partícula localiza-se em um de tais pontos. Para testarmos a estabilidade de seu equilíbrio simplesmente a afastamos de sua posição original, por uma distância  $\delta x = x - x_0$ , e

---

<sup>6</sup>A notação completa lê-se como  $\Phi^{(k)} = \Phi^{(k)}(P_1, \dots, P_k, X_{k+1}, \dots, X_{m+1})$ . Por consistência, podemos definir  $\Phi^{(0)} \equiv \Phi$ .

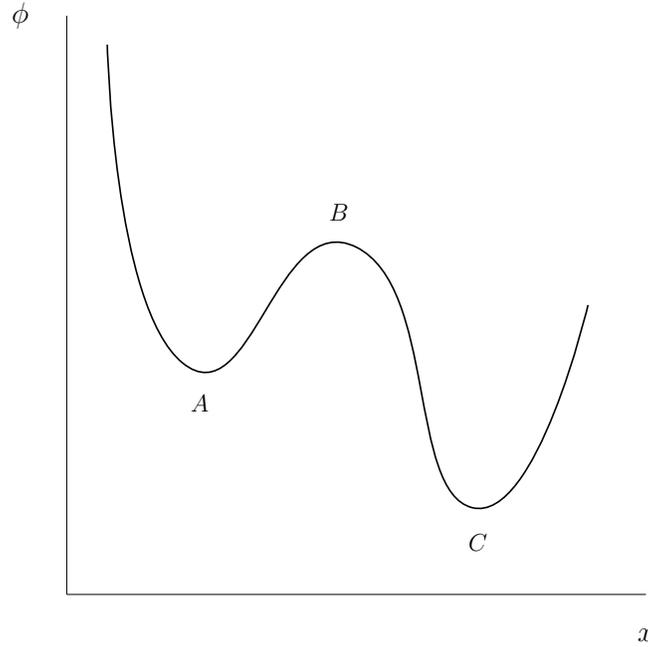


Figura 2-4: Uma representação para o potencial  $\phi$  destacando os estados de equilíbrio local  $A$ ,  $B$  e  $C$ . Estes se desdobram em estável  $A$ , instável  $B$  e metaestável  $C$ .

verificamos sua resposta ao deslocamento, determinada pela atuação do campo. Começamos, então, por uma análise no âmbito local (para um  $\delta x$  infinitesimal). Se em decorrência do processo descrito houver uma tendência de retorno ao ponto original é razoável defini-lo por estável; a força restauradora tende a se opor ao afastamento impingido. Mais precisamente quando o gradiente da força  $\delta F$  estiver anticorrelacionado ao afastamento  $\delta x$  que o produz (de forma a devolvê-la ao estado de partida), com

$$\delta F \delta x < 0, \quad (2.34)$$

classificaremos o equilíbrio como localmente estável. Em notação alternativa, a condição expressa-se por

$$\delta P \delta x > 0. \quad (2.35)$$

Mas

$$\delta P = \left. \frac{\partial P}{\partial x} \right|_{x_0} \delta x = \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right|_{x_0} \delta x \quad (2.36)$$

implica a forma quadrática ser positivamente definida de acordo com

$$\left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right|_{x_0} \delta x^2 > 0 . \quad (2.37)$$

Em contrapartida, havendo afastamento da posição original designamos o ponto de equilíbrio por instável. Nessa situação a força acompanha seu deslocamento

$$\delta F \delta x > 0 , \quad (2.38)$$

de maneira que a forma quadrática torna-se então negativamente definida:

$$\left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right|_{x_0} \delta x^2 < 0 . \quad (2.39)$$

Há ainda o caso crítico para o qual os deslocamentos infinitesimais não o afastam tampouco aproximam do estado deslocado; a curva é localmente plana. Nos três casos, obtém-se informação a respeito da estabilidade local estudando-se a curvatura (convexidade) do potencial.

Na escala global, distinguimos o mínimo absoluto do potencial dos demais mínimos locais. Designamos estes por estados metaestáveis, pois fornecendo uma certa quantidade de energia à partícula esta é capaz de visitar o estado de menor energia potencial. Ao passo que partindo-se do mínimo global e fornecendo-se a mesma quantidade de energia, a partícula não é capaz de atingir este ponto de equilíbrio. É nesse sentido que atribui-se maior estabilidade ao mínimo de fato.

Fundamentalmente note que, tanto local como globalmente, o que fizemos foi analisar a variação do potencial

$$\Delta \phi(x; x_0) = \phi(x) - \phi(x_0) \quad (2.40)$$

e estudar o seu sinal em decorrência de tal procedimento . Supondo analiticidade em torno de  $x_0$ , desenvolvemo-la em série de potências conforme

$$\begin{aligned}\Delta\phi(x; x_0) &= \delta\phi + \delta^2\phi + \dots \\ &= \left. \frac{\partial\phi}{\partial x} \right|_{x_0} \delta x + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} \right|_{x_0} \delta x^2 + \dots\end{aligned}\quad (2.41)$$

Mas em  $x_0$  cumpre-se (2.33) ; isso acarreta

$$\Delta\phi(x; x_0) = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} \right|_{x_0} \delta x^2 + \dots\quad (2.42)$$

Observe que para deslocamentos pequenos obtemos a mesma condição prévia.

Apenas para salientar a análise, notemos que o movimento da partícula em uma dimensão pode ser visualizado imaginando-a movendo-se sob a ação da gravidade em uma trajetória  $h = h(x)$  no plano  $xy$  cuja forma é a mesma do potencial  $\phi$ .

$$\phi(x) \rightarrow mgh(x) .\quad (2.43)$$

Sob a perspectiva de tal interpretação, a partícula estará sujeita não só à força gravitacional  $-mg\hat{y}$  mas também à reação normal  $\mathbf{N}$  da superfície, a qual restringe sua trajetória ao caminho descrito; sua velocidade será, portanto, sempre tangente (com direção  $\dot{\mathbf{r}}$ ) à curva. A equação de movimento é descrita por

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -mg\hat{y} + \mathbf{N}\quad (2.44)$$

de forma que

$$m\ddot{\mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{r}} = -mg\hat{y} \cdot \dot{\mathbf{r}} + \mathbf{N} \cdot \dot{\mathbf{r}}\quad (2.45)$$

a condição  $\mathbf{N} \cdot \dot{\mathbf{r}} = 0$  implica

$$m\ddot{\mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{r}} = -mg\hat{y} \cdot \dot{\mathbf{r}} .\quad (2.46)$$

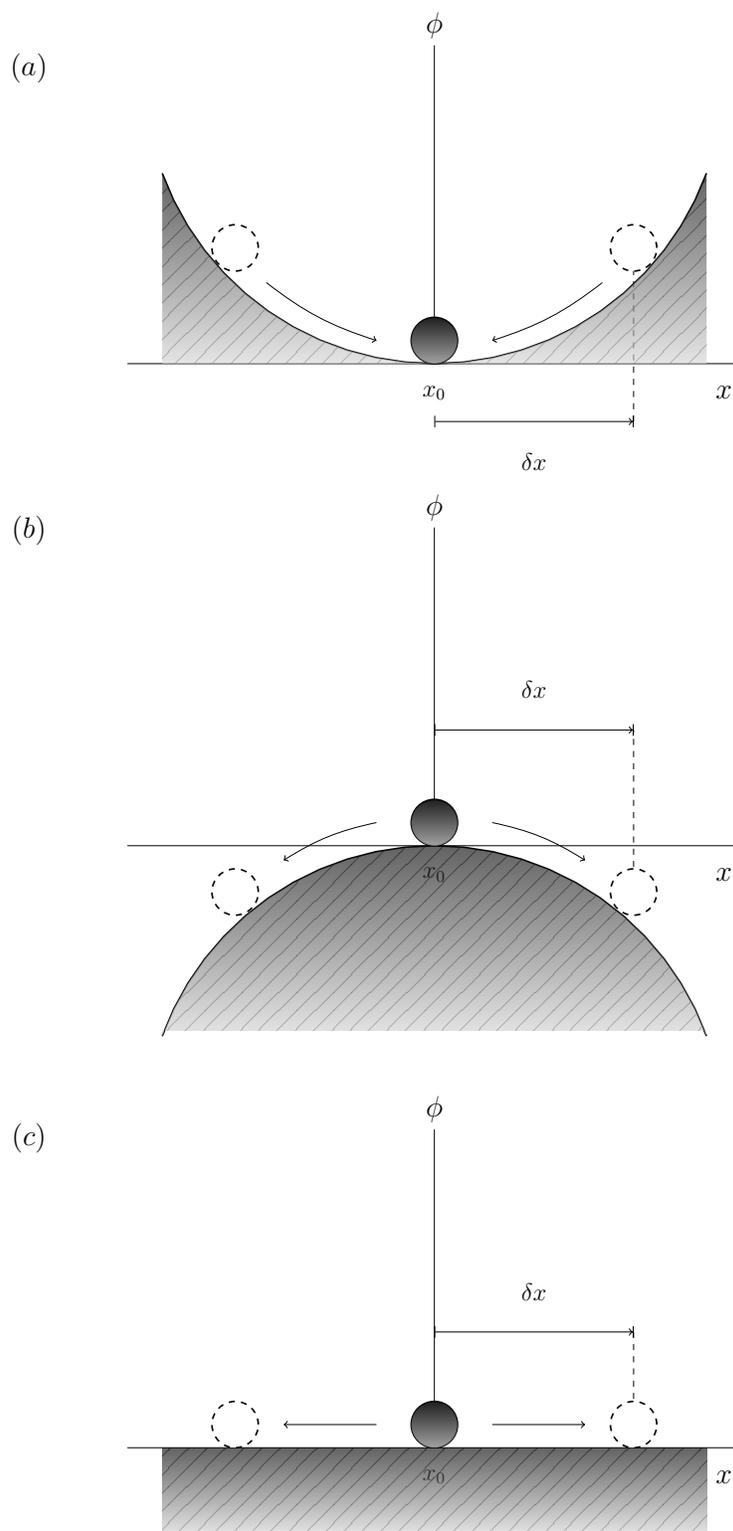


Figura 2-5: As figuras representam cada um dos tipos de estados de equilíbrio local segundo a analogia gravitacional exposta e a curvatura do potencial. Em (a), temos o caso estável; em (b) manifesta-se a instabilidade; (c) assinala o caso crítico.

Integrando-se no tempo, segue que

$$\frac{1}{2}m|\dot{\mathbf{r}}|^2 + mgh(x) = E , \quad (2.47)$$

onde a energia total é a constante de integração. Tal relação de conservação apresenta a mesma forma de

$$\frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \phi(x) = E , \quad (2.48)$$

o que justifica traçarmos o paralelo ao potencial unidimensional e a bola que desliza por uma rampa do formato do potencial. Ilustramos a estabilidade local dentro dessa analogia segundo a Figura 2-5.

A ideia fundamental proveniente desta seção foi dar uma passo além da asserção concernente ao teste de estabilidade mediante o conhecimento da resposta do sistema a perturbações. Para isso, é necessário verificar o cumprimento das condições completas de máximo ou mínimo inculcadas no princípio extremante, tanto local quanto globalmente. Precisamente, inspirado nessa discussão, a análise da estabilidade deve de alguma forma incidir sobre os sinais das variações (relativamente ao estado equilíbrio alvo) da equação fundamental ou possivelmente de suas formulações alternativas, conforme já deparamos naturalmente em (2.11) bem como (2.21).

## Estabilidade Local

Queremos julgar, nesse contexto, a estabilidade relativa a um estado de equilíbrio arbitrário  $\mathbf{X}_0$  de um sistema homogêneo simples  $\tilde{\sigma}$ . Para tal, visitamos estados virtuais compatíveis com os vínculos que trouxeram o sistema a tal estado de equilíbrio termodinâmico (por uma questão de consistência). Vimos, ao longo do raciocínio previamente desenvolvido, que o ingrediente fundamental à promoção de tais variações ou fluxo de quantidades extensivas são as transformações de Legendre. Fisicamente são realizadas, por sua vez, pela interação do sistema com reservatórios adequados. Surge, contudo, um empecilho inerente à formulação termodinâmica apresentada: tratamos

de uma sistema isolado, ao passo que desejamos visitar estados virtuais mediante o contato com reservatórios, violando os vínculos impostos originalmente, como teste à estabilidade. Visando contorná-lo, podemos destacar deste um subsistema  $\sigma$ , o qual apresenta uma fronteira fictícia com seu sistema complementar  $\sigma^R$  (em analogia a teoria de conjuntos escrevemos  $\tilde{\sigma} = \sigma \cup \sigma^R$ ). Tal procedimento permite pensarmos em flutuações ainda que o sistema esteja isolado. Associando a cada subsistema uma equação fundamental própria, a entropia total assume a forma

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{X}, \mathbf{X}^R) = \Psi(\mathbf{X}) + \Psi^R(\mathbf{X}^R) . \quad (2.49)$$

com  $\tilde{\mathbf{X}} = \mathbf{X} + \mathbf{X}^R$ . O subsistema como réplica do sistema original em decorrência de sua homogeneidade.

Submetemos o sistema  $\sigma$  a um processo virtual em torno do estado de equilíbrio  $(\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_0^R)$ . Dado que a entropia total assume um valor máximo no estado de equilíbrio, segue que  $\Delta\tilde{\Psi} \equiv \tilde{\Psi}(\mathbf{X}, \mathbf{X}^R) - \tilde{\Psi}(\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_0^R) \leq 0$ , qualquer que seja  $(\mathbf{X}, \mathbf{X}^R)$ , compatível com os vínculos. A variação<sup>7</sup> da entropia total corresponde a

$$\Delta\tilde{\Psi} = \Delta\Psi + \Delta\Psi^R \quad (2.50)$$

$$= (\delta\Psi + \delta^2\Psi + \dots) + (\delta\Psi^R + \delta^2\Psi^R + \dots) . \quad (2.51)$$

---

<sup>7</sup>Dada uma função  $f$  analítica em uma região  $\Omega$  contendo  $\mathbf{x}_0$ , podemos expressá-la através de sua série de Taylor centrada sobre este ponto

$$f(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}_0) + \delta f(\mathbf{x}_0; \mathbf{x}) + \delta^2 f(\mathbf{x}_0; \mathbf{x}) + \dots + \delta^n f(\mathbf{x}_0; \mathbf{x}) + \dots ,$$

para qualquer  $\mathbf{x} \in \Omega$ . Nessa soma, as variações locais de  $f$  em ordem  $n$  são representadas por

$$\delta^n f(\mathbf{x}_0; \mathbf{x}) = \frac{1}{n!} \sum_{i_1, \dots, i_n=1}^n \frac{\partial^n f}{\partial x_{i_1} \dots \partial x_{i_n}}(\mathbf{x}_0) \delta x_{i_1} \dots \delta x_{i_n} ,$$

onde  $\delta\mathbf{x} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_0$ . Definido-se  $\delta^n f \equiv \delta^n f(\mathbf{x}_0; \mathbf{x})$ , sua variação global  $\Delta f \equiv \Delta f(\mathbf{x}_0; \mathbf{x})$  assume a forma

$$\Delta f \equiv f(\mathbf{x}) - f(\mathbf{x}_0) = \delta f + \delta^2 f + \dots + \delta^n f + \dots$$

Ainda, a condição de a entropia total assumir um valor extremo no estado de equilíbrio implica que  $\delta\tilde{\Psi} = \delta\Psi + \delta\Psi^R = 0$ . Os termos restantes fornecem

$$\Delta\tilde{\Psi} = (\delta^2\Psi + \delta^3\Psi + \dots) + (\delta^2\Psi^R + \delta^3\Psi^R + \dots). \quad (2.52)$$

Podemos ir além em nossa análise e fixarmos um parâmetro de escala (não submetida a variações em virtude de uma parede impermeável a tal quantidade) referente ao sistema  $\sigma$  dentre os que o caracterizam (comumente o número de partículas ou volume). Digamos que este seja a variável  $X_{m+1}$ . Valendo-se da extensividade da função entropia, é conveniente definirmos as densidades de  $\sigma$

$$\psi = \frac{\Psi}{X_{m+1}} \quad \text{e} \quad x_i = \frac{X_i}{X_{m+1}}, \quad (2.53)$$

para todo  $i = 1, \dots, m$ ; bem como as respectivas quantidades para o sistema complementar  $\sigma^R$

$$\psi^R = \frac{\Psi^R}{X_{m+1}^R} \quad \text{e} \quad x_i^R = \frac{X_i^R}{X_{m+1}^R}. \quad (2.54)$$

Note que ambos os subsistemas são partes constituintes de um mesmo; logo como resultado da condição de homogeneidade [43] ressaltada cumpre-se

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x_i\partial x_j} = \frac{\partial^2\psi^R}{\partial x_i^R\partial x_j^R}. \quad (2.55)$$

Como consequência, estabelecemos que

$$\frac{\partial^2\Psi^R}{\partial X_i^R\partial X_j^R} = \frac{X_{m+1}}{X_{m+1}^R} \frac{\partial^2\Psi}{\partial X_i\partial X_j}. \quad (2.56)$$

As restrições atribuídas ao sistema total isolado  $\tilde{X}_i = X_i + X_i^R$  implicam que os fluxos das quantidades extensivas devam se compensar de sorte que  $\delta\tilde{X}_i = 0$ ; cumprem-se, pois,

$$\delta X_i = -\delta X_i^R, \quad \forall i = 1, \dots, m. \quad (2.57)$$

Concluimos que as variações de segunda ordem concernentes ao sistema  $\sigma^R$  relacionam-se a  $\sigma$  à mesma proporção dos fatores de escala previamente fixados segundo

$$\delta^2 \Psi^R = \frac{X_{m+1}}{X_{m+1}^R} \delta^2 \Psi . \quad (2.58)$$

As variações de demais ordens<sup>8</sup>, por sua vez, obedecem a relações análogas

$$\delta^k \Psi^R = (-1)^k \left( \frac{X_{m+1}}{X_{m+1}^R} \right)^{k-1} \delta^k \Psi . \quad (2.59)$$

No limite

$$\frac{X_{m+1}}{X_{m+1}^R} \rightarrow 0 , \quad (2.60)$$

em que os fatores de escalam tornam-se discrepantes, o sistema complementar pode ser visto como um reservatório se comparado ao subsistema eleito  $\sigma$  (desempenha o papel de uma replica em escala reduzida do sistema original), o que acarreta

$$\Delta \tilde{\Psi} \rightarrow \delta^2 \Psi + \delta^3 \Psi + \dots , \quad (2.61)$$

A Figura 2-6 ilustra o procedimento descrito algebricamente. Cabe aqui uma pequena reflexão: note que estamos convergindo com as ideias expostas nas seções anteriores acerca da promoção de flutuações pelo contato com reservatórios como sendo útil ao teste de estabilidade. Nesse sentido, as intuições físicas sobre a teoria e sua estrutura matemática caminham lado a lado conforme avançamos a discussão (porque afinal tantas pessoas insistem em distingui-las?). Restringindo-nos a deslocamentos infinitesimais, podemos considerar apenas os termos não nulos de menor ordem da expansão anterior, com

$$\Delta \tilde{\Psi} \approx \delta^2 \Psi . \quad (2.62)$$

---

<sup>8</sup>Note que para  $k = 1$  obtemos a condição de extremo local de onde extrai-se e garante-se a igualdade dos campos ou forças generalizadas.

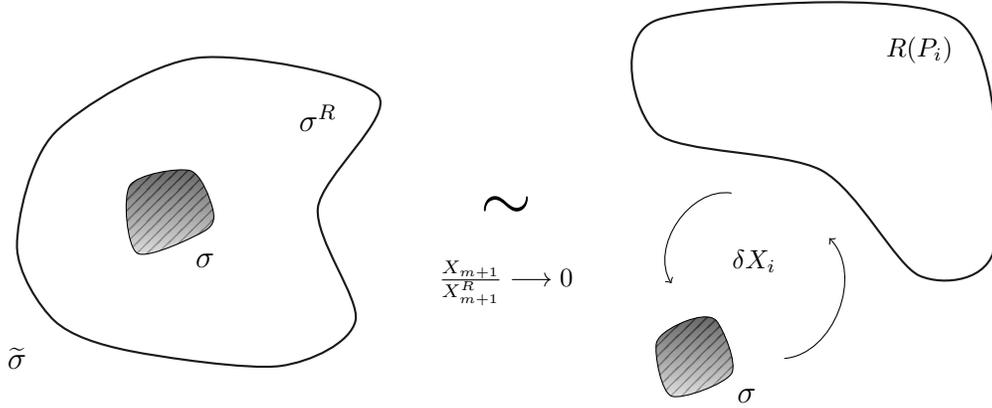


Figura 2-6: A figura explicita o artifício mental necessário à análise de flutuações das quantidades extensivas  $\delta x_i$ , muito embora o sistema de interesse encontre-se isolado. À esquerda destacamos um subsistema  $\sigma$  caracterizado por um parâmetro de escala fixo  $X_{m+1}$ . À direita, ilustramos o limite  $\frac{X_{m+1}}{X_{m+1}^R} \rightarrow 0$  em que se estabelece a réplica do sistema estudado interagindo com reservatórios  $R(P_i)$ .

Desejamos, portanto, estudar o sinal da forma quadrática  $\delta^2 s$ , a qual deve ser negativamente definida para estados de equilíbrio estáveis, dada explicitamente por

$$\delta^2 \psi(\mathbf{x}_0; \mathbf{x}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i \partial x_j}(\mathbf{x}_0) \delta x_i \delta x_j. \quad (2.63)$$

Como o mesmo raciocínio aplica-se à representação de energia (a estabilidade local demanda, por sua vez, positividade de sua segunda variação) desenvolveremos nossa discussão segundo tal notação, mantendo-se em mente a independência dos resultados com a representação empregada <sup>9</sup>. Denotemos então por  $\phi = \phi(x_1, \dots, x_m)$  a função cuja segunda variação

$$\delta^2 \phi(\mathbf{x}_0; \mathbf{x}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \phi_{ij} \delta x_i \delta x_j, \quad (2.64)$$

queremos submeter à análise de sinal. Trata-se de um polinômio de grau 2 em  $m$  variáveis cujos coeficientes  $\phi_{ij}$

$$\phi_{ij} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j}(\mathbf{x}_0) \quad (2.65)$$

<sup>9</sup>transitaremos entre as representações, pois estas oferecem visões distintas. Aplicaremos tal flexibilidade para contextualizar o processo de diagonalização dentro da mecânica estatística.

são elementos da matriz hessiana de  $\phi$  avaliados no estado de equilíbrio  $\mathbf{x}_0$ . Em notação matricial, expressamo-la por

$$\delta^2\phi = \frac{1}{2} \delta\mathbf{x}^T Q \delta\mathbf{x} , \quad (2.66)$$

onde  $Q = Q(\mathbf{x}_0)$  é a matriz hessiana de  $\phi$  no ponto  $\mathbf{x}_0$ :

$$Q = \begin{bmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \dots & \phi_{1m} \\ \phi_{21} & \phi_{22} & \dots & \phi_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{m1} & \phi_{m2} & \dots & \phi_{mm} \end{bmatrix} . \quad (2.67)$$

Nesse contexto, testar a estabilidade do sistema localmente requer o estudo de sinal de tal forma bilinear [44]; para isso, é conveniente que a simplifiquemos representando-a, se possível, em uma forma diagonal. De fato, toda forma quadrática simétrica real ou complexa pode ser expressa em uma representação diagonal mediante uma transformação linear de coordenadas [45]. Precisamente, é possível conceber uma mudança de base  $L : \delta\mathbf{x} \mapsto \delta\mathbf{y}$  apropriada

$$\delta\mathbf{y} = L \delta\mathbf{x} , \quad (2.68)$$

tal que a forma quadrática seja diagonal

$$\delta^2\phi = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \lambda_i \delta y_i^2 . \quad (2.69)$$

Por uma visualização mais imediata, adotamos uma representação alternativa

$$\delta^2\phi = \frac{1}{2} \delta\mathbf{y}^T \Lambda \delta\mathbf{y} , \quad (2.70)$$

com  $\Lambda$  a matriz diagonal

$$\Lambda = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_m \end{bmatrix}. \quad (2.71)$$

Portanto, esta última e a Hessiana são transformações equivalentes  $\Lambda \sim Q$ ; estão vinculadas por uma transformação de conjugação do tipo

$$Q = L^T \Lambda L. \quad (2.72)$$

Com isso, a análise recai simplesmente sobre os sinais dos coeficientes  $\{\lambda_i\}$ . Em geral, a transformação de coordenadas referida não é única [46, 47]. Contudo, o número de termos positivos, negativos e nulos dentre os coeficientes supracitados é sempre o mesmo. Tal enunciado é resultado da conhecida Lei da Inércia de Sylvester [48, 49]; o nome alude, coerentemente, a uma propriedade inerente à forma quadrática a qual resiste às mencionadas mudanças de base. Em um âmbito geométrico, a dimensão dos subespaços maximais em que as restrições da forma quadrática são positiva ou negativamente definidas permanecem invariantes nessas condições. Tal resultado é de crucial importância, uma vez que estabelece as propriedades de sinal como de caráter intrínseco à forma bilinear; ou seja, um ponto elíptico, hiperbólico ou parabólico (ponto de sela) continua o sendo após a transformação linear das coordenadas.

Retomamos a questão da não unicidade associada a transformação de  $Q$ , pois, como de praxe, devemos buscar aquela carregada de significado físico (a despeito das propriedades intrínsecas observadas). Por exemplo, podemos optar por diagonalizar a Hessiana através de uma transformação ortogonal. De fato, um dos grandes resultados da álgebra linear, o teorema espectral [50], atesta que toda matriz simétrica é diagonalizável por uma transformação ortogonal, a qual preserva a métrica euclidiana; entretanto, como veremos a seguir, tal procedimento não encontra o respaldo de uma interpretação física [51] em nossa discussão na variedade definida pela equação

fundamental (espaço de Gibbs  $\mathfrak{M}$ ). Por outro lado, encontra utilidade no contexto de vibrações e de estabilidade de estruturas no campo da Engenharia, uma vez que o espaço físico de interesse é munido naturalmente de uma métrica euclidiana [52, 53]. Além disso, há não unicidade na ordem; isso não oferece empecilhos visto que os conjuntos de soluções são equivalentes entre si. Alternativamente, procedemos simplesmente completando quadrados (não à toa chamado de método de Lagrange), uma vez que se evidencia a conexão com a estrutura termodinâmica e mecânica estatística através de flutuações macroscópicas de quantidades extensivas.

Supomos, inicialmente, que a forma quadrática seja não-degenerada, com  $\det(Q) \neq 0$ . Coletamos então os termos relativos à variável  $x_1$  em

$$\delta^2\phi = \frac{1}{2} \left\{ \phi_{11} \delta x_1^2 + 2 \sum_{j=2}^m \phi_{1j} \delta x_1 \delta x_j + \sum_{i,j=2}^m \phi_{ij} \delta x_i \delta x_j \right\}. \quad (2.73)$$

Para  $\phi_{11} \neq 0$ , podemos isolá-lo em tais termos

$$\begin{aligned} \delta^2\phi &= \frac{1}{2} \left\{ \phi_{11} \left[ \delta x_1^2 + 2 \left( \sum_{j=2}^m \frac{\phi_{1j}}{\phi_{11}} \delta x_j \right) \delta x_1 \right] + \sum_{i,j=2}^m \phi_{ij} \delta x_i \delta x_j \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \phi_{11} \left[ \delta x_1^2 + 2 \left( \sum_{j=2}^m \frac{\phi_{1j}}{\phi_{11}} \delta x_j \right) \delta x_1 + \sum_{i,j=2}^m \frac{\phi_{1i} \phi_{1j}}{\phi_{11}^2} \delta x_i \delta x_j - \sum_{i,j=2}^m \frac{\phi_{1i} \phi_{1j}}{\phi_{11}^2} \delta x_i \delta x_j \right] \right. \\ &\quad \left. + \sum_{i,j=2}^m \phi_{ij} \delta x_i \delta x_j \right\} \end{aligned} \quad (2.74)$$

e, em seguida, completar o quadrado que se evidencia

$$\delta^2\phi = \frac{1}{2} \left\{ \phi_{11} \left( \delta x_1 + \sum_{j=2}^m \frac{\phi_{1j}}{\phi_{11}} \delta x_j \right)^2 + \sum_{i,j=2}^m \left( \phi_{ij} - \frac{\phi_{1i} \phi_{1j}}{\phi_{11}} \right) \delta x_i \delta x_j \right\}. \quad (2.75)$$

Naturalmente, sobressaem-se novos parâmetros devido ao procedimento; definimo-los por

$$\delta y_1 = \delta x_1 + \sum_{j=2}^m \frac{\phi_{1j}}{\phi_{11}} \delta x_j \quad (2.76)$$

bem como

$$\phi_{ij}^{(1)} = \phi_{ij} - \frac{\phi_{1i} \phi_{1j}}{\phi_{11}} \quad (2.77)$$

para  $i, j = 2, \dots, m$ . Podemos, portanto, reescrever a forma quadrática

$$\delta^2 \phi = \frac{1}{2} \left\{ \phi_{11} \delta y_1^2 + \sum_{i,j=2}^m \phi_{ij}^{(1)} \delta x_i \delta x_j \right\} \quad (2.78)$$

$$= \frac{1}{2} \phi_{11} \delta y_1^2 + \delta^2 \phi^{(1)}, \quad (2.79)$$

onde

$$\delta^2 \phi^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=2}^m \phi_{ij}^{(1)} \delta x_i \delta x_j. \quad (2.80)$$

Logo, o primeiro coeficiente da representação diagonal é simplesmente

$$\lambda_1 = \phi_{11} > 0. \quad (2.81)$$

Estamos no estágio de avaliar tais coeficientes obtidos, cuja notação já se insinua bastante sugestiva de maneira a encaixá-los à estrutura lógica da teoria macroscópica da matéria. Como demonstrado no Apêndice A (rico em importantes aspectos, mas realocado ao final visando racionar o tédio do leitor), é fácil verificar que os coeficientes  $\phi_{ij}^{(1)}$  são derivadas segundas da transformada de Legendre de  $\phi$  expressas em termos de sua dependência em  $x_1$ , com

$$\phi_{ij}^{(1)} = \frac{\partial^2 \phi^{(1)}}{\partial x_i \partial x_j} \quad (2.82)$$

onde a derivada é calculada em termos de suas variáveis naturais  $P_1, x_2, \dots, x_m$ .

Ainda, a mudança da coordenada assume o formato

$$\delta y_1 = \delta x_1 - \sum_{j=2}^m \left( \frac{\partial x_1}{\partial x_j} \right)_{P_1} \delta x_j. \quad (2.83)$$

Note que estamos na mesma situação em que começamos o processo de diagonalização, de maneira que é possível conduzi-lo indutivamente. Para  $\phi_{22}^{(1)} \neq 0$ , obtemos

$$\delta y_2 = \delta x_2 - \sum_{j=3}^m \left( \frac{\partial x_2}{\partial x_j} \right)_{P_1, P_2} \delta x_j \quad (2.84)$$

bem como

$$\phi_{ij}^{(2)} = \phi_{ij}^{(1)} - \frac{\phi_{2i}^{(1)} \phi_{2j}^{(1)}}{\phi_{22}^{(1)}}, \quad (2.85)$$

cujo elemento diagonal é

$$\lambda_2 = \phi_{22}^{(1)} > 0. \quad (2.86)$$

A segunda variação simplifica-se a

$$\delta^2 \phi = \frac{1}{2} \phi_{11} \delta y_1^2 + \frac{1}{2} \phi_{22}^{(1)} \delta y_2^2 + \delta^2 \phi^{(2)}, \quad (2.87)$$

com

$$\delta^2 \phi^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=3}^m \phi_{ij}^{(2)} \delta x_i \delta x_j. \quad (2.88)$$

Indutivamente, o processo completo, no caso não singular, resulta<sup>10</sup> em

$$\begin{aligned}
\lambda_1 &= \phi_{11} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_1^2} = \frac{\partial P_1}{\partial x_1} > 0 \\
\lambda_2 &= \phi_{22}^{(1)} = \frac{\partial^2 \phi^{(1)}}{\partial x_2^2} = \left( \frac{\partial P_2}{\partial x_2} \right)_{P_1} > 0 \\
&\vdots \\
\lambda_k &= \phi_{kk}^{(k-1)} = \frac{\partial^2 \phi^{(k-1)}}{\partial x_k^2} = \left( \frac{\partial P_k}{\partial x_k} \right)_{P_1, \dots, P_{k-1}} > 0 \\
&\vdots \\
\lambda_m &= \phi_{mm}^{(m-1)} = \frac{\partial^2 \phi^{(m-1)}}{\partial x_m^2} = \left( \frac{\partial P_m}{\partial x_m} \right)_{P_1, \dots, P_{m-1}} > 0, \tag{2.92}
\end{aligned}$$

cuja mudança de base assume a forma

$$\delta y_k = \delta x_k - \sum_{j=k+1}^m \left( \frac{\partial x_k}{\partial x_j} \right)_{P_1, \dots, P_k} \delta x_j \tag{2.93}$$

para  $k = 1, \dots, m - 1$  e

$$\delta y_m = \delta x_m. \tag{2.94}$$

---

<sup>10</sup> Da positividade da forma quadrática, na representação de energia, extraímos o princípio de Le Chatelier

$$\frac{\partial P_1}{\partial x_1} > 0, \tag{2.89}$$

$$\frac{\partial P_2}{\partial x_2} > \left( \frac{\partial P_2}{\partial x_2} \right)_{P_1} > 0, \tag{2.90}$$

$$\frac{\partial P_k}{\partial x_k} > \left( \frac{\partial P_k}{\partial x_k} \right)_{P_1} > \dots > \left( \frac{\partial P_k}{\partial x_k} \right)_{P_1, \dots, P_{k-2}} > \left( \frac{\partial P_k}{\partial x_k} \right)_{P_1, \dots, P_{k-1}} > 0, \tag{2.91}$$

segundo o qual ao deslocamento promovido  $\delta x_k$  corresponde um gradiente de força generalizada  $\delta P_k$ . Tal resposta é maior se as quantidades extensivas são mantidas fixas e progressivamente menor se seu fluxo é permitido mediante a fixação dos campos. Para um fluido simples, desprende-se que  $c_P > c_V$  e  $k_T > k_S$ . Em linhas gerais, o calor específico representa a quantidade de energia que deve ser fornecida ao sistema para provocar uma determinada variação de temperatura; para tal é necessário menos energia a volume constante já que, se permitirmos sua variação, uma porção dessa é destinada à realização de trabalho mecânico.

Matricialmente a transformação de base expressa-se por

$$L = \begin{bmatrix} 1 & -\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{P_1} & -\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_3}\right)_{P_1} & \cdots & -\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_m}\right)_{P_1} \\ 0 & 1 & -\left(\frac{\partial x_2}{\partial x_3}\right)_{P_1, P_2} & \cdots & -\left(\frac{\partial x_2}{\partial x_m}\right)_{P_1, P_2} \\ 0 & 0 & 1 & \cdots & -\left(\frac{\partial x_3}{\partial x_m}\right)_{P_1, P_2, P_3} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \end{bmatrix}. \quad (2.95)$$

Tais transformações configuram um subgrupo, equiafim restrito, do grupo geral das transformações lineares (afins) inversíveis. Caracteriza-se por preservar volumes mesmo sob a restrição de cada subespaço; ou seja, preserva-se paralelismo e não ortogonalidade como já enfatizamos. A importância do paralelismo já se destacava quando analisávamos a obtenção das transformações de Legendre segundo o método de multiplicadores de Lagrange através de famílias de retas tangentes paralelas representantes das interações com reservatórios. Consequentemente, a estrutura geométrica do espaço de Gibbs associada a tais grupos de transformação parece ser contemplada pela geometria diferencial afim [54], qual conserva, essencialmente, formas de volume.

A diagonalização de fato encontra correspondência física em cada etapa (e por isso o esforço em visualizar a teoria sob um outro ângulo) desde o raciocínio segundo o qual decomposemos o sistema em sua cópia em escala reduzida e outro semelhante a um reservatório, passando por cada coeficiente diagonal e até mesmo na mudança de coordenadas deduzida. Podemos conceber, nesses moldes, uma interpretação precisa conforme descreveremos em sequência. Note que começamos analisando a variável  $x_1$  pela qual iniciamos o completamento de quadrados. Para estabelecermos suas flutuações  $\delta x_1$  observamos sua interação com o reservatório  $R(P_1)$  (precisamente a porção complementar do sistema, como frisamos) mantendo-se as demais quantidades extensivas  $x_2, \dots, x_m$  fixas. O estado de equilíbrio provém justamente da minimização da equação fundamental reformulada ao contato com o reservatório,

$\tilde{\phi}^{(1)}(P_1|x_1) = \phi(x_1) - P_1x_1$ , segundo

$$\phi^{(1)}(P_1) = \min_{x_1} \{ \phi(x_1) - P_1x_1 \} . \quad (2.96)$$

Logo, as variações com respeito ao mínimo  $x_{1,0}$  (cuja avaliação resulta na transformada de Legendre) obedecem a

$$\Delta\tilde{\phi}^{(1)} = \tilde{\phi}^{(1)}(P_1|x_1) - \tilde{\phi}^{(1)}(P_1|x_{1,0}) > 0 , \quad (2.97)$$

conforme (2.21). Nas imediações de tal ponto de equilíbrio essa variação expressa-se por

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\phi}^{(1)} &= \delta\tilde{\phi}^{(1)} + \delta^2\tilde{\phi}^{(1)} + \dots \\ &= \delta^2\phi + \dots , \end{aligned} \quad (2.98)$$

uma vez que  $\delta\tilde{\phi}^{(1)} = 0$  (extremo local) e  $\delta^r\tilde{\phi}^{(1)} = \delta^r\phi$  para  $r \geq 2$ . Mas, considerando que os demais parâmetros extensivos são mantidos constantes, a segunda variação reduz-se a

$$\delta^2\phi = \frac{1}{2} \frac{\partial^2\phi}{\partial x_1^2} \delta x_1^2 . \quad (2.99)$$

O processo de minimização só é possível localmente caso o potencial apresente a curvatura correta assinalada por

$$\lambda_1 = \frac{\partial^2\phi}{\partial x_1^2} = \frac{\partial P_1}{\partial x_1} > 0 \quad (2.100)$$

uma condição genuína de mínimo local. Cumprindo-se a condição é possível, por conseguinte, efetuarmos a transformação de Legendre com respeito a tal variável. Efetuando-a obtemos uma equação de estado, a solução da extremização

$$x_1 = x_1(P_1, x_2, \dots, x_m) , \quad (2.101)$$

cuja variação infinitesimal  $(\delta x_1)_{P_1}$  (de  $x_1$  a  $P_1$  constante) é dada por

$$(\delta x_1)_{P_1} = \left( \frac{\partial x_1}{\partial x_2} \right)_{P_1} \delta x_2 + \left( \frac{\partial x_1}{\partial x_3} \right)_{P_1} \delta x_3 + \cdots + \left( \frac{\partial x_1}{\partial x_m} \right)_{P_1} \delta x_m . \quad (2.102)$$

Portanto, a nova transformação de coordenadas mede o quão discrepantes são variações arbitrárias relativamente àquelas soluções do procedimento variacional:

$$\begin{aligned} \delta y_1 &= \delta x_1 - \underbrace{\sum_{j=2}^m \left( \frac{\partial x_1}{\partial x_j} \right)_{P_1} \delta x_j}_{(\delta x_1)_{P_1}} \\ &= \delta x_1 - (\delta x_1)_{P_1} . \end{aligned} \quad (2.103)$$

Observe, ainda, que a escolha de  $\delta x_1 = (\delta x_1)_{P_1}$  acarreta simplesmente  $\delta y_1 = 0$ . Isto é, uma vez que fazemos a passagem da transformação de Legendre e caminhamos sobre suas soluções, que determinam as equações de estado, eliminamos a necessidade de analisar o fluxo de  $x_1$  (no que concerne ao sinal da forma quadrática). Em decorrência disso, na forma diagonal que vamos construindo

$$\delta^2 \phi = \frac{1}{2} \{ \lambda_1 \delta y_1^2 + \lambda_2 \delta y_2^2 + \cdots + \lambda_m \delta y_m^2 \} \quad (2.104)$$

a possibilidade de se completar a transformação de Legendre relativamente a  $x_1$  é suficiente na avaliação de sua importância à estabilidade; voltamos nossa atenção, então, aos termos restantes:

$$\delta^2 \phi = \frac{1}{2} \{ \lambda_1 \delta y_1^2 + \lambda_2 \delta y_2^2 + \cdots + \lambda_m \delta y_m^2 \} . \quad (2.105)$$

Isso sugere que podemos nos preocupar apenas com a forma quadrática  $\delta^2 \phi^{(1)}$  aplicando o mesmo raciocínio ao fluxo de demais variáveis como teste ao equilíbrio (explica-se a recursividade do processo). Observamos, agora, o fluxo da quantidade  $x_2$  mediada por reservatórios  $R(P_1, P_2)$ , com  $P_1, P_2$  assim como  $x_3, \dots, x_m$  constantes. A reexpressão do princípio extremante à nova situação conduz a minimização de

$\tilde{\phi}^{(2)}(P_2|x_2) = \phi^{(1)}(x_2) - P_2x_2$ , com

$$\phi^{(2)}(P_2) = \min_{x_2} \{ \phi^{(1)}(x_2) - P_2x_2 \} . \quad (2.106)$$

Variações relativas ao mínimo assumem a forma

$$\Delta \tilde{\phi}^{(2)} = \tilde{\phi}^{(2)}(P_2|x_2) - \tilde{\phi}^{(2)}(P_2|x_{2,0}) > 0 \quad (2.107)$$

e indicam possibilidade de se aplicar o princípio variacional localmente desde que a curvatura do potencial  $\tilde{\phi}^{(2)}$ , dada por

$$\delta^2 \tilde{\phi}^{(2)} = \delta^2 \phi^{(1)} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \phi^{(1)}}{\partial x_2^2} \delta x_2^2 \quad (2.108)$$

seja adequada. Ou seja, contanto que

$$\lambda_2 = \frac{\partial^2 \phi^{(1)}}{\partial x_2^2} = \left( \frac{\partial P_2}{\partial x_2} \right)_{P_1} > 0 \quad (2.109)$$

é possível minimizar a função desejada encontrando como solução equações de estado

$$x_2 = x_2(P_1, P_2, x_3, \dots, x_m) . \quad (2.110)$$

A mudança de base, por sua vez, exprime-se por

$$\begin{aligned} \delta y_2 &= \delta x_2 - \underbrace{\sum_{j=3}^m \left( \frac{\partial x_2}{\partial x_j} \right)_{P_1, P_2} \delta x_j}_{(\delta x_2)_{P_1, P_2}} \\ &= \delta x_2 - (\delta x_2)_{P_1, P_2} , \end{aligned} \quad (2.111)$$

evidenciando a distancia às soluções apresentadas. De fato, caminhando-se sobre elas, com  $\delta x_2 = (\delta x_2)_{P_1, P_2}$ , segue que

$$\delta^2 \phi = \frac{1}{2} \{ \lambda_1 \delta y_1^2 + \lambda_2 \delta y_2^2 + \dots + \lambda_m \delta y_m^2 \} \quad (2.112)$$

e podemos repetir indutivamente o procedimento até que o fluxo de todas as variáveis seja considerado. Como o processo físico sugere, ao checarmos as flutuações referentes a  $x_k$  fixamos os campos  $P_1, P_2, \dots, P_k$  (relativos aos fluxos das quantidades já estudadas) pelos reservatórios  $R(P_1, P_2, \dots, P_k)$  e as densidades  $x_{k+1}, \dots, x_m$  restantes. O princípio variacional adaptado à nova condição expressa-se via minimização de  $\tilde{\phi}^{(k)}(P_k|x_k) = \phi^{(k-1)}(x_k) - P_k x_k$ , com

$$\phi^{(k)}(P_k) = \min_{x_k} \{ \phi^{(k-1)}(x_k) - P_k x_k \}. \quad (2.113)$$

Visitando estados virtuais relativos ao mínimo  $x_{k,0}$

$$\Delta \tilde{\phi}^{(k)} = \tilde{\phi}^{(k)}(P_k|x_k) - \tilde{\phi}^{(k)}(P_k|x_{k,0}) > 0, \quad (2.114)$$

representamos sua variação por

$$\Delta \tilde{\phi}^{(k)} = \delta \tilde{\phi}^{(k)} + \delta^2 \tilde{\phi}^{(k)} + \dots \quad (2.115)$$

Examinando tais variações termo a termo, a condição de equilíbrio local acarreta

$$\delta \tilde{\phi}^{(k)} = 0, \quad k = 1, \dots, m. \quad (2.116)$$

Ainda, observe que as variações locais de ordem superiores simplificam-se, seguindo a definição da transformação de Legendre, a

$$\delta^r \tilde{\phi}^{(k)} = \delta^r \phi^{(k-1)}, \quad (2.117)$$

para  $r \geq 2$  e incluindo ambas as conclusões chegamos a

$$\Delta \tilde{\phi}^{(k)} = \delta^2 \phi^{(k-1)} + \dots \quad (2.118)$$

Extraímos, então, uma condição que incide sobre sua segunda variação e que indica possibilidade de se aplicar o princípio variacional localmente desde que a curvatura

do potencial  $\tilde{\phi}^{(k)}$ , dada por

$$\delta^2 \tilde{\phi}^{(k)} = \delta^2 \phi^{(k-1)} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \phi^{(k-1)}}{\partial x_k^2} \delta x_k^2, \quad (2.119)$$

seja apropriada; desprendemos coeficiente diagonal

$$\lambda_k = \frac{\partial^2 \phi^{(k-1)}}{\partial x_k^2} = \left( \frac{\partial P_k}{\partial x_k} \right)_{P_1, \dots, P_{k-1}} > 0 \quad (2.120)$$

para  $k = 1, \dots, m$  conforme preconiza (2.92). Ou seja, contanto que se cumpra obtemos é possível minimizar a função desejada encontrando como solução equações de estado

$$x_k = x_k(P_1, P_2, \dots, P_k, x_{k+1}, \dots, x_m). \quad (2.121)$$

A transformação de coordenadas

$$\begin{aligned} \delta y_k &= \delta x_k - \underbrace{\sum_{j=k+1}^m \left( \frac{\partial x_k}{\partial x_j} \right)_{P_1, P_2, \dots, P_k} \delta x_j}_{(\delta x_k)_{P_1, P_2, \dots, P_k}} \\ &= \delta x_k - (\delta x_k)_{P_1, P_2, \dots, P_k} \end{aligned} \quad (2.122)$$

denota a distância de variações quaisquer relativamente às que se procedem sobre as equações de estado geradas. Caminhando-se sobre elas, com  $\delta x_k = (\delta x_k)_{P_1, P_2, \dots, P_k}$ , vale que

$$\delta^2 \phi = \frac{1}{2} \{ \lambda_1 \delta y_1^2 + \lambda_2 \delta y_2^2 + \dots + \lambda_k \delta y_k^2 + \dots + \lambda_m \delta y_m^2 \}. \quad (2.123)$$

Sumária e grosseiramente, substituímos a análise do sinal da variação relativa à equação fundamental

$$\Delta \tilde{\phi} > 0, \quad (2.124)$$

por sua reformulação adaptada ao fluxo das variáveis  $x_1, \dots, x_k, \dots, x_m$  progressivamente, mediante as interações com os respectivos reservatórios. Voltam-se atenções, em contrapartida, às variações

$$\begin{aligned}
 \Delta \tilde{\phi}^{(1)} &> 0 \\
 \Delta \tilde{\phi}^{(2)} &> 0 \\
 &\vdots \\
 \Delta \tilde{\phi}^{(k)} &> 0 \\
 &\vdots \\
 \Delta \tilde{\phi}^{(m)} &> 0
 \end{aligned} \tag{2.125}$$

de suas transformações de Legendre, a chave para a verificação da estabilidade tanto local quanto globalmente, segundo exploraremos ainda neste capítulo.

Nesse contexto, a transformada de Legendre preserva a ideia de extremização da entropia a transferindo para o sistema não isolado, interagindo com reservatório. Pode ser concebida não só como uma correspondência biunívoca entre uma função e seus planos tangentes (e sua envelope convexa), mas também como um princípio extremante sujeito a vínculos específicos. Eis o ponto crucial: para estudarmos flutuações a partir do equilíbrio (determinado pelo princípio de maximização da entropia ou minimização da energia) é necessário tirar o sistema do isolamento (conferindo um caráter de variável aleatória ao parâmetro de teste) e permitir a o fluxo das quantidades extensivas mediante interação com reservatórios. A análise da resposta do sistema a tal flutuação transfere-se à curvatura do potencial obtido via reformulação do princípio extremante a nova situação descrita, noção englobada pela respectiva transformada de Legendre. O procedimento se desenrola até que verifiquemos os fluxos de cada quantidade extensiva. Unificamos, pois a noção de teste à estabilidade mediada por reservatórios, cuja repercussão teórica se faz via transformações de Legendre e suas curvaturas. Intuitivamente, para avaliarmos a curvatura de uma superfície selecionamos caminhos específicos e simplesmente andamos sobre eles como insinuamos em nossa analogia mecânica no espaço real; na variedade de Gibbs, especificamente, de-

vemos percorrer o caminho determinado pelas equações de estado, soluções geradas pelo procedimento variacional através de transformações de Legendre.

Como mencionamos, as mesmas conclusões se estendem ao caso da representação de entropia; nela, a estabilidade local requer que seus elementos diagonais

$$\begin{aligned}
\rho_1 &= \psi_{11} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} = \frac{\partial H_1}{\partial x_1} < 0 \\
\rho_2 &= \psi_{22}^{(1)} = \frac{\partial^2 \psi^{(1)}}{\partial x_2^2} = \left( \frac{\partial H_2}{\partial x_2} \right)_{H_1} < 0 \\
&\vdots \\
\rho_k &= \psi_{kk}^{(k-1)} = \frac{\partial^2 \psi^{(k-1)}}{\partial x_k^2} = \left( \frac{\partial H_k}{\partial x_k} \right)_{H_1, \dots, H_{k-1}} < 0 \\
&\vdots \\
\rho_m &= \psi_{mm}^{(m-1)} = \frac{\partial^2 \psi^{(m-1)}}{\partial x_m^2} = \left( \frac{\partial H_m}{\partial x_m} \right)_{H_1, \dots, H_{m-1}} < 0 \tag{2.126}
\end{aligned}$$

sejam negativos (máximos locais). Voltaremos à essa descrição ao contexto da mecânica estatística. Partamos, em seguida, ao caso degenerado para o qual temos  $\det(Q) = 0$  e que é precursor de criticalidade. A forma bilinear  $Q$  não é inversível localmente e herda tal caráter da noção de não inversibilidade trazida pela multiplicidade de soluções que ao longo da coexistência coalescem em um estado crítico.

## Estados Críticos

Segundo uma perspectiva intuitiva, os estados críticos constituem a fronteira entre a estabilidade e a instabilidade intrínseca, uma vez que são precursores de possíveis bifurcações de algum potencial termodinâmico (surgimento de mais de um possível extremo, assinalando a ocorrência de transições de fase). É plausível defini-los pelo caráter semi definido (positiva ou negativamente) da forma quadrática exaustivamente analisada. Para que isso aconteça basta que um de seus elementos diagonais, digamos  $\lambda_r$ , seja nulo no estado de equilíbrio estudado e, portanto, tenha-se  $\det(Q) = 0$ . Como há uma dependência na ordem das variáveis escolhidas, tomamos  $r$  de maneira que este seja o menor possível. Distinguimos duas possibilidades:  $r = m$  e  $r < m$ . No

caso de  $r = m$ , com

$$\lambda_m = \phi_{mm}^{(m-1)} = 0, \quad (2.127)$$

o procedimento de diagonalização pode ser concluído sem problemas. Trata-se, de fato, do caso mais usual. Já que a variação de ordem quadrática é nula, a positividade local da variação é garantida se

$$\frac{\partial^3 \phi^{(m-1)}}{\partial x_m^3} = 0 \quad (2.128)$$

assim como

$$\frac{\partial^4 \phi^{(m-1)}}{\partial x_m^4} > 0. \quad (2.129)$$

No outro caso (responsável pela azeotropia crítica em sistemas binários), o processo de diagonalização é interrompido quando chegamos à variável  $x_r$

$$\delta^2 \phi = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{r-1} \lambda_i \delta y_i^2 + \delta^2 \phi^{(r-1)}, \quad (2.130)$$

de sorte que

$$\begin{aligned} \delta^2 \phi^{(r-1)} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=r}^m \phi_{ij}^{(r-1)} \delta x_i \delta x_j \\ &= \frac{1}{2} \phi_{rr}^{(r-1)} \delta x_r^2 + \sum_{j=r+1}^m \phi_{rj}^{(r-1)} \delta x_r \delta x_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j=r+1}^m \phi_{ij}^{(r-1)} \delta x_i \delta x_j. \end{aligned}$$

Mas note que se

$$\lambda_r = \phi_{rr}^{(r-1)} = 0, \quad (2.131)$$

a forma quadrática será semi definida contanto que

$$\phi_{rj}^{(r-1)} = 0, \quad (2.132)$$

para  $j = r + 1, \dots, m$ . Justamente, arbitrando-se deslocamentos

$$\delta y_i = 0 \quad (2.133)$$

para  $1 \leq i \leq r - 1$ , bem como

$$\delta x_j = 0 \quad (2.134)$$

para  $r + 1 \leq j \leq m$ , à exceção de

$$\delta x_r \neq 0 \quad \text{e} \quad \delta x_k \neq 0 \quad (2.135)$$

vemos que a forma quadrática

$$\delta^2 \phi = \phi_{rk}^{(r-1)} \delta x_r \delta x_k + \frac{1}{2} \phi_{kk}^{(r-1)} \delta x_k^2 \quad (2.136)$$

pode assumir valores positivos e negativos conforme aqueles arbitrados a  $\delta x_r$  e  $\delta x_k$ . Desenvolve-se o processo de diagonalização mantendo-se a coordenada  $x_r$  fixa, sem submetê-la à transformação de Legendre. Existe portanto um desacoplamento entre os conjuntos de variáveis  $\{x_1, \dots, x_{r-1}\}$  e  $\{x_{r+1}, \dots, x_m\}$ . Reunindo-se as conclusões prévias, em geral o ponto crítico [55–57] é caracterizado por

$$\lambda_r = \frac{\partial^3 \phi^{(r-1)}}{\partial x_r^2} = 0, \quad \lambda_j > 0 \quad (j \neq r) \quad (2.137)$$

$$\frac{\partial^3 \phi^{(r-1)}}{\partial x_r^3} = 0, \quad \frac{\partial^4 \phi^{(r-1)}}{\partial x_r^4} > 0 \quad (2.138)$$

$$\frac{\partial^2 \phi^{(r-1)}}{\partial x_j \partial x_r} = 0, \quad (j = r + 1, \dots, m). \quad (2.139)$$

Descrevemos, a seguir, um exemplo usual, de aparição recorrente. Dentro das limitações e simplificações da teoria termodinâmica, um sistema fluido de um componente pode ser descrito por uma equação fundamental  $U = U(S, V, N)$  que envolve a energia interna como função da entropia volume e número de partículas. Definindo-se

as densidades

$$u = \frac{U}{N}, \quad s = \frac{S}{N} \quad \text{e} \quad v = \frac{V}{N}, \quad (2.140)$$

a diagonalização da forma quadrática representada por

$$Q = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} & \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} \\ \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial s} & \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \end{bmatrix} \quad (2.141)$$

fornece as conhecidas condições

$$\lambda_1 = \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} = \frac{T}{c_v} > 0 \quad (2.142)$$

$$\lambda_2 = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T = \frac{1}{v k_T} > 0 \quad (2.143)$$

para a positividade do calor específico e compressibilidade isotérmica.

Até então, abordamos a estabilidade em escala local, onde os deslocamentos virtuais relativos ao equilíbrio eram infinitesimais; de forma complementar, resta considerarmos as implicações de variações finitas a partir dos estado de equilíbrio. Conforme descreveremos, os mesmos pensamentos aplicados a análise local alicerçados em interações com reservatórios podem ser estendidos ao âmbito global. Conduz-se a uma reformulação e um entendimento mais profundo acerca da conhecida construção de Maxwell.

## Estabilidade Global

Estendemos nossa análise ao âmbito global, incluindo a relação entre o surgimento dos diferentes estados de mínimos locais previamente discutidos. A ideia é condicionar a analogia anterior ao contexto dos potenciais termodinâmicos e suas formulações alternativas. Localmente salientamos as possíveis condições

$$\delta^2 \tilde{\Phi}^{(k)} > 0 \quad (2.144)$$

$$\delta^2 \tilde{\Phi}^{(k)} = 0 \quad (2.145)$$

$$\delta^2 \tilde{\Phi}^{(k)} < 0 \quad (2.146)$$

e globalmente ressaltamos

$$\Delta \tilde{\Phi}^{(k)} \geq 0 . \quad (2.147)$$

para  $k = 1, \dots, m$ . Nesse âmbito, o equilíbrio é dito estável caso verifiquem-se as condições (2.144) e (2.147) para todo deslocamento relativo à posição de equilíbrio; no caso crítico, satisfaz-se a (2.145). O cumprimento local de (2.144), violando-se (2.147) para algum deslocamento, implica o dito equilíbrio metaestável. Observando-se (2.146) para algum deslocamento local então o equilíbrio é dito instável.

Ilustremos tais ideias estudando as flutuações de uma quantidade  $X$ , partindo-se da relação fundamental  $\Phi = \Phi(X)$ , mediante transformações de Legendre via interação com reservatórios  $R(P)$  correspondentes. Sua obtenção através do método dos multiplicadores de Lagrange é sumarizada nas Figuras 2-7 e 2-8; tomamos, para tal, três valores do campo conjugado  $P_\alpha > P_\beta > P_\gamma$ . De fato, o caso  $P = P_\alpha$  assinala o surgimento de uma nova solução local  $X_0^*$  à extremização, a qual acompanha o mínimo global  $X_0$ . A área destacada corresponde à barreira energética [58] que separa tais estados de equilíbrio. Precisamente, isso é facilmente verificável porque as regiões demarcadas são avaliadas segundo

$$\begin{aligned} \int_{X_0}^{X_0^*} \left( P - \frac{\partial \Phi}{\partial X} \right) dX &= P(X_0 - X_0^*) - [\Phi(X_0) - \Phi(X_0^*)] \\ &= [\Phi(X_0^*) - P X_0^*] - [\Phi(X_0) - P X_0] \\ &= \Delta \tilde{\Phi}^{(1)} . \end{aligned} \quad (2.148)$$

Note que para valores de  $P > P_\alpha$  obtemos uma única solução de equilíbrio. Em  $P = P_\beta$ , temos uma nova fase de caráter metaestável, a solução  $X'_0$ . Conforme intuitivamente discorreremos no início do capítulo, a energia livre disponível à passagem deste estado ao máximo local não é suficiente para se realizar o mesmo processo partindo-se do mínimo global, uma vez que  $\Delta \tilde{\Phi}''^{(1)} > \Delta \tilde{\Phi}'^{(1)}$ . Para  $P = P_\gamma$ , justa-

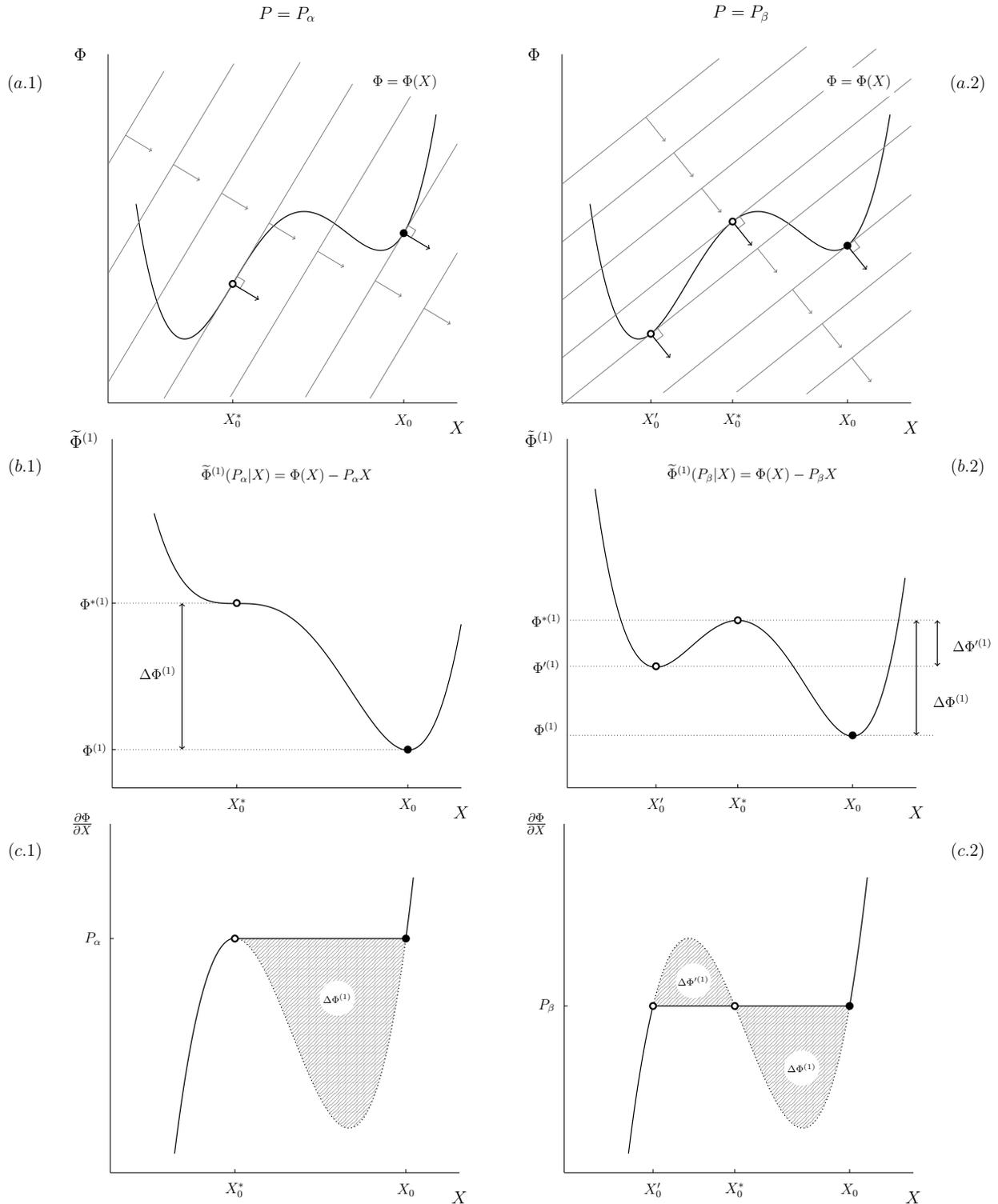


Figura 2-7: As imagens (a.1) e (a.2) sinalizam a família de retas tangentes de inclinações  $P_\alpha$  e  $P_\beta$  cujos interceptos  $\{\tilde{\Phi}^{(1)}\}$  devem ser minimizados restritos à equação fundamental. Em (b.1) e (b.2) temos o potencial a ser explicitamente extremizado. Destacamos neles as barreiras de energia livre. As ilustrações (c.1) e (c.2) exibem a derivada do potencial em função da quantidade  $X$ . Salientamos o valor de campo escolhido e as áreas entre tais valores fixados e a curva. Os pontos destacados nos diagramas correspondem a extremos locais enquanto ao mínimo global.

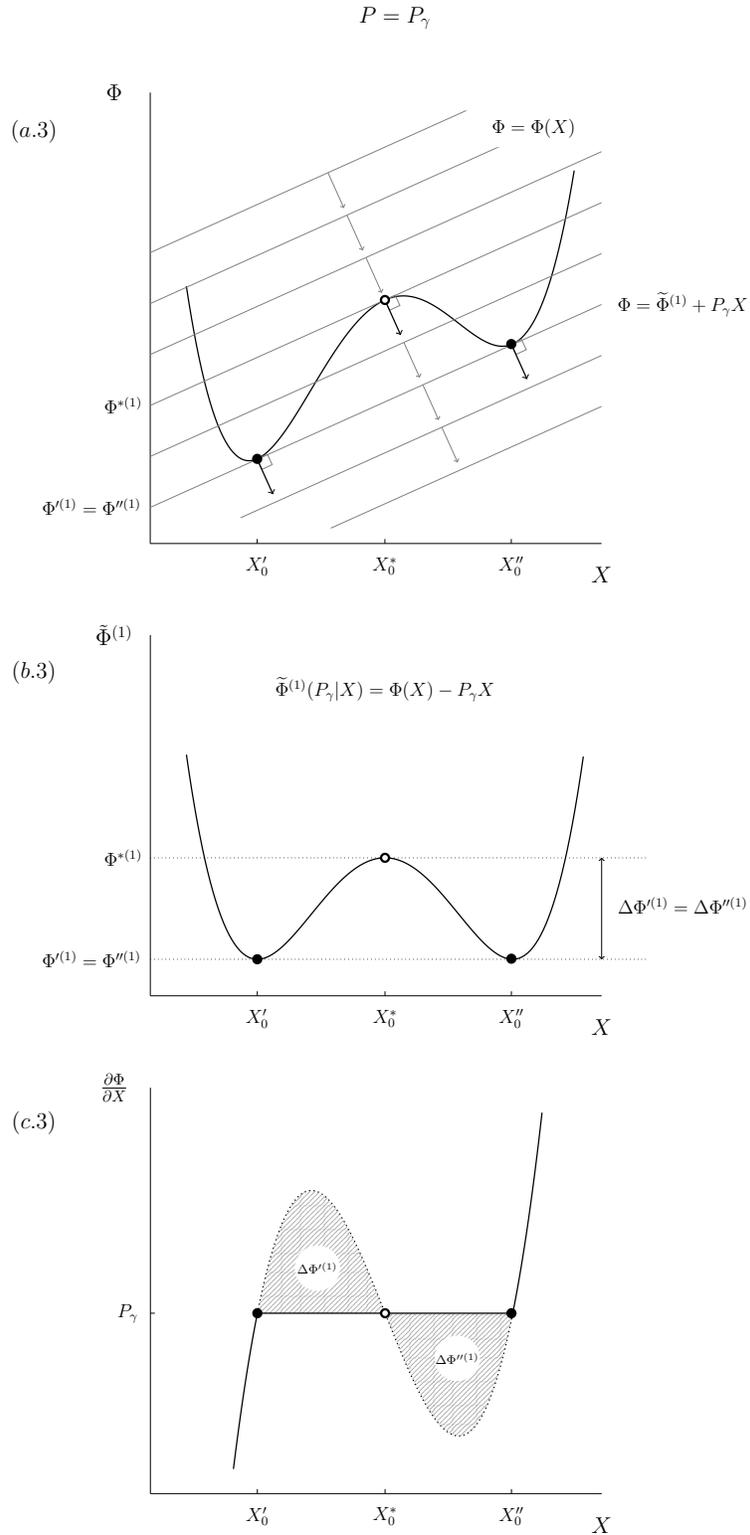


Figura 2-8: O mesmo procedimento o reservatório de  $P = P_\gamma$ . Destacam-se dois mínimos globais, duas soluções ao problema variacional que assinalam a coexistência de fases. As referidas áreas reduzem-se, pois, à construção de Maxwell.

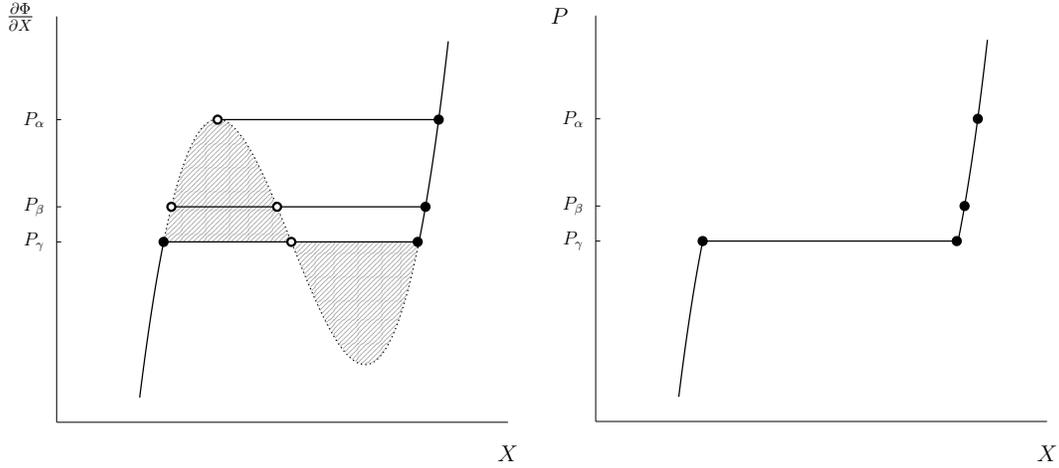


Figura 2-9: Na parte (a), resumimos as soluções obtidas na Figura 2-7 e 2-8 através da representação da derivada  $\frac{\partial\Phi}{\partial X}$  em função de  $X$ . Em (b), destacamos apenas as soluções de mínimo global; a curva obtida representa a real equação de estado  $X = X(P)$ .

mente quando obtemos duas soluções globais,  $X'_0$  e  $X''_0$ , tais valores se igualam, com  $\Delta\tilde{\Phi}''^{(1)} = \Delta\tilde{\Phi}'^{(1)}$ . Isso assinala que não há distinção de custo energético adicional para se passar de uma fase a outra; equivale pois à conhecida construção de Maxwell.

De fato, a construção de Maxwell trata-se de um artifício, o qual transporta para a equação de estado uma ideia mais fundamental: de que os estados de equilíbrio devem ser encontrados mediante a extremização de algum potencial termodinâmico. Este procedimento variacional, por sua vez, é o que determina as equações de estado, e não simplesmente a atribuição

$$P \rightarrow \frac{\partial\Phi}{\partial X}, \quad (2.149)$$

a qual, na realidade, gera uma equação de estado incorreta devendo ser corrigida conforme discutido<sup>11</sup>. Do procedimento completo de extremização desprende-se a equação de estado para os demais parâmetros fixos. Justamente, conforme sinalizamos na Figura 2-9, a minimização do potencial

$$\Phi^{(1)} = \min_X \{\Phi(X) - PX\} \quad (2.150)$$

<sup>11</sup>O próprio argumento acerca da igualdade requer tal interpretação para ser entendido corretamente, uma vez que se promove uma integração ao longo de estados de não equilíbrio termodinâmico.

fornece diretamente as soluções corretas para  $X_0 = X_0(P)$ , com  $\Phi^{(1)}(P) = \tilde{\Phi}^{(1)}(P|X_0)$ . Fundamentalmente, essa visão da transformação de Legendre como gerador de extremos<sup>12</sup> provê uma visão completa tanto do aspecto local como globalmente; resta conectá-la à mecânica estatística, o que ocorre de forma bastante natural.

## 2.4 Conexão com a Mecânica Estatística

A ideia é transportar a noção transformação de Legendre como uma reformulação do princípio extremante ao nível microscópico através da transformação da função de partição [61]. Conforme frisado anteriormente, ao permitirmos a interação do sistema com um reservatório de um parâmetro extensivo, estabelece-se a ocorrência de flutuações. Note, portanto, que lhe conferimos o status de variável aleatória. Dessa forma, se partirmos do ensemble microcanônico  $\Omega = \Omega(X_1, \dots, X_m)$ , caracterizado pelo isolamento total do sistema, o contato com um reservatório de  $X_1$  (determinado pelo campo  $H_1$ ) possibilitará ao sistema acessar novos microestados condizentes com vínculos estabelecidos. A contagem de todas as configurações embute-se na nova função de partição  $\Omega^{(1)} = \Omega^{(1)}(H_1, X_2, \dots, X_m)$ ; condizente com o procedimento descrito, esta desempenha o papel de uma função geradora de momentos

$$\Omega^{(1)}(H_1) = \int dX_1 \Omega(X_1) \exp[-H_1 X_1]. \quad (2.151)$$

Justamente, a transformada de Laplace decompõe uma distribuição em seus momentos [62–64]. Seu logaritmo é, por sua vez, uma função geradora de cumulantes,

$$\Psi^{(1)} = \log \Omega^{(1)}, \quad (2.152)$$

da qual desprendemos quantidades como a média e variância referentes à variável aleatória. Realmente, observe que suas derivadas tornam-se valores esperados

$$\langle X_1 \rangle = -\frac{\partial \log \Omega^{(1)}}{\partial H_1}, \quad (2.153)$$

---

<sup>12</sup>Conecta-se natural e intimamente à teoria de Landau para transições de fase [59, 60].

bem como

$$Var(X_1) = \langle (\delta X_1)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \log \Omega^{(1)}}{\partial H_1^2} = -\frac{\partial X_1}{\partial H_1} = -\frac{1}{\frac{\partial H_1}{\partial X_1}} = -\frac{1}{\rho_1}, \quad (2.154)$$

e sucessivamente por os cumulantes de mais alta ordem. Esta função geradora de cumulantes assume, no limite termodinâmico adequadamente estabelecido, a forma do seu correspondente potencial termodinâmico. Ou seja, há uma razão em definirmos as quantidades tal qual são comumente apresentadas. Em geral, conduzimos o mesmo raciocínio a transformações sucessivas das funções de partição em diferentes ensembles com

$$\Omega^{(k-1)} = \Omega^{(k-1)}(H_1, \dots, H_{k-1}, X_k, \dots, X_{m+1}) \quad (2.155)$$

e sua transformação de Laplace

$$\Omega^{(k)}(H_k) = \int \Omega^{(k-1)}(X_k) \exp[-H_k X_k] , dX_k . \quad (2.156)$$

No limite termodinâmico, podemos identificar a média pela derivada primeira do potencial

$$\langle X_k \rangle = -\frac{\partial \Psi^{(k)}}{\partial H_k}, \quad (2.157)$$

e sua variância por meio de sua segunda derivada

$$Var(X_k) = \langle (\delta X_k)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \Psi^{(k)}}{\partial H_k^2} = -\frac{\partial X_k}{\partial H_k} = -\frac{1}{\frac{\partial H_k}{\partial X_k}} = -\frac{1}{\rho_k}. \quad (2.158)$$

A estabilidade deduzida pelo processo de diagonalização repercute, pois, na esperada positividade da variância; quando a criticalidade se manifesta, as flutuações são significativos e não desaparecem com o limite termodinâmico, com  $\rho_k \rightarrow 0 \implies \langle (\delta X_k)^2 \rangle \rightarrow \infty$ .

Precisamente, observe que tal relação com a termodinâmica é efetivamente esta-

belecida ao substituírmos a soma

$$\Omega^{(k)}(H_k) = \int dX_k \exp [\Psi^{(k-1)}(X_k) - H_k X_k] \quad (2.159)$$

pelo seu termo máximo já que sua contribuição é dominante no limite termodinâmico, conforme preconizado pelo método de Laplace [65]:

$$\psi^{(k)} = \max_{x_k} \left\{ \tilde{\psi}^{(k)}(H_k|x_k) \right\} , \quad (2.160)$$

onde

$$\tilde{\psi}^{(k)}(H_k|x_k) = \psi^{(k-1)}(x_k) - H_k x_k . \quad (2.161)$$

Sua expansão em série de Taylor (tal qual às seções anteriores) em torno do máximo  $x_{k,0} \equiv x_0$  (o estado de equilíbrio termodinâmico) desenrola-se em

$$\tilde{\psi}^{(k)}(H_k|x_k) = \tilde{\psi}^{(k)} \Big|_{x_0} + \frac{\partial \tilde{\psi}^{(k)}}{\partial x_k} \Big|_{x_0} \delta x_k + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \tilde{\psi}^{(k)}}{\partial x_k^2} \Big|_{x_0} \delta x_k^2 + \dots \quad (2.162)$$

Por ser extremo, sua primeira variação local é nula

$$\frac{\partial \tilde{\psi}^{(k)}}{\partial x_k} \Big|_{x_0} = 0 . \quad (2.163)$$

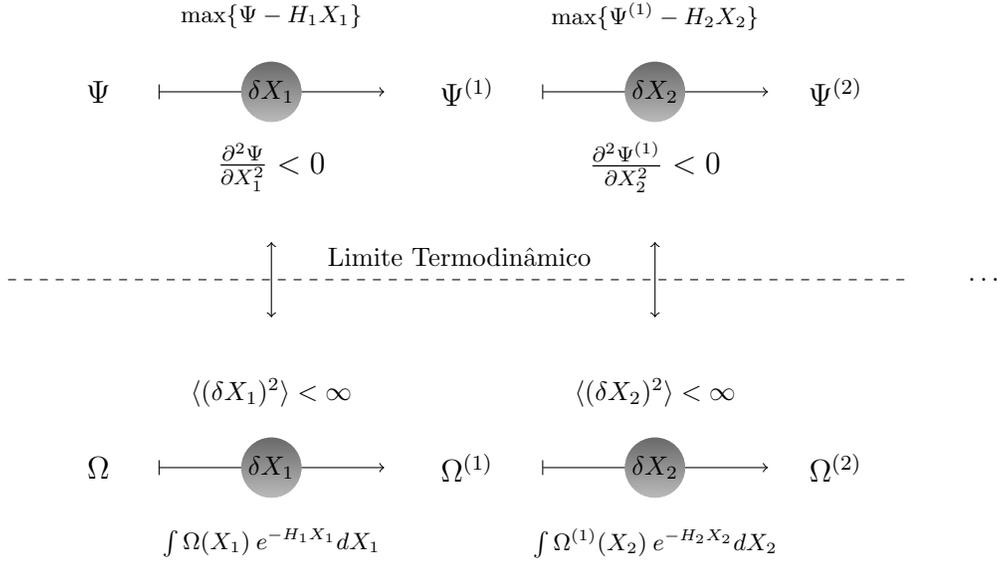
Mas veja que das definições prévias deduzimos

$$\tilde{\psi}^{(k)} \Big|_{x_0} = \psi^{(k)} \quad \text{e} \quad \frac{\partial^s \tilde{\psi}^{(k)}}{\partial x_k^s} = \frac{\partial^s \psi^{(k-1)}}{\partial x_k^s} , \quad s \geq 2 , \quad (2.164)$$

de forma que

$$\tilde{\psi}^{(k)}(H_k|x_k) = \psi^{(k)} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi^{(k-1)}}{\partial x_k^2} \Big|_{x_0} \delta x_k^2 + \dots \quad (2.165)$$

Transformada de Legendre



Transformada de Laplace

Figura 2-10: Representação esquemática do papel das flutuações em termodinâmica e mecânica estatística.

Logo, a condição de máximo

$$\left. \frac{\partial^2 \psi^{(k-1)}}{\partial x_k^2} \right|_{x_0} < 0 \quad (2.166)$$

conduz a uma densidade de probabilidade [66]

$$w^{(k)}(H_k | x_k) = \frac{\Omega^{(k-1)}(x_k) \exp[-H_k x_k]}{\Omega^{(k)}(H_k)} \quad (2.167)$$

$$= \frac{\exp[\psi^{(k-1)}(x_k) - H_k x_k]}{\Omega^{(k)}(H_k)} \quad (2.168)$$

que assume a forma de distribuição Gaussiana [67–69]

$$w^{(k)}(H_k | x_k) \approx \sqrt{\frac{\rho_k}{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2} \rho_k \delta x_k^2\right]. \quad (2.169)$$

Percebe-se que as noções de estabilidade encontram-se entranhadas à estrutura termodinâmica, conectadas à construção dos fundamentos (ainda que rudimentares)

da mecânica estatística de equilíbrio e sua analiticidade [70–72]. A Figura 2-10 sumariza ambas as perspectivas esquematicamente. A análise da criticalidade dissecas tais teorias ao seus limites; essas de fato não capturam sua essência, trazida apenas com o desenvolvimento da hipótese de escala [73–75] e a teoria de grupos de renormalização [76].



# Capítulo 3

## A Estabilidade em Misturas Binárias

Aplicamos nossa discussão prévia acerca da estabilidade local e global ao estudo de misturas binárias [77, 78]. Ressaltamos alguns aspectos relevantes da coexistência de fases, a qual se desenrola em uma superfície (cuja dimensionalidade depende do número de fases em equilíbrio) em um espaço tridimensional (em geral, envolvendo a temperatura  $T$ , pressão  $P$  e composição  $x$ ). Como queremos não só entender a solubilidade avaliada sobre tal variedade mas também sua dependência com a temperatura destacamos secções de tal superfície através de diagramas à pressão constante.

### 3.1 A Estabilidade Local

No caso de um sistema binário, parametrizamos macroscopicamente a mistura por sua energia interna  $U = U(S, V, N_1, N_2)$  em função da entropia, do volume e do número de partículas de cada espécie. Valendo-se de sua homogeneidade definimos as densidade conforme anteriormente bem como a composição por

$$x = \frac{N_2}{N}, \quad \text{com } N = N_1 + N_2. \quad (3.1)$$

de forma que  $u = u(s, v, x)$ . As sucessivas transformações de Legendre da energia interna fornecem as energias livres de Helmholtz  $f$  e Gibbs  $g$

$$f(T, v, x) = \min_v \{u(s, v, x) - Ts\}, \quad (3.2)$$

$$g(T, P, x) = \min_v \{f(T, v, x) + Pv\} \quad (3.3)$$

e o potencial  $\phi$

$$\phi(T, P, \Theta) = \min_x \{g(T, P, x) - \Theta x\} \quad (3.4)$$

onde  $\Theta = \mu_2 - \mu_1$ , a diferença entre os potenciais químicos, campo conjugado à composição. Por conseguinte, a diagonalização da forma quadrática na representação de energia fornece os elementos diagonais

$$\lambda_1 = \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} > 0 \quad (3.5)$$

$$\lambda_2 = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T > 0 \quad (3.6)$$

$$\lambda_3 = \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (3.7)$$

cuja positividade garante a estabilidade local do sistema. No caso usual, a agora linha crítica (temos mais um grau de liberdade) constitui os estados para os quais

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right)_{T,P} = 0, \quad \left( \frac{\partial^3 g}{\partial x^3} \right)_{T,P} = 0, \quad \left( \frac{\partial^4 g}{\partial x^4} \right)_{T,P} > 0. \quad (3.8)$$

Entretanto, é importante destacar a possibilidade excepcional

$$\left( \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial v} \right)_T = 0, \quad \left( \frac{\partial^3 f}{\partial v^3} \right)_T = 0, \quad (3.9)$$

que configura o referido fenômeno da azeotropia crítica; trata-se, de fato, de um ponto sobre a linha crítica. Sobre este desemboca uma curva pertencente à superfície de

coexistência<sup>1</sup>(em espaço tridimensional de parâmetros intensivos, digamos  $T, P, \Theta$ ) caracterizada por transições de fase que se processam sem mudança na composição. Seria como se a mistura se comportasse como uma substância simples, corroborando a noção de independência referida entre o conjunto de varáveis  $\{s, v\}$  e a composição  $\{x\}$ .

## 3.2 O Equilíbrio de Fases

Como mencionamos, as composições de equilíbrio são fruto da extremização do potencial termodinâmico  $\phi$ . Observe que este pode ser escrito na forma

$$\Phi = U - TS + PV - \Theta N_2 . \quad (3.12)$$

Mas a homogeneidade das equações fundamentais implica

$$U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 . \quad (3.13)$$

Logo, a combinação de (3.12) e (3.13) gera

$$\Phi = \mu_1 N , \quad (3.14)$$

---

<sup>1</sup>cuja dimensionalidade é determinada pela regra de fases de Gibbs [79]. Se temos um sistema termodinâmico parametrizado por  $m+1$  quantidades extensivas e definido por uma relação fundamental homogênea de primeira ordem, a dimensão da variedade de coexistência de  $\sigma$  fases será

$$\dim \Gamma = m + 1 - \sigma . \quad (3.10)$$

Dentro do contexto exposto, trata-se de uma simples consequência da igualdade do potencial extremizado  $\phi^{(m)} = \phi^{(m)}(P_1, P_2, \dots, P_m)$  para cada fase presente. Para um sistema fluido de  $n$  componentes temos que  $m = n + 1$  com

$$\dim \Gamma = n + 2 - \sigma . \quad (3.11)$$

Em especial, para um sistema binário, duas fases coexistem ao longo de uma superfície, três fases ao longo de uma curva e quatro em um ponto.

de sorte que sua forma específica (molar) representa simplesmente o potencial químico relativo à espécie 1

$$\phi = \mu_1 . \quad (3.15)$$

A minimização em (3.4), conforme explicitado no Capítulo 2, nos fornece a dependência da composição com os campos, uma equação de estado do tipo

$$x = x(T, P, \Theta) . \quad (3.16)$$

No caso de uma coexistência de fases teremos mais de uma solução para o procedimento, identificadas por

$$x' = x'(T, P, \Theta) \quad \text{e} \quad x'' = x''(T, P, \Theta) , \quad (3.17)$$

no caso de duas fases coexistentes, digamos. Note que a igualdade <sup>2</sup> do potencial referido em tais estados de equilíbrio

$$\phi'(T, P, \Theta) = \phi''(T, P, \Theta) \quad (3.21)$$

reduz o número de graus de liberdade de (3.17), raciocínio que evoca a relação de Gibbs-Duhem, a qual aplicada à coexistência, gera a regra de fase de Gibbs. Obtemos, como consequência, superfícies de coexistência definidas por

$$x' = x'(T, P) \quad (3.22)$$

---

<sup>2</sup>Assim como a igualdade dos demais parâmetros intensivos [80] em ambas as fases

$$T' = T'' \equiv T , \quad (3.18)$$

$$P' = P'' \equiv P , \quad (3.19)$$

$$\Theta' = \Theta'' \equiv \Theta . \quad (3.20)$$

e

$$x'' = x''(T, P) \quad (3.23)$$

as quais serão exploradas vastamente ao longo da análise de diferentes modelos. Delas obtemos as desejadas informações acerca da dependência da composição com a temperatura, à pressão fixa. Tal parametrização é útil, pois, em última análise, buscamos compreender o comportamento da solubilidade com a temperatura nessas condições. Aprofundando a discussão acerca da superfície de coexistência, avaliemos suas características na imediações de estados críticos os quais apontam miscibilidade completa no diagrama de fases.

### 3.3 A vizinhança de estados críticos

Analisemos a superfície de coexistência nas proximidades da linha crítica [81]. Consideremos a pressão fixa (de sorte que  $\delta P = 0$ ), condição típica em nossas explicações, e que, partindo-se da temperatura e composição críticas  $T^c$  e  $x^c$ , visitemos estados de equilíbrio de composições

$$x' = x^c + \delta x' \quad (3.24)$$

e

$$x'' = x^c + \delta x'' \quad (3.25)$$

coexistentes a uma temperatura

$$T = T^c + \delta T . \quad (3.26)$$

Cumprem-se, ademais, via inversão da solução extremante

$$\Theta'(T, P, x') = \Theta''(T, P, x'') \quad (3.27)$$

assim como a igualdade dessa soluções para cada modificação

$$\phi'(T, P, x') = \phi''(T, P, x'') . \quad (3.28)$$

Nesse ínterim, a variação do campo  $\delta\Theta$  deve ser restrita também à igualdade do potencial termodinâmico extremizado em ambas as fases; garantimos assim que percorremos de fato a superfície de coexistência nas imediações da linha crítica. Traduzimos a ideia explorada através da Figura 3-1.

Dado que  $\phi = \mu_1 = g - \Theta x$  sobre estados de equilíbrio, reescrevemos (3.28) como

$$g' - \Theta' x' = g'' - \Theta'' x'' . \quad (3.29)$$

Usando a igualdade dos campos (3.27), segue que

$$g' - g'' - \Theta(x' - x'') = 0 \quad (3.30)$$

$$\implies g' - g'' - \Theta(\delta x' - \delta x'') = 0 . \quad (3.31)$$

Feitas tais considerações, os vínculos (3.28) e (3.27) são equivalentes, respectivamente, a

$$\Theta'(T, P, x') = \Theta''(T, P, x'') \quad (3.32)$$

assim como

$$g' - g'' - \Theta(\delta x' - \delta x'') = 0 . \quad (3.33)$$

Começemos a explorar tais condições nas vizinhanças do estado crítico considerado. Expandimos, pois, a energia livre de Gibbs  $g = g(T, P, x)$  em uma série de potências em torno da região crítica, à pressão constante, relativamente a cada com-

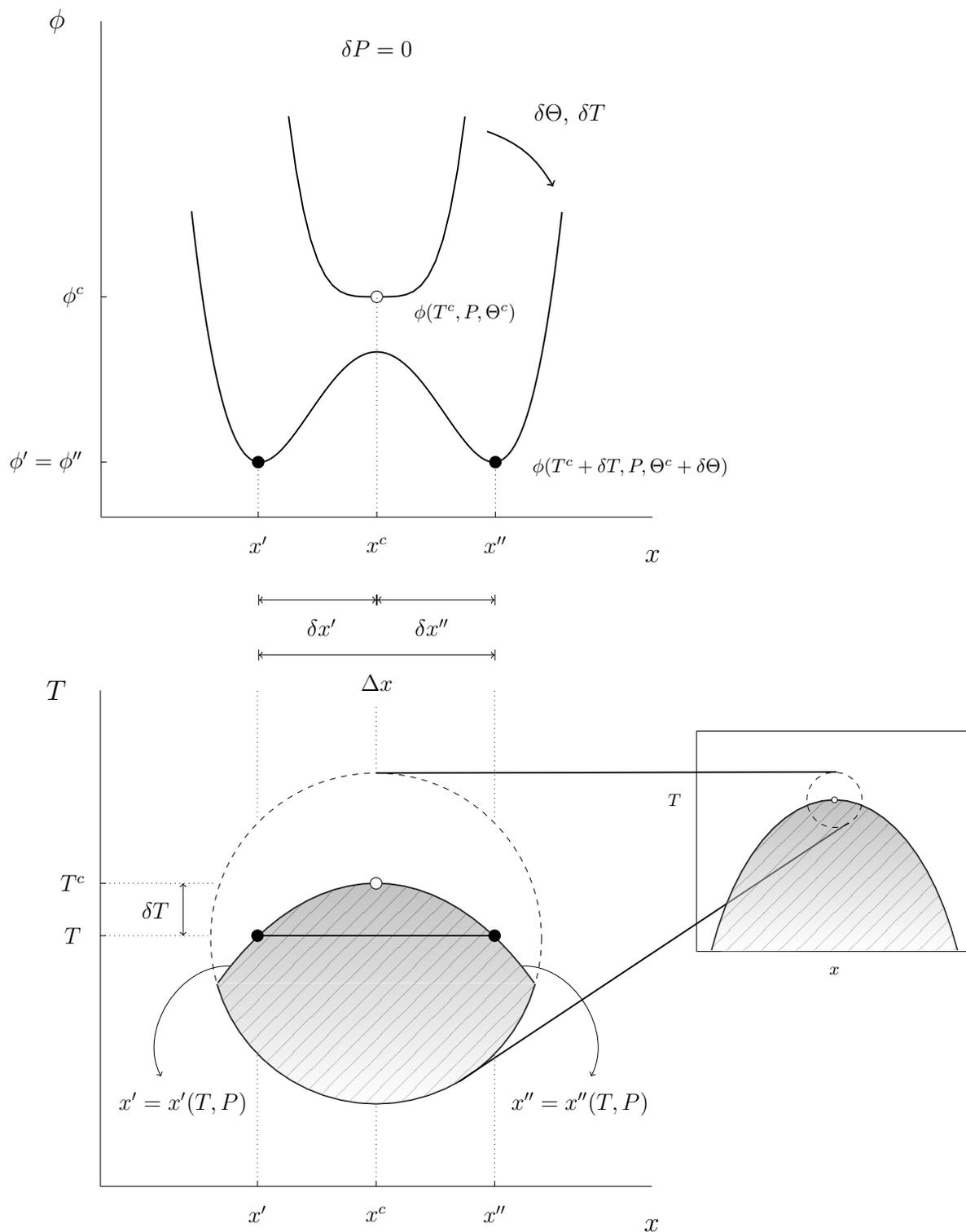


Figura 3-1: Esquemáticamente, ilustramos a obtenção da curva de coexistência (representada no plano  $x T$ ) através da minimização do potencial  $\phi$  nas imediações de um ponto pertencente à linha crítica. Ressaltamos a variação das composições coexistentes com a temperatura ( $P$  constante) mediante variações locais  $\delta T$  e  $\delta\Theta$  condizentes com os vínculos requeridos ao equilíbrio de fases.

posição coexistente. Obtemos para fase de composição  $x'$ :

$$\begin{aligned}
g' \equiv g(T, P, x') &= g^c + \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{T,P}^c \delta x' + \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{T,P}^c \delta T + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_{T,P}^c \delta T^2 + \\
&+ \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial x}\right)_{T,P}^c \delta T \delta x' + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 g}{\partial T \partial x^2}\right)_{T,P}^c \delta T \delta x'^2 + \\
&+ \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 g}{\partial x^4}\right)_{T,P}^c \delta x'^4
\end{aligned} \tag{3.34}$$

e, de maneira análoga, para a fase de composição  $x''$

$$\begin{aligned}
g'' \equiv g(T, P, x'') &= g^c + \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{T,P}^c \delta x'' + \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{T,P}^c \delta T + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_{T,P}^c \delta T^2 + \\
&+ \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial x}\right)_{T,P}^c \delta T \delta x'' + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 g}{\partial T \partial x^2}\right)_{T,P}^c \delta T \delta x''^2 + \\
&+ \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 g}{\partial x^4}\right)_{T,P}^c \delta x''^4.
\end{aligned} \tag{3.35}$$

Desprezamos, de fato, termos de ordem superiores à quártica em composição; além disso assumimos que  $\delta T$  tenha pelo menos uma dependência quadrática com  $\delta x$  (o que se provará consistente conforme o resultado que se sucede). Aplicamos, ainda, as condições críticas discutidas no Capítulo 2. Suas derivadas fornecem para cada fase

$$\begin{aligned}
\Theta' = \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)'_{T,P} &= \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{T,P}^c + \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial x}\right)_{T,P}^c \delta T + \left(\frac{\partial^3 g}{\partial T \partial x^2}\right)_{T,P}^c \delta T \delta x' + \\
&+ \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^4 g}{\partial x^4}\right)_{T,P}^c \delta x'^3
\end{aligned} \tag{3.36}$$

e

$$\begin{aligned}
\Theta'' = \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)''_{T,P} &= \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{T,P}^c + \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial x}\right)_{T,P}^c \delta T + \left(\frac{\partial^3 g}{\partial T \partial x^2}\right)_{T,P}^c \delta T \delta x'' + \\
&+ \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^4 g}{\partial x^4}\right)_{T,P}^c \delta x''^3.
\end{aligned} \tag{3.37}$$

De imediato, usando-as em (3.32) obtemos

$$\left(\frac{\partial^3 g}{\partial T \partial x^2}\right)_{T,P}^c \delta T(\delta x' - \delta x'') + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^4 g}{\partial x^4}\right)_{T,P}^c (\delta x'^3 - \delta x''^3) = 0. \quad (3.38)$$

Voltando as atenções a outra restrição, temos que

$$\begin{aligned} g' - g'' &= \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{T,P}^c (\delta x' - \delta x'') + \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial x}\right)_{T,P}^c \delta T(\delta x' - \delta x'') + \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 g}{\partial T \partial x^2}\right)_{T,P}^c \delta T(\delta x'^2 - \delta x''^2) + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 g}{\partial x^4}\right)_{T,P}^c (\delta x'^4 - \delta x''^4) \\ &= (\delta x' - \delta x'') \left\{ \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{T,P}^c + \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial x}\right)_{T,P}^c \delta T + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 g}{\partial T \partial x^2}\right)_{T,P}^c \delta T(\delta x' + \delta x'') + \right. \\ &\left. + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 g}{\partial x^4}\right)_{T,P}^c (\delta x'^2 + \delta x''^2)(\delta x' + \delta x'') \right\}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Substituímos tal resultado em (3.33); por hipótese  $\delta x' \neq \delta x''$ , então a dividimos por  $\delta x' - \delta x''$  de maneira a obter

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{T,P}^c + \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial x}\right)_{T,P}^c \delta T + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 g}{\partial T \partial x^2}\right)_{T,P}^c \delta T(\delta x' + \delta x'') + \\ &\quad + \frac{1}{24} \left(\frac{\partial^4 g}{\partial x^4}\right)_{T,P}^c (\delta x'^2 + \delta x''^2)(\delta x' + \delta x'') - \left\{ \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{T,P}^c + \right. \\ &\left. + \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial x}\right)_{T,P}^c \delta T + \left(\frac{\partial^3 g}{\partial T \partial x^2}\right)_{T,P}^c \delta T \delta x' + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^4 g}{\partial x^4}\right)_{T,P}^c \delta x'^3 \right\} = 0. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Com o auxílio de (3.38), simplificamo-la segundo

$$\left(\frac{\partial^4 g}{\partial x^4}\right)_{T,P}^c \{ \delta x'^3 + \delta x''^3 - \delta x' \delta x'' (\delta x' + \delta x'') \} = 0. \quad (3.41)$$

Contudo, perceba que

$$\delta x'^3 + \delta x''^3 = (\delta x' + \delta x'')(\delta x'^2 - \delta x' \delta x'' + \delta x''^2) \quad (3.42)$$

acarreta

$$\left(\frac{\partial^4 g}{\partial x^4}\right)_{T,P}^c (\delta x' + \delta x'')(\delta x' - \delta x'')^2 = 0. \quad (3.43)$$

A estabilidade do estado crítico, assinalada por

$$\left(\frac{\partial^4 g}{\partial x^4}\right)_{T,P}^c > 0, \quad (3.44)$$

implica que (3.43) é obedecida caso cumpra-se

$$\delta x'' = -\delta x' \equiv \frac{1}{2}\Delta x. \quad (3.45)$$

Revela, portanto, a simetria das composições coexistentes relativamente ao seu valor crítico nesse regime de proximidade. Essa observação introduzida em (3.38) fornece

$$\left(\frac{\partial^3 g}{\partial T \partial x^2}\right)_{T,P}^c \delta T = -\frac{1}{6} \left(\frac{\partial^4 g}{\partial x^4}\right)_{T,P}^c \delta x'^2 \quad (3.46)$$

ou simplesmente

$$\frac{1}{6} \left(\frac{\partial^4 g}{\partial x^4}\right)_{T,P}^c \delta x'^2 = \left(\frac{\partial^2 s}{\partial x^2}\right)_{T,P}^c \delta T. \quad (3.47)$$

Isso corrobora a relação quadrática entre temperatura e composições coexistentes inicialmente reivindicada.

Finalmente, por simples diferenciação, obtemos os limites das seguintes derivadas nas proximidades do estados crítico:

$$\left(\frac{\partial x'_2}{\partial T}\right)_P = -\frac{6s_{2x}^c}{g_{4x}^c \Delta x} \quad (3.48)$$

bem como

$$\left(\frac{\partial x''_2}{\partial T}\right)_P = \frac{6s_{2x}^c}{g_{4x}^c \Delta x}. \quad (3.49)$$

Como consequência direta desses resultados, os pontos críticos constituem extremos locais <sup>3</sup> da curva de coexistência nos diagramas  $x T$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_P^c = 0 . \quad (3.51)$$

A recíproca, curiosamente, não é verdadeira; nem todo extremo constitui um estado crítico a exemplo da azeotropia como verificaremos em breve.

Tal caráter de extremo local pode ser observado sob um olhar mais pragmático e menos doloroso. A condição

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_{T,P} = 0 , \quad (3.52)$$

define a fronteira entre os estados de metaestabilidade e aqueles intrinsecamente instáveis, codificando uma relação da forma

$$R_2(T, P, x) = 0 . \quad (3.53)$$

Dela extraímos como se procede a dependência da temperatura com a pressão e composição ao longo de tais estados

$$T = T(P, x) . \quad (3.54)$$

Sendo definida implicitamente através de

$$R_2(T(P, x), P, x) = 0 , \quad (3.55)$$

---

<sup>3</sup>Uma conclusão similar procede para as seções da superfície de coexistência no diagrama  $xP$  a temperatura constante, com

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_T^c = 0 . \quad (3.50)$$

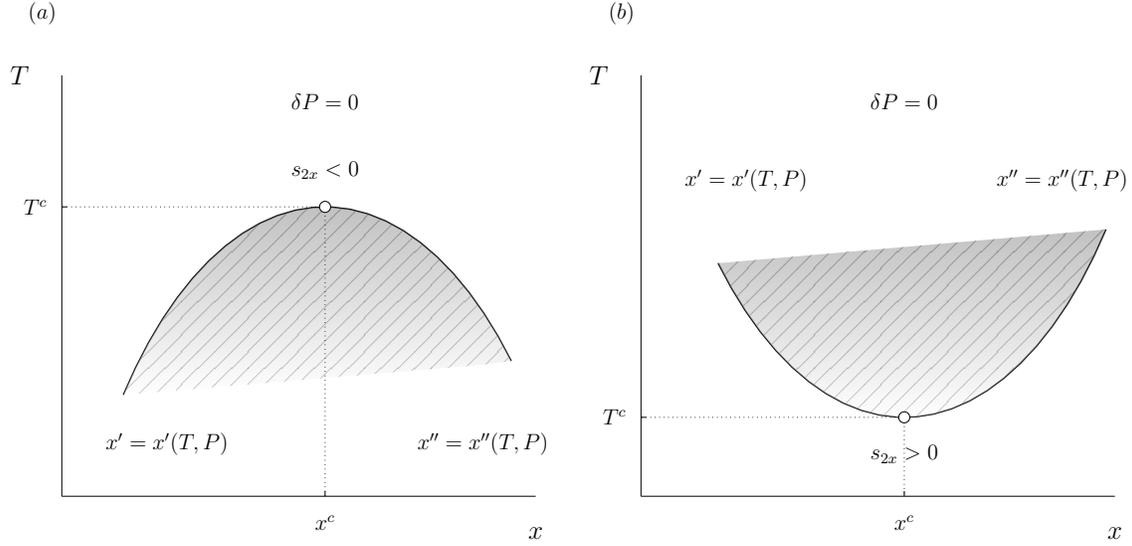


Figura 3-2: Representamos as possibilidades de curvatura para coexistência de fases nas imediações de um estado crítico. Em (a) ilustramos o caso côncavo para  $s_{2x} < 0$ , enquanto que em (b),  $s_{2x} > 0$  implica sua convexidade. Observe que também podemos escrever tal condição incidente sobre a curvatura como  $s_{2x} = \frac{h_{2x}}{T^c}$ .

desprendemos que

$$\left(\frac{\partial R_2}{\partial x}\right)_{T,P} + \left(\frac{\partial R_2}{\partial T}\right)_{P,x} \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_P = 0, \quad (3.56)$$

a qual se resume a

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial R_2}{\partial x}\right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial R_2}{\partial T}\right)_{P,x}} = -\frac{\left(\frac{\partial^3 g}{\partial x^3}\right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial^3 g}{\partial T \partial x^2}\right)_P}. \quad (3.57)$$

Aplicando-se a condição de criticalidade sobre a derivada terceira de  $g$ , obtemos a condição de extremo local prevista, mas de forma mais sucinta.

Ainda, como ambos  $g_{4x}^c$  e  $\Delta x$  são positivos, o sinal da derivada da composição determina a concavidade ou convexidade do diagrama de fases no ponto crítico, extremo local como demonstrado. Se  $s_{2x}^c > 0$  então o diagrama é convexo (como em  $\cup$ ); para  $s_{2x}^c < 0$  a curva de coexistência é côncava (como em  $\cap$ ). Abordamos tais possibilidades na Figura 3-2.

### 3.4 A Azeotropia e sua Geometria

Como sugere seu próprio nome, a azeotropia compreende a transição de fase que se processa sem mudança de composição [82], uma herança de um comportamento típico de substância pura atrelada, contudo, à mistura. Tais estados azeotrópicos constituem uma curva ao longo da superfície de coexistência (digamos, no espaço  $x T P$ ) a qual pode desembocar na linha crítica, configurando a chamada azeotropia crítica. Como consequência, neles a mistura se comporta como uma substância simples. Conforme mencionado em nossa discussão acerca das condições de estabilidade, isso resulta em um desacoplamento entre os conjuntos de variáveis  $\{s, v\}$  e  $\{x\}$ . Em termos precisos, na coexistência de duas fases cumprem-se as igualdades dos campos conjugados às variáveis flutuantes

$$T' = T'' \tag{3.58}$$

$$P' = P'' \tag{3.59}$$

$$\Theta' = \Theta'' \tag{3.60}$$

com a condição adicional

$$x' = x'' \tag{3.61}$$

a qual denotaremos por  $x_{az}$ .

Conforme vastamente exploramos, a superfície (no espaço dos campos  $T$ ,  $P$  e  $\Theta$ ) referente à coexistência de duas fases provém das soluções à minimização do potencial termodinâmico  $\phi$

$$\phi'(T, P, \Theta) = \phi''(T, P, \Theta) \tag{3.62}$$

De fato, caminhar ao longo da coexistência significa respeitar o vínculo descrito, mediante variações dos campos. Em particular, promovendo-se variações locais sobre

tal variedade deve-se verificar

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\phi'}{\partial T}\right)_{P,\Theta} dT + \left(\frac{\partial\phi'}{\partial P}\right)_{T,\Theta} dP + \left(\frac{\partial\phi'}{\partial\Theta}\right)_{T,P} d\Theta = \\ \left(\frac{\partial\phi''}{\partial T}\right)_{P,\Theta} dT + \left(\frac{\partial\phi''}{\partial P}\right)_{T,\Theta} dP + \left(\frac{\partial\phi''}{\partial\Theta}\right)_{T,P} d\Theta \end{aligned} \quad (3.63)$$

Mas as derivadas de  $\phi$  representam as densidades

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial T}\right)_{P,\Theta} = -s \quad (3.64)$$

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial P}\right)_{T,\Theta} = v \quad (3.65)$$

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial\Theta}\right)_{T,P} = -x \quad (3.66)$$

as quais, quando inseridas em (3.63), fornecem

$$\begin{aligned} -s'dT + v'dP - x'd\Theta = -s''dT + v''dP - x''d\Theta \\ \iff (s'' - s')dT - (v'' - v')dP + (x'' - x')d\Theta = 0 \end{aligned} \quad (3.67)$$

No caso azeotrópico, a transição se processa sem mudança na composição, com  $x'' = x'$ . Nessas condições, desprende-se que

$$(s'' - s')dT - (v'' - v')dP = 0. \quad (3.68)$$

Trata-se de um resultado análogo à relação de Clausius-Clapeyron [83], no plano  $T P$ , ao longo da coexistência de uma substância simples

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'} = \frac{\Delta s}{\Delta v}, \quad (3.69)$$

o que de fato corrobora a noção previamente sustentada .

No que concerne à análise dos digramas de fase no plano  $x T$  mantendo-se pressão

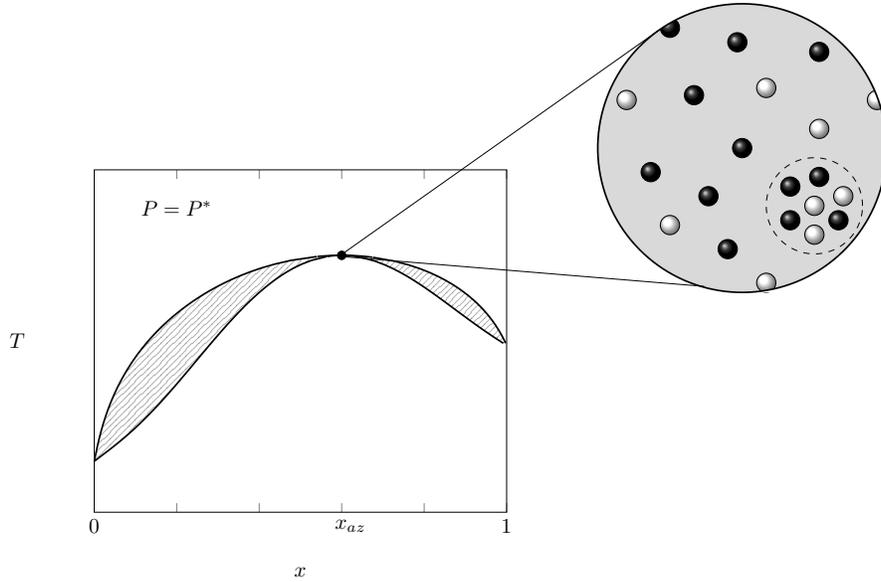


Figura 3-3: Ilustramos a secção de uma superfície de coexistência no qual a azeotropia se manifesta. Evidenciamos, no detalhe, a discrepância de quantidades extensivas como o volume  $v'' \neq v'$  (bem como  $s'' \neq s'$ ) a despeito da igualdade das composições em cada fase.

$P$  fixa, observe que de (3.67) extraímos também

$$(s'' - s')dT + (x'' - x')d\Theta = 0 \quad (3.70)$$

Mas, para um estado azeotrópico  $x'' = x'$ ,

$$(s'' - s') \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_P = 0 \quad (3.71)$$

Como em geral  $s'' \neq s'$ , deve-se cumprir

$$\left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_P = 0 \quad (3.72)$$

Ou seja, apesar de ser extremo local não constitui um estado crítico, conforme alertamos. Topologicamente, o efeito da azeotropia implica que a superfície de coexistência grude-se sobre si, conforme representamos na Figura 3-3.



# Capítulo 4

## Modelos de Rede

Analisemos, primeiramente, um modelo de rede [84] para sistemas de mais de um componente com o intuito de estabelecer alguns conceitos fundamentais ao estudo de misturas. Sob a perspectiva de descrevê-las por uma teoria termodinâmica fundada na mecânica estatística clássica de equilíbrio, buscamos melhor compreender os mecanismos inerentes à estabilidade de uma mistura perante flutuações em composição e como é possível extrair de tal análise informações valiosas acerca da solubilidade de uma espécie em outra. Para tal, será primordial o conhecimento de seu diagrama de fases, em cuja superfície de coexistência faz sentido definir tais conceitos. O passo fundamental é a possibilidade de se vincular a própria solubilidade aos parâmetros microscópicos os quais definem o sistema. Avalia-se, para tal, o trabalho configuracional necessário a troca de partículas entre as fase coexistentes, no contexto análogo ao descrito por Widom. Em especial, devotaremos atenção especial papel da interação entre soluto e solvente e seus efeitos competitivos para com a entropia. Como ponto de partida, analisaremos a seguir um modelo que remete ao familiar modelo de Ising para o magnetismo. De fato, são isomorfos quando passamos ao ensemble grão canônico [85].

## 4.1 Soluções Estritamente Regulares

Tratamos de uma mistura binária [86–88] de  $N_A$  partículas  $A$  e  $N_B$  partículas  $B$  dispostas em uma rede caracterizada por um número de coordenação  $z$  (primeiros vizinhos). Consideramos tal rede como rígida e sem sítios vacantes de forma que o modelo omite os efeitos associados a pressão e volume <sup>12</sup>. Reduz-se, portanto, o número de variáveis termodinâmicas necessárias à sua descrição. Ainda, cada posição da rede, formada por  $N$  sítios, é ocupada por uma única partícula de forma que  $N = N_A + N_B$ . A ideia por trás de tais hipóteses (as quais configuram uma solução estritamente regular) não é só tornar o modelo ameno à análise teórica mas também direcionar atenção aos efeitos de energia configuracional e entropia em suas contribuições para a minimização energia livre. De fato é adequado à descrição de cristais, aproximando líquidos condensados [89].

Suponhamos que o alcance das interações de cada partícula seja restrito a seus primeiros vizinhos. Os possíveis  $\frac{zN}{2}$  pares de primeiros vizinhos estão distribuídos entre três formas:  $AA$ ,  $BB$  e  $AB$ . Cada par possui uma energia de ligação associada  $-\epsilon_{AA}$ ,  $-\epsilon_{BB}$  e  $-\epsilon_{AB}$ , as quais independem da temperatura. Portanto, é útil parametrizar o problema em função dos números de tais pares  $N_{AA}$ ,  $N_{BB}$  e  $N_{AB}$ . Em contrapartida, observe que, dados  $N_A$  e  $N_B$ , tais quantidades não são independentes entre si; estes satisfazem a relações de vínculos. Somando-se sobre os primeiros vizinhos de cada partícula  $A$ , obtemos contribuições dos pares  $AB$  e uma contribuição dupla de  $AA$ , resultando em

$$zN_A = 2N_{AA} + N_{AB} . \quad (4.1)$$

Analogamente para partículas  $B$  vale que

$$zN_B = 2N_{BB} + N_{AB} . \quad (4.2)$$

---

<sup>1</sup>Podemos incorporar a ideia de volume, ainda que de forma restrita, no caso deste modelo: assumimos que  $A$  e  $B$  sejam suficientemente similares em tamanho de forma que não exista mudança de volume após o processo de mistura. Ainda, poderíamos incorporar de maneira trivial contribuições oriundas de graus de liberdade internos desde que desacoplados de sua parte configuracional.

<sup>2</sup>Nessas condições, a energia interna torna-se equivalente à entalpia.

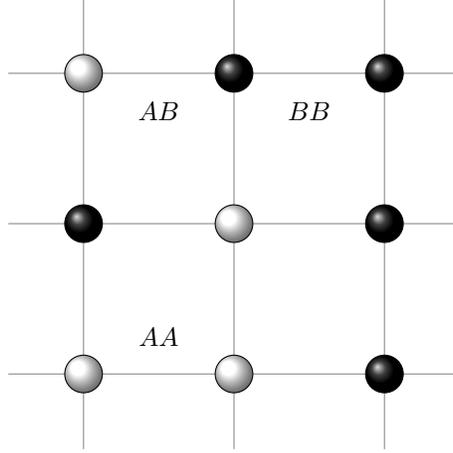


Figura 4-1: A estrutura do modelo de rede, com destaque aos possíveis pares de primeiros vizinhos,  $AA$ ,  $BB$  e  $AB$ . As partículas dos tipos  $A$  e  $B$  são representados por círculos brancos e pretos, respectivamente.

Nessas condições, podemos expressar a energia do sistema conforme tal parametrização

$$E(N_{AA}, N_{BB}, N_{AB}) = -\epsilon_{AA}N_{AA} - \epsilon_{BB}N_{BB} - \epsilon_{AB}N_{AB} . \quad (4.3)$$

Observe que o Hamiltoniano apresenta uma simetria relevante: sua forma é invariante perante às transformações  $A \rightarrow B$  e  $B \rightarrow A$ . Tal fato de natureza microscópica terá repercussões no âmbito macroscópico em nossa descrição termodinâmica. Utilizando as restrições (4.1) e (4.2) para eliminar  $N_{AA}$  bem como  $N_{BB}$ , reescrevemos (4.3) na seguinte forma

$$E(N_A, N_B, N_{AB}) = -\frac{z\epsilon_{AA}}{2}N_A - \frac{z\epsilon_{BB}}{2}N_B - \epsilon N_{AB} , \quad (4.4)$$

onde definimos o parâmetro  $\epsilon$  como

$$\epsilon = \epsilon_{AB} - \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2} , \quad (4.5)$$

o qual mede o desvio da energia de ligação entre espécies distintas em relação à média aritmética das interações entre espécies iguais. Mais precisamente, representa a energia associada à formação de um par  $AB$ , vinculando-se ao processo de solvata-

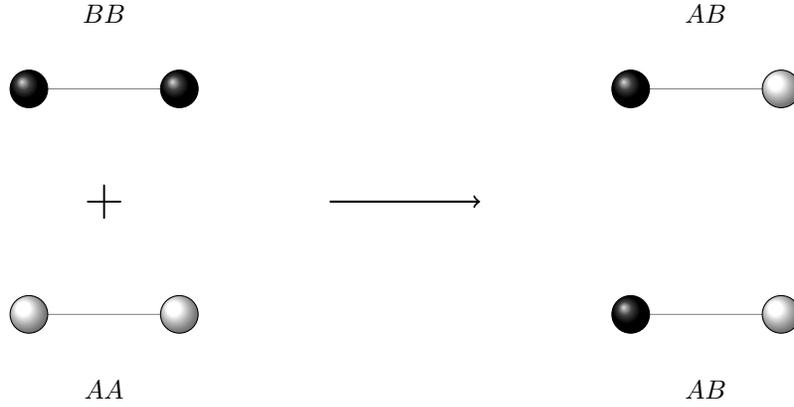


Figura 4-2: A energia necessária ao desmanche de um par  $AA$  é  $\epsilon_{AA}$ , assim como para um par  $BB$  temos  $\epsilon_{BB}$ . Quando deles formam-se dois pares  $AB$  há uma liberação de energia igual a  $-2\epsilon_{AB}$ . No processo inteiro, computamos o balanço energético:  $\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} - 2\epsilon_{AB} = -2\epsilon$ . Dessa forma, podemos atribuir  $-\epsilon$  à energia associada à geração de um par misto  $AB$ .

ção ou diluição. Examinemos mais atentamente o significado dos termos em (4.4). Identificando os dois primeiros como as energias de puros  $A$  e  $B$

$$G_A^0 = -\frac{z\epsilon_{AA}}{2}N_A \quad \text{e} \quad G_B^0 = -\frac{z\epsilon_{BB}}{2}N_B, \quad (4.6)$$

segue que a energia do sistema composto previamente à formação da mistura é dada por

$$G^0 = G_A^0 + G_B^0. \quad (4.7)$$

A energia total envolve o processo descrito anteriormente bem como o de mistura, no qual as interações entre espécies diferentes entram em cena. Sua contribuição,  $-\epsilon N_{AB}$ , contempla a formação pares  $AB$  cada um dos quais associado à energia  $-\epsilon$ . Portanto, reescrevemos (4.4) como

$$E(N_A, N_B, N_{AB}) = G^0 - \epsilon N_{AB}. \quad (4.8)$$

Nesse contexto, note que  $N_{AB}$  não é suficiente à especificação de um microestado do sistema, existindo uma degenerescência  $\Omega = \Omega(N_A, N_B, N_{AB})$  inerente à parametrização escolhida. Segundo a medida de probabilidade atribuída a um microestado

no ensemble canônico [90] podemos então construir a função de partição segundo

$$Q(\beta, N_A, N_B) = \sum_{N_{AB}} \Omega(N_A, N_B, N_{AB}) e^{-\beta E(N_A, N_B, N_{AB})} \quad (4.9)$$

$$= e^{-\beta G^0} \sum_{N_{AB}} \Omega(N_A, N_B, N_{AB}) e^{\beta \epsilon N_{AB}} . \quad (4.10)$$

É conveniente à discussão seguinte definirmos a distribuição  $\omega$  como o fator de degenerescência  $\Omega$  normalizado:

$$\omega(N_A, N_B, N_{AB}) = \frac{\Omega(N_A, N_B, N_{AB})}{\sum_{N_{AB}} \Omega(N_A, N_B, N_{AB})} . \quad (4.11)$$

Observe que a soma de  $\Omega$  sobre  $N_{AB}$  corresponde simplesmente ao número de maneiras de se distribuir  $N_A$  partículas  $A$  e partículas  $B$  em  $N_A + N_B$  sítios

$$\sum_{N_{AB}} \Omega(N_A, N_B, N_{AB}) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} , \quad (4.12)$$

e usando (4.11) bem como (4.12) em (4.10) obtemos

$$Q(\beta, N_A, N_B) = e^{-\beta G^0} \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \sum_{N_{AB}} \omega(N_A, N_B, N_{AB}) e^{\beta \epsilon N_{AB}} . \quad (4.13)$$

O último fator, o qual contempla a variação do número de pares híbridos, configura-se como o valor esperado do peso de Boltzmann segundo a distribuição de probabilidade  $\omega$ . Podemos embutir tais efeitos em uma função  $Y = Y(\beta, N_A, N_B)$  dependente da temperatura e do número de partículas de cada espécie, desempenhando ou simulando o papel de um número de pares mistos efetivo

$$e^{\beta \epsilon Y} = \sum_{N_{AB}} \omega(N_A, N_B, N_{AB}) e^{\beta \epsilon N_{AB}} . \quad (4.14)$$

Incluindo essa observação à função de partição, reescrevemo-la como

$$Q(\beta, N_A, N_B) = e^{-\beta G^0} \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} e^{\beta \epsilon Y} . \quad (4.15)$$

A equação fundamental é definida no limite termodinâmico, estabelecendo-se  $N_A, N_B \rightarrow \infty$  (e, por conseguinte,  $N \rightarrow \infty$ ) de tal forma que as composições  $x_A = \frac{N_A}{N}$  e  $x_B = \frac{N_B}{N}$  permaneçam finitas. Ainda, de forma a evidenciar o vínculo  $x_A + x_B = 1$  e simplificar a notação, escolhemos  $x = x_B$  e  $1 - x = x_A$ . Dessa forma, a energia livre de Gibbs é obtida através de

$$g(\beta, x) = -\frac{1}{\beta} \lim_{\substack{N_A \rightarrow \infty \\ N_B \rightarrow \infty}} \frac{1}{N} \log Q(\beta, N_A, N_B). \quad (4.16)$$

Discernimos nela duas contribuições distintas,  $g^0$  e  $\Delta g$ . O termo  $g^0$  representa a energia livre anterior à formação da mistura a partir da união de dois sistemas puros isolados, sendo portanto, de caráter aditivo sobre tais sistemas.

$$g^0 = (1 - x)\mu_A^0 + x\mu_B^0, \quad (4.17)$$

onde

$$\mu_A^0 = -\frac{z\epsilon_{AA}}{2} \quad (4.18)$$

bem como

$$\mu_B^0 = -\frac{z\epsilon_{BB}}{2} \quad (4.19)$$

representam as energias livres parciais, ou potenciais químicos, dos sistemas puros correspondentes. A porção  $\Delta g$  alude, por sua vez, ao estabelecimento da mistura à temperatura constante, contemplando as parcelas de origem entrópica e energética mediante à permissão da interação mútua entre os subsistemas iniciais:

$$\Delta g = -\frac{1}{\beta} \lim_{\substack{N_A \rightarrow \infty \\ N_B \rightarrow \infty}} \frac{1}{N} \log \left\{ \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} e^{\beta\epsilon_Y} \right\}. \quad (4.20)$$

Usando a formula de Stirling e aplicando o limite termodinâmico adequadamente [91], (4.20) assume a forma explicita

$$\Delta g = k_B T \{(1-x) \log(1-x) + x \log x\} - \epsilon y, \quad (4.21)$$

onde  $y$  representa

$$y = \lim_{\substack{N_A \rightarrow \infty \\ N_B \rightarrow \infty}} \frac{Y}{N}. \quad (4.22)$$

O potencial de Gibbs completo segue conforme

$$g = -\frac{z\epsilon_{AA}}{2}(1-x) - \frac{z\epsilon_{BB}}{2}x + k_B T \{(1-x) \log(1-x) + x \log x\} - \epsilon y. \quad (4.23)$$

Ainda, cabe ressaltar as parcelas de cunho entrópico e energético

$$\Delta s = -\frac{\partial \Delta g}{\partial T} = -k_B \{(1-x) \log(1-x) + x \log x\} + \epsilon \frac{\partial y}{\partial T}, \quad (4.24)$$

$$\Delta u = \Delta g + T \Delta s = -\epsilon \left( y - T \frac{\partial y}{\partial T} \right). \quad (4.25)$$

Em especial, relacionamos a energia em termos do parâmetro  $\beta$

$$\begin{aligned} \Delta u &= -\epsilon \left( y - T \frac{\partial y}{\partial T} \right) \\ &= -\epsilon \left( y - T \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial y}{\partial \beta} \right) \\ &= -\epsilon \left( y + \beta \frac{\partial y}{\partial \beta} \right) \\ &= -\epsilon \frac{\partial \beta y}{\partial \beta}, \end{aligned} \quad (4.26)$$

ou em um formato extensivo

$$\Delta U = -\epsilon \frac{\partial \beta Y}{\partial \beta}. \quad (4.27)$$

Por outro lado, potenciais termodinâmicos estão vinculados a médias de certos observáveis; no caso da energia, a média térmica sobre o Hamiltoniano segundo

$$\Delta U = \langle E - G^0 \rangle = -\epsilon \langle N_{AB} \rangle . \quad (4.28)$$

Ao compararmos (4.27) e (4.28) , concluímos diretamente que

$$\frac{\partial \beta Y}{\partial \beta} = \langle N_{AB} \rangle , \quad (4.29)$$

ou na forma integral

$$Y = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle N_{AB} \rangle d\beta' . \quad (4.30)$$

Tal conexão também é imediata se recorrermos à própria definição do parâmetro  $Y$ , segundo a relação (4.14). Analisado sob essa perspectiva, substituímos o conhecimento da função de partição pela avaliação do valor médio do número de pares mistos enquanto função dependente da temperatura e composição. Tal transformação torna as aproximações empregadas na seções seguintes mais palpáveis e aptas à visualização de seu significado físico. Note que as dificuldades inerentes à resolução do problema exatamente não se alteram à luz de tais interpretações. A complexidade atrelada à análise de todas configurações, imputadas na função de partição, transforma-se em determinar a distribuição  $\omega$ , a qual é altamente dependente da dimensionalidade e da geometria do modelo. Começamos analisando um caso especial, que concerne às soluções ideais. Todavia, façamos antes algumas considerações acerca de outra possível parametrização adequada ao sistema, de grande utilidade às explanações subsequentes.

Podemos parametrizar o mesmo problema de uma forma alternativa [92], evidenciando a especificação direta de um dado microestado (conforme ressaltado previamente, incumbência do fator de degenerescência). Uma configuração particular do sistema pode ser univocamente especificada pelos conjuntos de variáveis  $\{\eta\} = \{\eta_1, \dots, \eta_N\}$  bem como  $\{\rho\} = \{\rho_1, \dots, \rho_N\}$  referentes à ocupação dos  $N$  sítios da rede por partículas  $A$  e  $B$ , respectivamente. Cada variável assume os valores 1 ou 0 ,

dependendo da ocupação ou não do sítio pela partícula correspondente. Dado que não há sítios vacantes, os conjuntos não são independentes entre si (sendo suficiente a adoção de apenas um deles à especificação de um microestado) satisfazendo a relação

$$\eta_i + \rho_i = 1 , \quad (4.31)$$

$\forall i = 1, \dots, N$ . Reescrevemos, nesse espírito, o número de pares  $AA$ ,  $BB$  e  $AB$  segundo

$$N_{AA} = \frac{1}{2} \sum_{\langle i j \rangle} \eta_i \eta_j , \quad (4.32)$$

$$N_{BB} = \frac{1}{2} \sum_{\langle i j \rangle} \rho_i \rho_j , \quad (4.33)$$

assim como

$$N_{AB} = \sum_{\langle i j \rangle} \eta_i \rho_j , \quad (4.34)$$

respectivamente. A soma é avaliada entre primeiros vizinhos de maneira que a notação empregada corresponde a

$$\sum_{\langle i j \rangle} \rightarrow \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} , \quad (4.35)$$

onde  $\lambda_{ij}$  assume o valor 1 se  $i$  e  $j$  são primeiros vizinhos e 0 caso contrário. Portanto, para cada célula  $j$  vale que

$$\sum_{i=1}^N \lambda_{ij} = z . \quad (4.36)$$

O Hamiltoniano (4.3) segundo tal parametrização assume a forma

$$E(\{\eta\}, \{\rho\}) = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i j \rangle} \{ \epsilon_{AA} \eta_i \eta_j + \epsilon_{BB} \rho_i \rho_j + 2 \epsilon_{AB} \eta_i \rho_j \} . \quad (4.37)$$

Empregando-se (4.31) de forma conveniente, verificamos que

$$E(\{\eta\}, \{\rho\}) = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i j \rangle} \{ \epsilon_{AA} \eta_i (1 - \rho_j) + \epsilon_{BB} (1 - \eta_i) \rho_j + 2 \epsilon_{AB} \eta_i \rho_j \}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \{ \epsilon_{AA} \eta_i + \epsilon_{BB} \rho_j + 2 \epsilon_{AB} \eta_i \rho_j \} \\
&= -\frac{\epsilon_{AA}}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \eta_i - \frac{\epsilon_{BB}}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \rho_j - \epsilon \sum_{\langle ij \rangle} \eta_i \rho_j \\
&= -\frac{z \epsilon_{AA}}{2} \sum_{i=1}^N \eta_i - \frac{z \epsilon_{BB}}{2} \sum_{j=1}^N \rho_j - \epsilon \sum_{\langle ij \rangle} \eta_i \rho_j .
\end{aligned} \tag{4.38}$$

Como

$$N_A = \sum_{i=1}^N \eta_i \quad \text{e} \quad N_B = \sum_{i=1}^N \rho_i , \tag{4.39}$$

e usando (4.34) obtemos, de fato, o resultado anterior (4.4). Apesar da menor simplicidade e objetividade, tal parametrização permite escrever explicita e operacionalmente valores esperados de grandezas de interesse. Nesse ínterim, é possível a obtenção de maior informação acerca distribuição das partículas no sistema e, por conseguinte, avaliarmos as aproximações aplicadas nas subseções posteriores.

Assumindo homogeneidade do sistema, relacionamos certos valores esperados a parâmetros já conhecidos. As médias sobre as variáveis de ocupação  $\eta_i$ , performadas segundo a medida de probabilidade canônica, são determinadas notando-se que

$$\langle N_A \rangle = N_A , \tag{4.40}$$

pois tanto  $N_A$  quanto  $N_B$  não variam em tal ensemble. De (4.35), deduz-se que

$$\langle N_A \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \eta_i \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle \eta_i \rangle = N \langle \eta_i \rangle , \tag{4.41}$$

onde  $\langle \eta_i \rangle$  refere-se, na última igualdade, a um sítio arbitrário dada a homogeneidade assumida (ou seja, escolhemos um sítio representante qualquer). A igualdade entre (4.40) e (4.41) implica

$$\langle \eta_i \rangle = \frac{N_A}{N} = x_A . \tag{4.42}$$

Semelhante raciocínio aplica-se a  $B$ , para o qual obtemos

$$\langle \rho_i \rangle = \frac{N_B}{N} = x_B . \quad (4.43)$$

Dando um passo além, vinculamos a média sobre os possíveis pares adjacentes com suas variáveis de ocupação, procedendo de forma análoga à análise prévia:

$$\langle N_{AA} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \eta_i \eta_j \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \langle \eta_i \eta_j \rangle = \frac{zN}{2} \langle \eta_i \eta_j \rangle , \quad (4.44)$$

com  $i$  e  $j$  sítios adjacentes, onde fizemos uso das relações (4.32) bem como (4.36).

Desprende-se disso

$$\langle \eta_i \eta_j \rangle = \frac{\langle N_{AA} \rangle}{\frac{zN}{2}} . \quad (4.45)$$

De maneira similar, embasadas em (4.33) e (4.34) deduzimos

$$\langle \rho_i \rho_j \rangle = \frac{\langle N_{BB} \rangle}{\frac{zN}{2}} , \quad (4.46)$$

$$\langle \eta_i \rho_j \rangle = \frac{\langle N_{AB} \rangle}{zN} . \quad (4.47)$$

desde que, novamente,  $i$  e  $j$  sejam primeiros vizinhos. Podemos ainda relacionar essas médias avaliadas entre si. Pelas restrições (4.1) e (4.2), segue que

$$N_{AA} = \frac{1}{2} (zN_A - N_{AB}) , \quad (4.48)$$

$$N_{BB} = \frac{1}{2} (zN_B - N_{AB}) , \quad (4.49)$$

de onde extraímos

$$\langle N_{AA} \rangle = \frac{1}{2} (zN_A - \langle N_{AB} \rangle) = \frac{zN}{2} \left( x_A - \frac{\langle N_{AB} \rangle}{zN} \right) . \quad (4.50)$$

$$\langle N_{BB} \rangle = \frac{1}{2} (zN_B - \langle N_{AB} \rangle) = \frac{zN}{2} \left( x_B - \frac{\langle N_{AB} \rangle}{zN} \right) . \quad (4.51)$$

Mas, pela igualdade deduzida em (4.41), temos

$$\langle N_{AA} \rangle = \frac{zN}{2} (x_A - \langle \eta_i \rho_j \rangle) , \quad (4.52)$$

$$\langle N_{BB} \rangle = \frac{zN}{2} (x_B - \langle \eta_i \rho_j \rangle) . \quad (4.53)$$

Escrevemos, por conseguinte, as relações desejadas

$$\langle \eta_i \eta_j \rangle = x_A - \langle \eta_i \rho_j \rangle , \quad (4.54)$$

$$\langle \rho_i \rho_j \rangle = x_B - \langle \eta_i \rho_j \rangle , \quad (4.55)$$

válidas para  $i$  e  $j$  vizinhos adjacentes.

Aproveitando o ensejo trazido pela estimativa de tais médias, fixemos outros conceitos e notações que serão explorados nos próximos parágrafos. Começamos por analisar as funções de correlação entre dois pontos (sítios) as quais em princípio são diferentes para cada par. De maneira geral, a função de correlação entre dois pontos referente a uma variável  $\sigma_i$  descreve o quanto os efeitos de sua flutuação em torno do valor médio repercutem nas demais localidades do sistema. Com o intuito de abranger tais ideias, é conveniente defini-la por

$$C(i, j) = \langle (\sigma_i - \langle \sigma \rangle) (\sigma_j - \langle \sigma \rangle) \rangle \quad (4.56)$$

a qual simplifica-se a

$$C(i, j) = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle . \quad (4.57)$$

Aplicado a misturas binárias, temos três possibilidade de tipos de pares; logo, compreendem-se três formas distintas de funções de correlação:

$$C_{AA}(i, j) = \langle \eta_i \eta_j \rangle - \langle \eta_i \rangle \langle \eta_j \rangle \quad (4.58)$$

$$C_{BB}(i, j) = \langle \rho_i \rho_j \rangle - \langle \rho_i \rangle \langle \rho_j \rangle \quad (4.59)$$

$$C_{AB}(i, j) = \langle \eta_i \rho_j \rangle - \langle \eta_i \rangle \langle \rho_j \rangle . \quad (4.60)$$

## 4.2 Soluções Ideais

Restringindo-nos às hipóteses do modelo estudado, definimos uma solução ideal [93] como aquela em que a energia configuracional do sistema é a mesma para todo microestado acessível. Em outras palavras, sua energia total é insensível a permutações de quaisquer partículas da mistura. Conforme a parametrização discutida, a mudança na posição de determinados constituintes envolve, no máximo, a modificação do número de pares  $N_{AB}$ . Em decorrência dessa observação e da expressão (4.8), deduzimos que uma condição suficiente para a idealidade é, nesse contexto, obtida tomando-se  $\epsilon = 0$ , não havendo custo energético na criação ou destruição de pares. Tal simples conclusão carrega informação além da intuição inicial que sugere a estrita igualdade entre as interações, a saber,  $\epsilon_{AB} = \epsilon_{AA} = \epsilon_{BB}$ . Então, de forma ingênua, a solução comporta-se como ideal quando a interação entre os componentes distintos é similar à afinidade entre as partículas de mesma espécie.

Em particular, extraímos dessa discussão que o trabalho necessário à permutação de uma partícula A, inicialmente cercada por partículas A, por uma a partícula B, originalmente rodeada por partículas B, é nulo. Não é necessário, pois, despende-se energia para dissolver uma partícula e conforme verificaremos a seguir, teremos miscibilidade em todo a extensão do diagrama de fases. Com essa escolha, a função geradora (4.13) simplifica-se a

$$Q(\beta, N_A, N_B) = e^{-\beta G^0} \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} . \quad (4.61)$$

No limite termodinâmico e valendo-se da fórmula de Stirling, obtemos a energia livre de Gibbs

$$g = -\frac{z\epsilon_{AA}}{2}(1-x) - \frac{z\epsilon_{BB}}{2}x + k_B T \{ (1-x) \log(1-x) + x \log x \} , \quad (4.62)$$

ou em sua forma extensiva

$$G(T, N_A, N_B) = -\frac{z\epsilon_{AA}}{2}N_A - \frac{z\epsilon_{BB}}{2}N_B + \\ + k_B T \left\{ N_A \log \frac{N_B}{N_A + N_B} + N_B \log \frac{N_A}{N_A + N_B} \right\},$$

em conformidade com a equação (4.23). Identificamos, com isso, a função de mistura

$$\Delta g = k_B T \{(1-x) \log(1-x) + x \log x\} \quad (4.63)$$

cuja origem é puramente entrópica, relativa à permutação de partículas de espécies diferentes, uma vez que

$$\Delta s = \left( \frac{\partial \Delta g}{\partial T} \right)_x = -k_B \{(1-x) \log(1-x) + x \log x\}. \quad (4.64)$$

Como consequência

$$\Delta g = -T \Delta s, \quad (4.65)$$

o que implica a entalpia de mistura ser nula

$$\Delta h = \Delta u = 0. \quad (4.66)$$

Não há custo energético na criação de um par misto, conforme ressaltamos. De fato, a convexidade da energia livre, ver Figura 4-3, como função da composição para toda temperatura, assinalada por

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right)_T = \frac{k_B T}{x(1-x)} > 0, \quad (4.67)$$

garante a estabilidade do sistema em uma única fase. Isso acarreta a miscibilidade de uma espécie em outra através de toda extensão de composições e temperaturas, conforme sugerimos por argumentos alternativos. Ainda, da equação fundamental

obtemos os potenciais parciais

$$\mu_A = \mu_A^0 + kT \log(1 - x), \quad (4.68)$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + kT \log x \quad (4.69)$$

e suas respectivas fugacidades

$$\lambda_A = \lambda_A^0(1 - x), \quad (4.70)$$

$$\lambda_B = \lambda_B^0 x \quad (4.71)$$

em conformidade com a Lei de Raoult, a qual refere-se ao familiar resultado pressão total ser a soma da pressões parciais relativa cada constituinte da mistura.

No que concerne às soluções ideais, cabe ainda responder a um último questionamento. Qual seria o valor médio do número de vizinhos adjacentes do tipo  $AB$ ? Note que com o parâmetro  $\epsilon$  anulado, não nos preocupamos com a contribuição de  $N_{AB}$  à energia configuracional total descrita por (4.8). Para avaliá-lo, observe que a condição de idealidade implica não haver correlação entre partículas de quaisquer espécies independentemente das células  $i$  e  $j$  ocupadas. Como consequência temos, em consonância com as definições (4.59)

$$C_{AA}(i, j) = 0, \quad C_{BB}(i, j) = 0 \quad \text{bem como} \quad C_{AB}(i, j) = 0. \quad (4.72)$$

Naturalmente, tais considerações resultam em

$$\langle \eta_i \eta_j \rangle = \langle \eta_i \rangle \langle \eta_j \rangle, \quad (4.73)$$

$$\langle \rho_i \rho_j \rangle = \langle \rho_i \rangle \langle \rho_j \rangle, \quad (4.74)$$

$$\langle \eta_i \rho_j \rangle = \langle \eta_i \rangle \langle \rho_j \rangle, \quad (4.75)$$

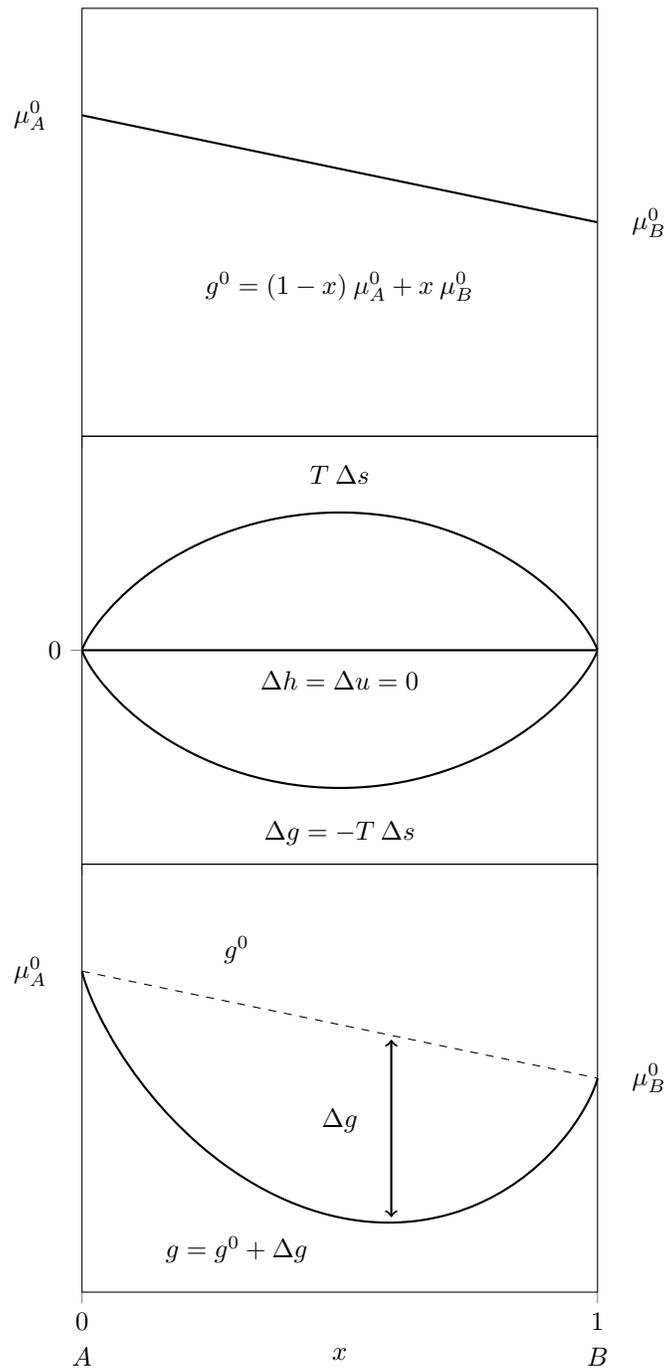


Figura 4-3: Os gráficos referem-se a uma solução ideal a uma temperatura fixa arbitrária, para a qual temos  $\epsilon = 0$ . (a) A energia livre de Gibbs do sistema antes do processo de mistura, formada pela adição das energias livre de seus subsistemas puros. (b) As contribuições de mistura à energia livre, cujas origens são basicamente entrópicas. (c) A energia livre de Gibbs total, contemplando ambas as etapas; note sua convexidade para toda a composição.

para todo  $i$  e  $j$ . Em particular, tomando-se  $i$  e  $j$  como primeiros vizinhos, de acordo com (4.45), (4.46) e (4.47), concluimos que

$$\langle N_{AA} \rangle = \frac{zN}{2} x_A^2, \quad (4.76)$$

$$\langle N_{BB} \rangle = \frac{zN}{2} x_B^2, \quad (4.77)$$

$$\langle N_{AB} \rangle = zN x_A x_B. \quad (4.78)$$

Em especial, destacamos o resultado desejado em (4.78)

$$\langle N_{AB} \rangle = \frac{zN_A N_B}{N_A + N_B}. \quad (4.79)$$

e que será explorado mais profundamente na seção seguinte. Retomando a discussão geral, podemos identificar nas contribuições de mistura em (4.20), (4.24) e (4.25) as propriedades de excesso, uma vez que já esclarecemos a energia livre de uma solução ideal. Comparando-as com os resultados em (4.21), (4.64) e (4.66), deduzimos

$$\Delta g^E = -\epsilon y, \quad (4.80)$$

$$\Delta s^E = \epsilon \frac{\partial y}{\partial T}, \quad (4.81)$$

$$\Delta u^E = -\epsilon \left( y - T \frac{\partial y}{\partial T} \right). \quad (4.82)$$

O próximo passo é analisar o problema para  $\epsilon$  não nulo inclusive [94], levando-se em consideração as parcelas de excesso.

### 4.3 Aproximação de Bragg-Williams

Como primeira aproximação, assumimos a ausência de correlação entre as formas de se ocupar quaisquer dois sítios por partículas de quaisquer espécies, a despeito de

um valor não nulo para  $\epsilon$ . Consideramos, pois, o mesmo termo para o valor esperado de  $N_{AB}$  obtido pela análise do modelo ideal mesmo havendo custo energético em sua formação. Trata-se de uma aproximação de campo médio, a qual negligencia a contribuição das flutuações locais em composição, segundo (4.74), (4.75) e (4.79), à energia livre do sistema. As restrições de Bragg-Williams [95] são bastante familiares, análogas às de Curie-Weiss no contexto do magnetismo e às de van der Waals para fluidos contínuos. Dessa forma, assumimos

$$\langle N_{AB} \rangle = \frac{zN_A N_B}{N_A + N_B} \quad (4.83)$$

o qual é independente da temperatura de modo que  $Y = \langle N_{AB} \rangle$ . Transportando tal resultado à expressão geral para o potencial de Gibbs obtemos

$$\begin{aligned} g(T, x) = & -\frac{z\epsilon_{AA}}{2}(1-x) - \frac{z\epsilon_{BB}}{2}x + \\ & + kT\{(1-x)\log(1-x) + x\log x\} - z\epsilon x(1-x), \end{aligned} \quad (4.84)$$

ou valendo-se de sua extensividade

$$\begin{aligned} G(T, N_A, N_B) = & -\frac{z\epsilon_{AA}}{2}N_A - \frac{z\epsilon_{BB}}{2}N_B + \\ & + k_B T \left\{ N_A \log \frac{N_B}{N_A + N_B} + N_B \log \frac{N_A}{N_A + N_B} \right\} - z\epsilon \frac{N_A N_B}{N_A + N_B}. \end{aligned}$$

De seu conteúdo informacional extraímos as equações de estados de interesse: os potenciais químicos de cada espécie

$$\mu_A = -\frac{z\epsilon_{AA}}{2} - z\epsilon x^2 + k_B T \log(1-x), \quad (4.85)$$

$$\mu_B = -\frac{z\epsilon_{BB}}{2} - z\epsilon(1-x)^2 + k_B T \log x, \quad (4.86)$$

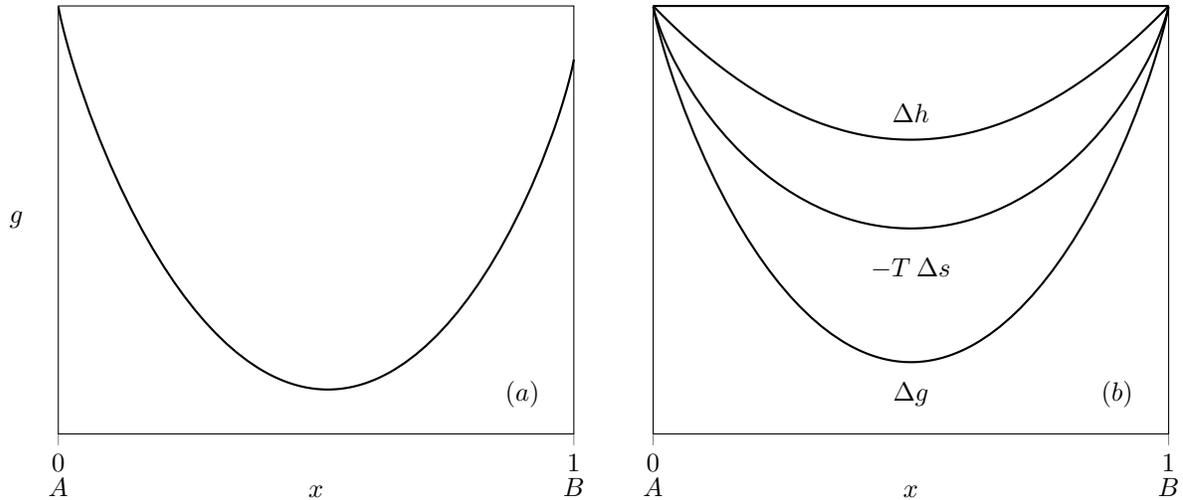


Figura 4-4: Os diagramas referem-se ao caso  $\epsilon > 0$ . O potencial de Gibbs em (a) é acompanhado da discriminação de suas contribuições energética e entrópica em (b), para uma dada temperatura  $T$ . Nessa situação, o comportamento qualitativo da energia livre de Gibbs será essencialmente o mesmo para todas as temperaturas.

bem como sua diferença

$$\Theta = \left( \frac{\partial g}{\partial x} \right)_T = -z(\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA}) + 2z\epsilon x + k_B T \log \left( \frac{x}{1-x} \right). \quad (4.87)$$

Discernimos os casos  $\epsilon > 0$  e  $\epsilon < 0$ , já que  $\epsilon = 0$  foi investigado previamente. Para  $\epsilon > 0$ , há um favorecimento energético na formação de pares  $AB$ , uma vez que  $\epsilon_{AB} > \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2}$ ; isso manifesta-se, do ponto de visto da distribuição de partículas na rede, como uma tendência de as partículas de uma dada espécie encontrarem-se circundadas por aquelas de outra (o que alude, precisamente, ao processo de solvatação). Tal mecanismo é acompanhado por um favorecimento entrópico pois a possibilidade de formação de pares mistos assinala a ocorrência de um maior número de permutações entre os componentes, partindo-se do estágio inicial de dois subsistemas puros. Ambos os efeitos, tanto entrópicos quanto energéticos, convergem, na formação da energia livre, ao favorecimento da miscibilidade do sistema em toda a extensão do diagrama de fases, o que é evidenciado pela Figura 4-4.

Para  $\epsilon < 0$ , a despeito das interações mútuas entre  $A$  e  $B$  não favoráveis energeticamente, já que  $\epsilon_{AB} < \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2}$ , o processo de diluição é possível desde que as temperaturas sejam altas o suficiente para que os efeitos entrópicos predominem. O

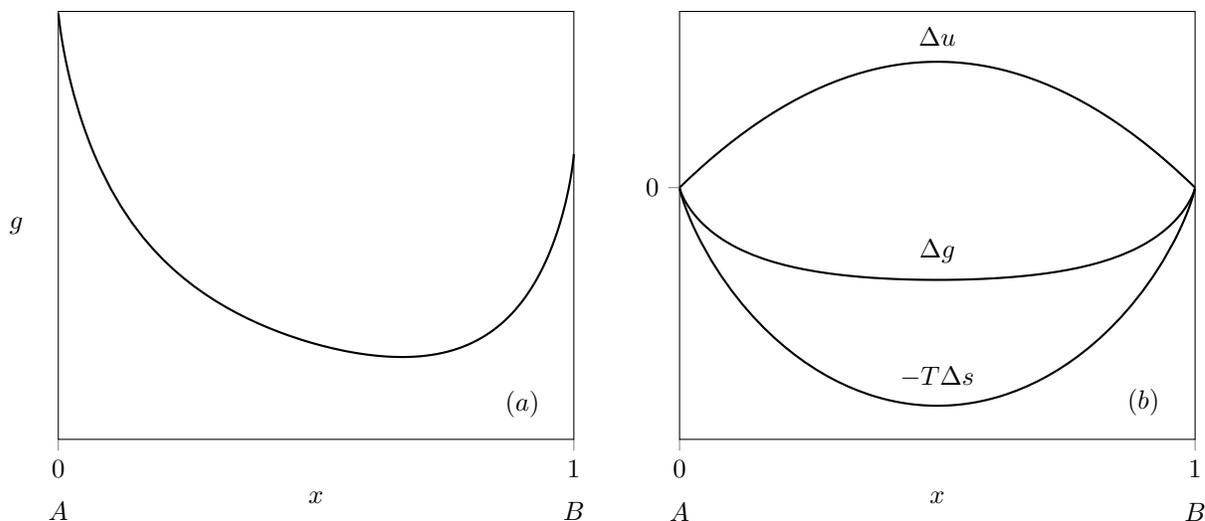


Figura 4-5: Para  $\epsilon < 0$ , a energia livre de Gibbs é representada em (a) e suas contribuições energética e entrópica em (b), para temperatura suficientemente alta (superior à temperatura crítica  $T^c$ ) de sorte a haver a miscibilidade completa entre soluto e solvente. Note o comportamento conflitante entre energia de mistura e entropia (a qual, em decorrência da elevada agitação térmica, apresenta caráter dominante sobre a ordem configuracional).

comportamento referido é ilustrado na Figura 4-5. Contudo, para temperaturas suficientemente baixas, a preferência energética na formação de pares  $AA$  e  $BB$  em detrimento de  $AB$  será de tamanho importância que, para manter-se estável, o sistema particiona-se em duas fases: uma rica e outra pobre em composição de uma dada espécie (tal opção contempla, de fato, a minimização do número de pares mistos). Vê-se que nesse caso os papéis antagônicos e competitivos das contribuições de energia configuracional e entropia são essenciais à ocorrência de estados de imiscibilidade, conforme assinala a Figura 4-6.

Das considerações anteriores desprendemos conceitos fundamentais ao estudo de misturas. Tais argumentos qualitativos sugerem que dependendo dos parâmetros de interação e da temperatura, o sistema pode não ser estável para uma dada composição, separando-se em diferentes fases cada uma das quais individualmente estáveis. Ou seja, para entendermos, sob o ponto de vista termodinâmico, como se processa a solubilidade entre soluto e solvente dependemos da análise dos domínios de estabilidade do sistema em uma ou mais fases em termos da convexidade da energia livre tanto global quanto localmente. Mapeando-se tal domínio, através da construção do diagrama de fases, poderemos inferir para quais composições e temperaturas en-

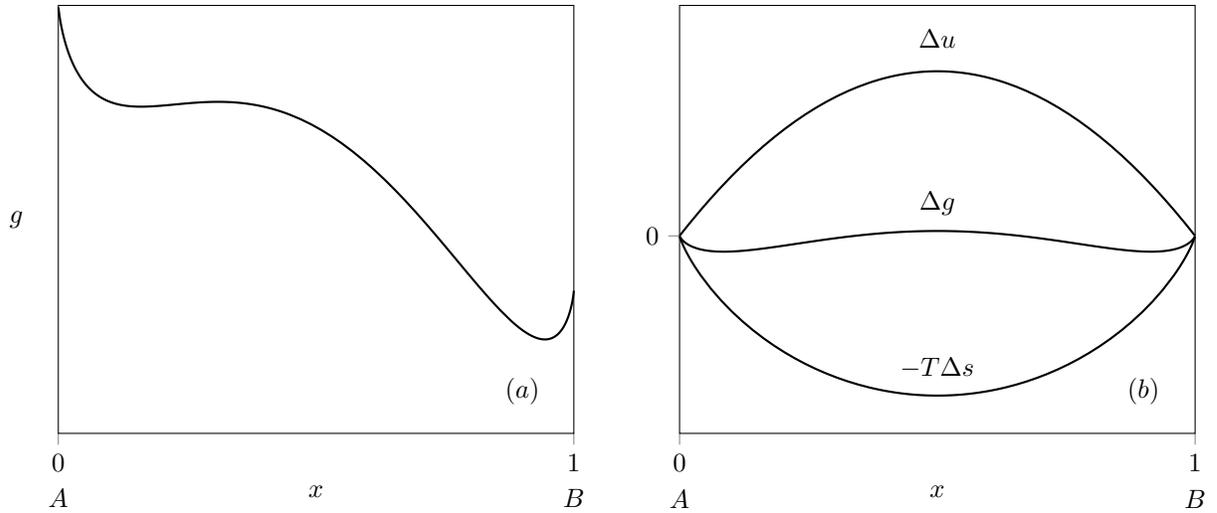


Figura 4-6: Para  $\epsilon < 0$ , a energia livre de Gibbs é representada em (a) e suas contribuições energética e entrópica em (b), para uma temperatura suficientemente baixa (inferior à temperatura crítica  $T^c$ ) de forma que ocorra uma transição de fase descontínua. A imiscibilidade dela conseqüente observa-se em virtude da preferência energética pela formação de pares de igual espécie em detrimento da baixa excitação térmica.

contraremos sistema em uma única fase, ou seja, obteremos informação acerca da miscibilidade de uma espécie em outra.

A transição referida é descontínua (de primeira ordem) entre fases de diferentes composições, as quais coalescem em um ponto crítico, a partir do qual transita-se continuamente de uma fase a outra. Tal ponto crítico exibido é obtido por uma condição sobre a curvatura da energia livre, localmente plana nesse estado. Conforme nossa análise, cumprem-se no ponto crítico as condições:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_T = 0, \quad (4.88)$$

$$\left(\frac{\partial^3 g}{\partial x^3}\right)_T = 0, \quad (4.89)$$

bem como

$$\left(\frac{\partial^4 g}{\partial x^4}\right)_T > 0. \quad (4.90)$$

A condição (4.88) determina tão somente a fronteira entre as regiões de instabilidade intrínseca e metaestabilidade [58]. Trata-se da curva espinodal, local geométrico do diagrama de fases assinalando a mudança de concavidade do potencial termodinâmico. Como

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_T = 2z\epsilon + \frac{k_B T}{x(1-x)}, \quad (4.91)$$

obtemos de imediato

$$k_B T = -2z\epsilon x(1-x). \quad (4.92)$$

Juntamente com

$$\left(\frac{\partial^3 g}{\partial x^3}\right)_T = k_B T \left\{ -\frac{1}{x^2} + \frac{1}{(1-x)^2} \right\} \quad (4.93)$$

aplicado a (4.89), tal equação fornece a composição crítica

$$x^c = \frac{1}{2}, \quad (4.94)$$

compatível com simetria entre  $A$  e  $B$ . Este resultado em (4.92) acarreta para a temperatura crítica

$$k_B T^c = -\frac{z\epsilon}{2}, \quad (4.95)$$

como fruto da igual importância entre energia térmica e a energia configuracional relativa à formação de pares (o que ratifica a ideia exposta de possibilidade de imiscibilidade para  $\epsilon < 0$ ). Ainda, satisfaz-se a relação (4.90) globalmente, uma vez que

$$\left(\frac{\partial^4 g}{\partial x^4}\right)_T = 2k_B T \left\{ \frac{1}{x^3} + \frac{1}{(1-x)^3} \right\} > 0 \quad (4.96)$$

para todo  $x$  e  $T > 0$ .

Para  $T < T^c$ , a região de coexistência de fases é determinada através da construção de Maxwell sobre cada isoterma, conforme a Figura 4-7(a) explicita. Enquanto subsistemas permissíveis a trocas de energia e partículas mutuamente, o equilíbrio termodinâmico estabelecido entre ambas as fases requer a igualdade dos campos  $T$  e  $\Theta$  como

$$T' = T'' \quad (4.97)$$

e

$$\Theta' = \Theta'' . \quad (4.98)$$

Como a diferença dos potenciais químicos estabelecida em (4.87), desprendemos das igualdades prévias

$$\begin{aligned} -z(\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA}) + 2z\epsilon x'_B + k_B T' \log \left( \frac{x'_B}{x'_A} \right) &= \\ &= -z(\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA}) + 2z\epsilon x''_B + k_B T'' \log \left( \frac{x''_B}{x''_A} \right) \\ \iff k_B T \log \left( \frac{x'_B x''_A}{x'_A x''_B} \right) &= 2z\epsilon(x''_B - x'_B) . \end{aligned} \quad (4.99)$$

Em decorrência da simetria entre partículas  $A$  e  $B$  exibida pelo modelo, segue que as composições coexistentes estão vinculadas de acordo com

$$x'_A = x''_B \quad (4.100)$$

$$x''_A = x'_B , \quad (4.101)$$

acarretando para ambas as fases

$$k_B T \log \left( \frac{x'_B}{x''_B} \right) = z\epsilon(x''_B - x'_B), \quad (4.102)$$

ou termos de uma única delas

$$k_B T \log \left( \frac{x'_B}{x'_A} \right) = z\epsilon(x'_A - x'_B). \quad (4.103)$$

Reexpressamos a composição

$$x_B = \frac{1+m}{2} \quad (4.104)$$

com  $-1 \leq m \leq 1$  em alusão à magnetização, o parâmetro de ordem no modelo de Ising. Simplificamos (4.103) a

$$k_B T \log \left( \frac{1+m}{1-m} \right) = -z\epsilon m, \quad (4.105)$$

colocando-a em sua conhecida forma

$$m = \tanh \left( -\frac{z\epsilon}{2k_B T} m \right) \quad (4.106)$$

$$\therefore m = \tanh \left( \frac{T^c}{T} m \right), \quad (4.107)$$

cujas soluções não nulas correspondem às composições coexistentes para cada temperatura  $T < T^c$ . Construimos, valendo-se de tais resultados, o diagrama de fases para a mistura conforme a Figura 4-8.

Façamos uma análise mais cuidadosa dessa transição. Como os potenciais  $\phi$ , os quais configuram a transformação de Legendre da energia de Gibbs com respeito à composição, de ambas as fases coexistentes devem ser iguais (de fato, temos que  $\phi = \mu_A$ )

$$\phi'(T, \Theta) = \phi''(T, \Theta) \quad (4.108)$$

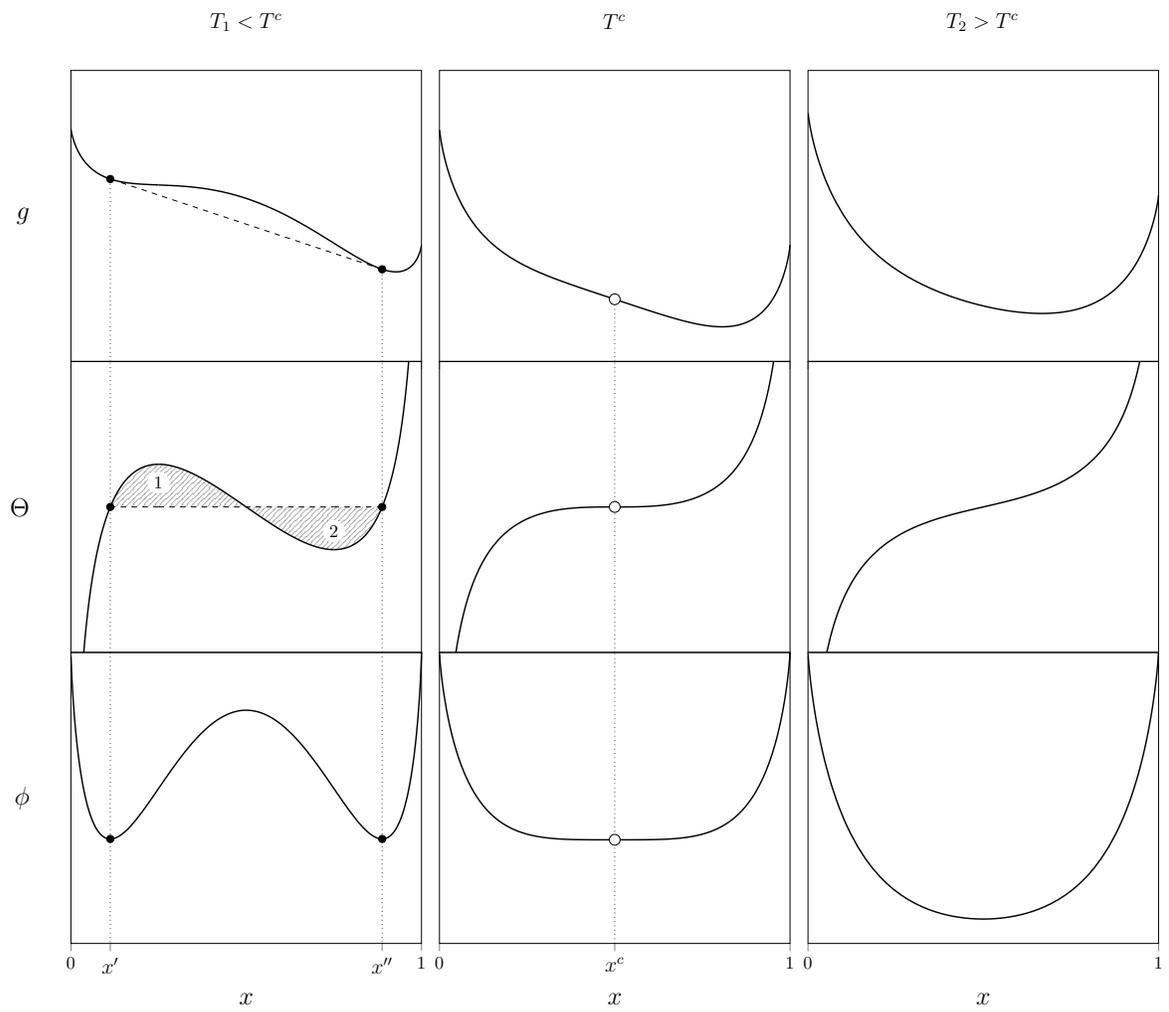


Figura 4-7: Representamos a energia livre de Gibbs, a diferença de potenciais químicos e o potencial  $\phi$  para temperatura inferior ( $T_1$ ), igual ( $T^c$ ) e superior ( $T_2$ ) à temperatura crítica.

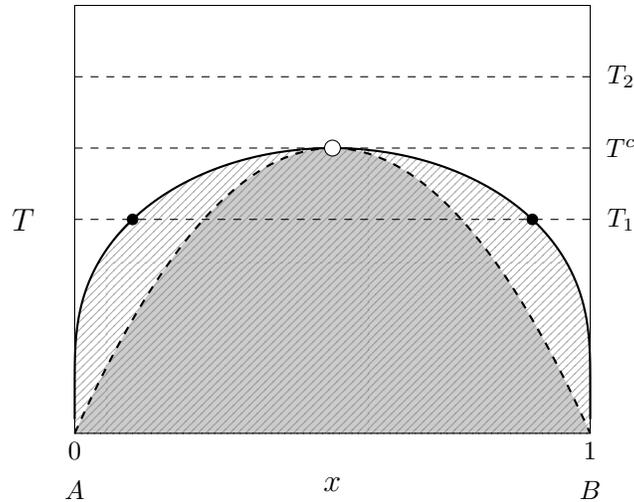


Figura 4-8: . A linha contínua representa a curva de coexistência a qual especifica as composições em equilíbrio ao longo da transição. Em particular, destacamos as composições  $x'$  e  $x''$  coexistem à temperatura  $T_1 < T^c$ . Acima da temperatura crítica temos miscibilidade completa para qualquer composição, conforme  $T_2$  exemplifica . A linha tracejada assinala, por sua vez, a curva espínodal, cuja região interior assinala estados intrinsecamente instáveis enquanto que a zona hachurada exterior designa os possíveis estados de equilíbrio metaestável.

a diferença de potenciais químicos  $\Theta$  na coexistência é tal que áreas das regiões hachuradas 1 e 2 assumem o mesmo valor. Tal procedimento garante a convexidade da energia livre de Gibbs como função da composição conforme Figura 4-7(b) mostra. Isso é apresentado na Figura 4-7(c), onde a minimização do potencial

$$\phi(T, \Theta) = \min_{0 \leq x \leq 1} \{g(T, x) - \Theta x\} \quad (4.109)$$

fornece a solução correta para  $x_0 = x_0(T, \Theta)$ , com  $\phi(T, \Theta) = g(T, x_0) - \Theta x_0$ .

Buscando uma justificativa heurística e intuitiva [96] para as aproximações referidas no início desta seção, procuramos atribuir uma probabilidade uniforme  $P(A)$  à ocupação de um dado sítio por uma partícula  $A$ , independentemente da configuração das demais. Em decorrência disso, esse parâmetro assume caráter global. Tal probabilidade pode ser vinculada simplesmente à concentração da espécie  $A$ , conforme

$$P(A) = \frac{N_A}{N_A + N_B} = x_A. \quad (4.110)$$

E o raciocínio aplica-se analogamente às partículas  $B$

$$P(B) = \frac{N_B}{N_A + N_B} = x_B . \quad (4.111)$$

De fato, cumprem-se as condições de normalização  $P(A) + P(B) = x_A + x_B = 1$  e positividade caros às probabilidades. Em contrapartida, definimos, no âmbito local, as probabilidades referentes à ocorrência de vizinhos adjacentes  $AA$ ,  $BB$  e  $AB$  conforme suas respectivas frações

$$P(AA) = \frac{N_{AA}}{\frac{zN}{2}} , \quad (4.112)$$

$$P(BB) = \frac{N_{BB}}{\frac{zN}{2}} , \quad (4.113)$$

$$P(AB) = \frac{N_{AB}}{\frac{zN}{2}} . \quad (4.114)$$

Tais parâmetros mensuram a configuração do sistema localmente. Aplicando-se a hipótese relativa à descorrelação local, podemos expressá-los em termos dos parâmetros de ordem global segundo

$$P(AA) = P(A)P(A) = x_A^2 , \quad (4.115)$$

$$P(BB) = P(B)P(B) = x_B^2 , \quad (4.116)$$

$$P(AB) = P(A)P(B) + P(B)P(A) = 2 x_A x_B . \quad (4.117)$$

Ou seja, na ausência de correlação local, os parâmetros locais tornam-se dependentes de parâmetros de ordem global. Novamente, perceba que  $P(AA) + P(BB) + P(AB) = 1$ . Observe que  $\langle N_{AB} \rangle$  é obtida condicionando o número total de pares de vizinhos adjacentes,  $\frac{zN}{2}$ , à probabilidade de ocorrência de um par  $AB$ ; logo

$$\langle N_{AB} \rangle = \frac{zN}{2} P(AB) = \frac{zN}{2} \frac{2N_A N_B}{N^2} = \frac{z N_A N_B}{N_A + N_B} , \quad (4.118)$$

conforme obtivemos anteriormente em (4.79). Valendo-se das interpretações prévias, escrevemos a energia configuracional total  $U$  ponderando a energia relativa a cada

par por sua respectiva probabilidade de ocorrência multiplicada pelo número total de pares

$$\begin{aligned} U &= -\frac{Nz}{2} \{\epsilon_{AA} P(AA) + \epsilon_{BB} P(BB) + \epsilon_{AB} P(AB)\} \\ &= -\frac{Nz}{2} \{\epsilon_{AA} x_A^2 + \epsilon_{BB} x_B^2 + 2\epsilon_{AB} x_A x_B\}. \end{aligned} \quad (4.119)$$

Manipulamos o resultado anterior

$$\begin{aligned} U &= -\frac{Nz}{2} \{\epsilon_{AA} x_A (1 - x_B) + \epsilon_{BB} x_B (1 - x_A) + 2\epsilon_{AB} x_A x_B\} \\ &= -\frac{Nz}{2} \{\epsilon_{AA} x_A + \epsilon_{BB} x_B + (2\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} - \epsilon_{BB}) x_A x_B\} \end{aligned} \quad (4.120)$$

de forma que a energia por partícula simplifique-se a

$$u = -\frac{z\epsilon_{AA}}{2} x_A - \frac{z\epsilon_{BB}}{2} x_B - z\epsilon_{AB} x_A x_B. \quad (4.121)$$

Dada uma distribuição de probabilidades, é possível associá-la a uma entropia [97]

$$s = -k_B \sum_i P_i \log P_i \quad (4.122)$$

a qual, aplicada ao caso de interesse, origina

$$\begin{aligned} s &= -k_B \{P(A) \log P(A) + P(B) \log P(B)\} \\ &= -k_B \{x_A \log x_A + x_B \log x_B\}. \end{aligned} \quad (4.123)$$

Reunindo ambas as contribuições, energética e entrópica, formamos a energia livre

$$\begin{aligned} g &= u - Ts \\ &= -\frac{z\epsilon_{AA}}{2} x_A - \frac{z\epsilon_{BB}}{2} x_B - z\epsilon_{AB} x_A x_B + k_B T \{x_A \log x_A + x_B \log x_B\} \end{aligned}$$

condizente com a expressão prévia (4.84).

Conforme a interpretação da solubilidade relatada no capítulo anterior, sua ava-

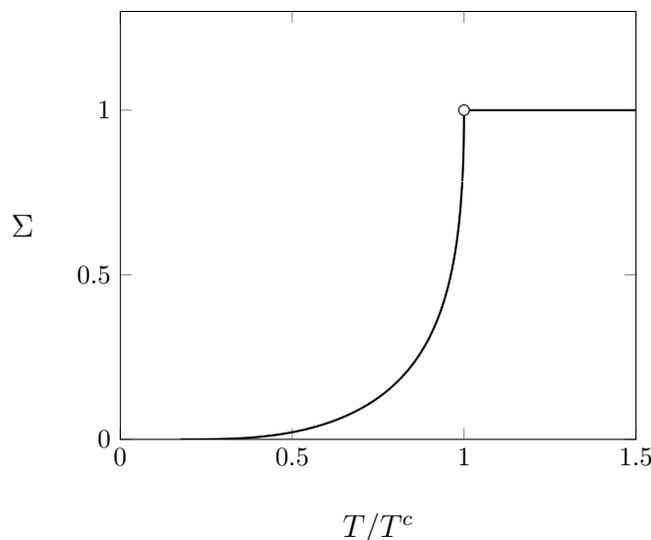


Figura 4-9: A solubilidade  $\Sigma$  como função da temperatura e sua tendência monótona; acima da temperatura crítica a miscibilidade é irrestrita.

liação ocorre sobre a linha de coexistência; partindo-se do diagrama de fases calculado previamente extraímos, de imediato, a curva de solubilidade como função da temperatura reportada na Figura 4-9. Note que seu aumento é monotônico com a temperatura e acima do ponto crítico temos miscibilidade completa. Retornando à expressão (4.102), identificamos a solubilidade no limite de diluição infinita como

$$\Sigma = \exp\left(\frac{z\epsilon}{k_B T}\right). \quad (4.124)$$

Sobressai-se, pois, a seguinte questão: como dar significado físico a tal resultado? A relação para a solubilidade provém da porção entrópica da diferença de potenciais químicos  $\Theta$ . É crucial, portanto, entender precisamente as diferentes contribuições sobre a variação da energia livre com a composição aos potenciais químicos, que juntamente com a temperatura nivelam o equilíbrio de fases. A ideia é valer-se do método de inserção de Widom aplicado a  $\Theta = \mu_B - \mu_A$ . Devemos adaptá-lo, contudo, ao caso discreto o qual introduz um empecilho adicional. Como uma rede é dotada de certa estrutura a introdução de uma partícula nova ao sistema carece de sentido físico; a natureza do campo  $\Theta$  sugere, em contrapartida, que substituamos partículas de uma espécie por outra de maneira a conservarmos seu caráter de rede e o número total

de sítios. Logo, dividimos o processo em duas etapas: a retirada de uma partícula  $A$  seguida da introdução de uma partícula  $B$  à temperatura constante. A contribuição à energia livre devido à retirada de  $A$  é

$$\mu_A = G(T, N_A, N_B) - G(T, N_A - 1, N_B) , \quad (4.125)$$

enquanto que a contribuição à energia livre devido à inserção de  $B$

$$\mu_B = G(T, N_A - 1, N_B + 1) - G(T, N_A - 1, N_B) , \quad (4.126)$$

contanto que tomemos o limite termodinâmico apropriadamente. Reunindo ambos escrevemos

$$\Theta = \mu_B - \mu_A = G(T, N_A - 1, N_B + 1) - G(T, N_A, N_B) , \quad (4.127)$$

relacionando-a diretamente com a função de partição

$$\begin{aligned} \exp[-\beta\Theta] &= \exp\{-\beta[G(T, N_A - 1, N_B + 1) - G(T, N_A, N_B)]\} \\ &= \frac{Q(\beta, N_A - 1, N_B + 1)}{Q(\beta, N_A, N_B)} \end{aligned} \quad (4.128)$$

Reexpressamos a função de partição segundo a parametrização via variáveis de ocupação

$$Q(\beta, N_A, N_B) = \sum_{\substack{\{\eta_1, \dots, \eta_N\} \\ \sum_{i=1}^N \eta_i = N_A}} \exp\{-\beta E(\eta_1, \dots, \eta_N)\} . \quad (4.129)$$

A ideia acerca da troca de uma partícula por outra nos impele a examinar o sistema sob a perspectiva de uma partícula situada em um dado sítio  $k$ . Recorremos, então, à decomposição do Hamiltoniano

$$E_A(\eta_1, \dots, \eta_N) = \Phi(\eta_1, \dots, \eta_{k-1}, \eta_{k+1}, \dots, \eta_N) + \Psi_A^{(k)}(\eta_1, \dots, \eta_{k-1}, \eta_{k+1}, \dots, \eta_N)$$

$$E_B(\eta_1, \dots, \eta_N) = \Phi(\eta_1, \dots, \eta_{k-1}, \eta_{k+1}, \dots, \eta_N) + \Psi_B^{(k)}(\eta_1, \dots, \eta_{k-1}, \eta_{k+1}, \dots, \eta_N)$$

onde  $\Phi$  exclui os termos da energia referentes a  $k$  e  $\Psi$  considera as interações da partícula sitiada em  $k$  com as demais (no caso particular, seus primeiros vizinhos) dependendo da espécie fixada. Reescrevemos a função geradora (4.129) de acordo com o novo referencial, dentro da perspectiva de uma partícula  $A$

$$Q(\beta, N_A, N_B) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \sum_{\substack{\{\eta_1, \dots, \eta_{k-1}, \eta_{k+1}, \dots, \eta_N\} \\ \sum_{i=1}^N \eta_i = N_A - 1}} \exp[-\beta(\Psi_A^{(k)} + \Phi)] . \quad (4.130)$$

Aplicado à etapa seguinte, caracterizada pela inserção de uma partícula  $B$ :

$$Q(\beta, N_A - 1, N_B + 1) = \frac{(N_A + N_B)!}{(N_A - 1)! (N_B + 1)!} \times \\ \times \sum_{\substack{\{\eta'_1, \dots, \eta'_{k-1}, \eta'_{k+1}, \dots, \eta'_N\} \\ \sum_{i=1}^N \eta'_i = N_A - 1}} \exp[-\beta(\Psi_B^{(k)} + \Phi')] . \quad (4.131)$$

Perceba que para cada microestado  $\{\eta_1, \dots, \eta_N\}$  da etapa inicial existe um outro microestado final correspondente  $\{\eta'_1, \dots, \eta'_N\}$  tal que sejam distintos apenas pelo sítio  $k$ , este originalmente ocupado por  $A$  e posteriormente por  $B$ . Ou seja, cumprem-se tanto

$$\eta'_i = \eta_i , \quad \forall \quad i \neq k \quad (4.132)$$

quanto

$$\rho'_k = 1 , \quad \eta_k = 1 . \quad (4.133)$$

Inserindo a identidade

$$\exp[\beta\Psi_A^{(k)}] \exp[-\beta\Psi_A^{(k)}] = 1 \quad (4.134)$$

e aplicando as observações (4.132) e (4.133), expressamos (4.131) por

$$Q(\beta, N_A - 1, N_B + 1) = \frac{(N_A + N_B)!}{(N_A - 1)!(N_B + 1)!} \times$$

$$\times \sum_{\substack{\{\eta_1, \dots, \eta_{k-1}, \eta_{k+1}, \dots, \eta_N\} \\ \sum_{i=1}^N \eta_i = N_A - 1}} \exp[-\beta\Psi_B^{(k)}] \exp[\beta\Psi_A^{(k)}] \exp[-\beta\Psi_A^{(k)}] \exp[-\beta\Phi],$$

onde um rearranjo de termos provê

$$Q(\beta, N_A - 1, N_B + 1) = \frac{(N_A + N_B)!}{(N_A - 1)!(N_B + 1)!} \times$$

$$\times \sum_{\substack{\{\eta_1, \dots, \eta_{k-1}, \eta_{k+1}, \dots, \eta_N\} \\ \sum_{i=1}^N \eta_i = N_A - 1}} \exp[-\beta(\Psi_B^{(k)} - \Psi_A^{(k)})] \exp[-\beta E_A].$$

Transportando tais conclusões a (4.128), obtemos

$$\frac{Q(\beta, N_A - 1, N_B + 1)}{Q(\beta, N_A, N_B)} = \frac{N_A}{N_B + 1} \frac{\sum_{\substack{\{\eta_1, \dots, \eta_{k-1}, \eta_{k+1}, \dots, \eta_N\} \\ \sum_{i=1}^N \eta_i = N_A - 1}} \exp[-\beta(\Psi_B^{(k)} - \Psi_A^{(k)})] \exp[-\beta E_A]}{\sum_{\substack{\{\eta_1, \dots, \eta_{k-1}, \eta_{k+1}, \dots, \eta_N\} \\ \sum_{i=1}^N \eta_i = N_A - 1}} \exp[-\beta E_A]}.$$

Note que as somas representam um média sobre  $N - 1$  partículas ( $N_A - 1$  partículas do tipo  $A$  e  $N_B$  partículas do tipo  $B$ ) levando-se em conta que o sítio  $k$  foi ocupado originalmente por uma partícula  $A$ ; denotemo-la por  $\langle \dots \rangle_k$ . A quantidade alvo da média trata da diferença entre a energia de ligação de partículas  $B$  e  $A$  com o restante

do sistema em um ponto fixo da rede (avaliada mediante seu peso de Boltzmann). Ainda, no limite termodinâmico é válido  $\frac{N_B+1}{N} \rightarrow \frac{N_B}{N} = x_B$  de sorte que

$$\frac{Q(\beta, N_A - 1, N_B + 1)}{Q(\beta, N_A, N_B)} = \frac{x_A}{x_B} \left\langle \exp[-\beta(\Psi_B^{(k)} - \Psi_A^{(k)})] \right\rangle_k . \quad (4.135)$$

Revisitamos a diferença de potenciais químicos (4.87) de forma a expressá-la em um formato que contemple seu significado em maior plenitude:

$$\Theta = -k_B T \log \left\langle \exp[-\beta(\Psi_B^{(k)} - \Psi_A^{(k)})] \right\rangle_k + k_B T \log \left( \frac{x}{1-x} \right) . \quad (4.136)$$

Podemos interpretar a média performada como o trabalho configuracional para se substituir uma partícula  $A$  por outra do tipo  $B$  em uma célula fixa assinalado por  $W(-A, +B; x)$ . O segundo termo, por sua vez, vincula-se à energia de liberação do sítio  $k$ ; isto é, traduz a possibilidade de se escolher outras células, aludindo à acessibilidade aos demais pontos da rede. Como consequência da homogeneidade do sistema, tal procedimento independe da célula  $k$ .

No caso do modelo estudado, a porção do Hamiltoniano concernente à posição  $k$  é

$$\Psi_A^{(k)} = -\epsilon_{AA} \sum_{j=1}^N \lambda_{kj} \eta_j - \epsilon_{AB} \sum_{j=1}^N \lambda_{kj} \rho_j \quad (4.137)$$

bem como

$$\Psi_B^{(k)} = -\epsilon_{BB} \sum_{j=1}^N \lambda_{kj} \rho_j - \epsilon_{AB} \sum_{j=1}^N \lambda_{kj} \eta_j , \quad (4.138)$$

segundo (4.38). A hipótese de ausência de correlação local, a qual constitui o cerne da aproximação de Bragg-Williams, implica uma grande simplificação

$$\left\langle \exp[-\beta(\Psi_B^{(k)} - \Psi_A^{(k)})] \right\rangle_k = \exp \left\langle \left[ -\beta(\Psi_B^{(k)} - \Psi_A^{(k)}) \right] \right\rangle_k , \quad (4.139)$$

onde empregamos as hipóteses (4.42) e (4.43). Reunindo-se (4.137) e (4.138) em (4.139), extraímos

$$\begin{aligned} W(-A, +B; x) &= -z\epsilon_{BB}x_B - z\epsilon_{AB}x_A + z\epsilon_{AA}x_A + z\epsilon_{AB}x_B \\ &= -z(\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA}) + 2z\epsilon x, \end{aligned} \quad (4.140)$$

compatível com a expressão (4.87).

Alternativamente, é conveniente desenvolvemos uma descrição intuitiva de tais procedimentos baseada nas considerações prévias deste capítulo. O trabalho configuracional [98] necessário à remoção de uma partícula  $A$  em um dado sítio do sistema, caracterizado por uma composição  $x$ , é simplesmente igual ao negativo das energias de ligação ponderada por suas respectivas probabilidades de ocorrência e pelo número de primeiros vizinhos; denotando-o por  $W(-A; x)$  explicitamos seu significado conforme

$$\begin{aligned} W(-A; x) &= +z[\epsilon_{AA}P(A) + \epsilon_{AB}P(B)] \\ &= +z(\epsilon_{AA}x_A + \epsilon_{AB}x_B). \end{aligned} \quad (4.141)$$

A mesma ideia aplica-se à adição de uma partícula  $B$  na mesma posição agora vacante:

$$\begin{aligned} W(+B; x) &= -z[\epsilon_{AB}P(A) + \epsilon_{BB}P(B)] \\ &= -z(\epsilon_{AB}x_A + \epsilon_{BB}x_B). \end{aligned} \quad (4.142)$$

O trabalho configuracional total  $W(-A, +B; x)$  é a soma algébrica das contribuições de cada etapa, totalizando

$$\begin{aligned} W(-A, +B; x) &= W(-A; x) + W(+B; x) \\ &= -z(\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA}) + 2z\epsilon x, \end{aligned} \quad (4.143)$$

em consonância com (4.140). Retornamos à condição

$$\Theta' = \Theta'' \quad (4.144)$$

agora sob a perspectiva trazida por (4.136). Dela extraímos

$$\begin{aligned} W(-A, +B; x') + k_B T \log \left( \frac{x'}{1-x'} \right) &= \\ &= W(-A, +B; x'') + k_B T \log \left( \frac{x''}{1-x''} \right). \end{aligned} \quad (4.145)$$

Mas a simetria manifesta em seu Hamiltoniano implica

$$W(-A, +B; x) = -W(+A, -B; x), \quad (4.146)$$

de forma que

$$\frac{x'}{x''} = \exp \left\{ -\frac{W(-A, +B; x') + W(+A, -B; x'')}{2k_B T} \right\}. \quad (4.147)$$

No limite de diluição infinita, para o qual se tem  $x' \rightarrow 0$  bem como  $x'' \rightarrow 1$ , tal resultado reduz-se a

$$\Sigma = \exp \left\{ -\frac{W(-A, +B) + W(+A, -B)}{2k_B T} \right\}, \quad (4.148)$$

onde  $W(-A, +B)$  designa o trabalho configuracional vinculado à retirada de uma partícula  $A$  de uma fase rica em  $A$  e a colocação de uma partícula  $B$  na posição vacante; tal partícula  $B$  é oriunda da outra fase rica em  $B$  a qual recebe a partícula desprendida no processo anterior ( $W(+A, -B)$  denota a contribuição energética desse processo). Nesse contexto, a solubilidade pode ser entendida como uma taxa de transição referente à transferência de partículas de espécies distintas ente fases coexistentes puras. A Figura 4-10 ilustra o processo descrito em etapas.

Para finalizarmos, note que o valor médio assumido para  $N_{AB}$  em (4.83) é exato no sentido ideal e também no correspondente limite de altas temperaturas, de forma que podemos pensar nele como assinalando aleatoriedade na mistura (random mixing). Perceba que chegamos ao mesmo resultado através de uma hipótese aparentemente menos restritiva [99] e que de fato corrobora a sentido de capturar os efeitos de distribuição aleatória. Para tal assumimos que as correlações sejam insensíveis ao tipo

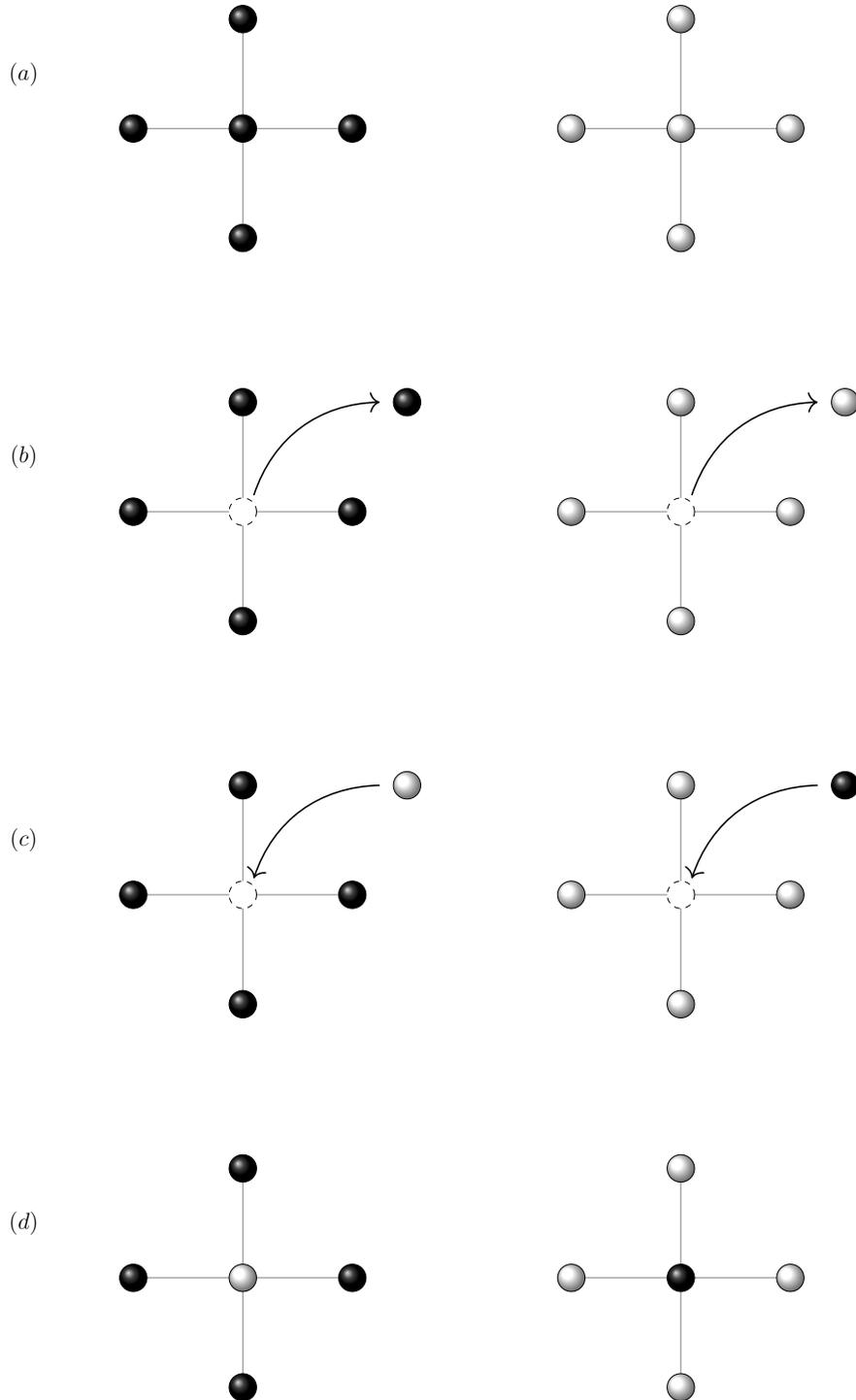


Figura 4-10: Em (a) temos a vizinhança de duas partículas: uma pertencente a uma fase rica em  $B$  e outra a uma rica em  $A$ . A seguir, em (b) ilustramos a remoção delas sob um custo energético de  $z\epsilon_{BB}$  e  $z\epsilon_{AA}$ , respectivamente. O item (c) apenas sinaliza os sítios vacantes em decorrência do processo anterior. Em (d) tais partículas são trocadas entre as fases coexistentes com ganho energético de  $-z\epsilon_{AB}$  em ambos os casos. A soma sobre cada etapa fornece  $W(+A, -B) = -z(\epsilon_{AB} - \epsilon_{BB})$  bem como  $W(-A, +B) = -z(\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA})$ . Aplicando (4.148), obtemos o resultado desejado  $\Sigma = \exp\left(\frac{z\epsilon}{k_B T}\right)$ .

de par examinado, com

$$C_{AA}(i, j) = C_{BB}(i, j) = C_{AB}(i, j) \quad (4.149)$$

$\forall i, j$ . Em especial, analisemos as possíveis igualdades em (4.149) para primeiros vizinhos.

$$\begin{aligned} C_{AB}(i, j) &= C_{AA}(i, j) \\ \iff \langle \eta_i \rho_j \rangle - x_A x_B &= \langle \eta_i \eta_j \rangle - x_A^2. \end{aligned} \quad (4.150)$$

Rearranjando termos e usando (4.55)

$$\begin{aligned} \langle \eta_i \rho_j \rangle &= x_A x_B - x_A^2 + \langle \eta_i \eta_j \rangle \\ \iff \langle \eta_i \rho_j \rangle &= x_A x_B - x_A^2 + x_A - \langle \eta_i \rho_j \rangle \\ \iff 2\langle \eta_i \rho_j \rangle &= x_A x_B - x_A^2 + x_A \\ \iff 2\langle \eta_i \rho_j \rangle &= x_A x_B + x_A(1 - x_A) \\ \iff \langle \eta_i \rho_j \rangle &= x_A x_B. \end{aligned} \quad (4.151)$$

As demais igualdades juntamente com os vínculos fornecem as relações (4.77) e (4.78), válidas para  $i$  e  $j$  células adjacentes.

## 4.4 Análise das Aproximações

Inspirado na ideia de a função de partição ser essencialmente uma função geradora de momentos, analisemos o termo de excesso sob tal perspectiva. No ensemble canônico, segundo o qual fazemos essa análise, a energia do sistema é permitida flutuar mediante a interação térmica com um reservatório, mantendo-se o número de partículas de cada componente fixo. Observe que, em decorrência de (4.13), a variação da energia ocorre mediante a alteração do número de pares mistos  $N_{AB}$ . Nesse contexto, tal parâmetro assume o caráter de variável aleatória. Perceba que a função  $M(q)$  atua

de fato como uma função geradora de momentos relativamente à distribuição  $\omega$ . Uma função geradora de momentos  $M(q)$  fornece a partir de seus coeficientes de Taylor os momentos da variável aleatória para toda ordem. Definimos o valor esperado de um observável  $\Psi$  com respeito à densidade  $\omega$  por

$$\langle \Psi \rangle_0 = \sum_{N_{AB}} \omega \Psi \quad (4.152)$$

e, portanto,

$$M(q) = \sum_{N_{AB}} \omega e^{q N_{AB}} = \langle e^{q N_{AB}} \rangle_0 . \quad (4.153)$$

Sua expansão em série de potências fornece

$$M(q) = \langle e^{q N_{AB}} \rangle_0 = \left\langle \sum_{n=0}^{\infty} \frac{q^n N_{AB}^n}{n!} \right\rangle_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \langle N_{AB}^n \rangle_0 \frac{q^n}{n!} , \quad (4.154)$$

com coeficientes

$$\mu_n = \left. \frac{\partial^n M}{\partial q^n} \right|_{q=0} = \langle N_{AB}^n \rangle_0 . \quad (4.155)$$

A média canônica de um observável é, por sua vez, denotada por

$$\langle \Psi \rangle = \frac{\sum_{N_{AB}} \Psi \Omega e^{-\beta E}}{\sum_{N_{AB}} \Omega e^{-\beta E}} . \quad (4.156)$$

Mas, usando (4.13), reescrevemo-la como

$$\langle \Psi \rangle = \frac{\sum_{N_{AB}} \Psi \omega e^{\beta \epsilon N_{AB}}}{\sum_{N_{AB}} \omega e^{\beta \epsilon N_{AB}}} \quad (4.157)$$

de forma que ao avaliarmos a média canônica para  $q = \beta \epsilon = 0$  obtemos a média segundo a distribuição  $\omega$

$$\langle \Psi \rangle|_{q=0} = \langle \Psi \rangle_0 , \quad (4.158)$$

o que justifica a notação empregada. A função geradora de cumulantes, a qual é precursora da energia livre de excesso, é simplesmente

$$K(q) = \log M(q) \quad (4.159)$$

com coeficientes, os cumulantes, definidos segundo sua expansão em série de potências

$$K(q) = \sum_{n=0}^{\infty} \langle N_{AB}^n \rangle_0^c \frac{q^n}{n!}, \quad (4.160)$$

conforme

$$\kappa_n = \left. \frac{\partial^n K}{\partial q^n} \right|_{q=0} \equiv \langle N_{AB}^n \rangle_0^c. \quad (4.161)$$

Basicamente, sua relação com o potencial termodinâmico, exposta em (4.23), reside na relação

$$K(q) = qY(q). \quad (4.162)$$

Aplicando a expansão do logaritmo da função geradora de momentos

$$\log(1+h) = h - \frac{h^2}{2} + \frac{h^3}{3} + \dots \quad (4.163)$$

desprende-se a função geradora de cumulantes explicitamente

$$\begin{aligned} K(q) &= \log \left( 1 + \langle N_{AB} \rangle_0 q + \langle N_{AB}^2 \rangle_0 \frac{q^2}{2!} + \langle N_{AB}^3 \rangle_0 \frac{q^3}{3!} + \dots \right) \\ &= \langle N_{AB} \rangle_0 q + \left( \frac{\langle N_{AB}^2 \rangle_0}{2!} - \frac{\langle N_{AB} \rangle_0^2}{2} \right) q^2 + \\ &+ \left( \frac{\langle N_{AB}^3 \rangle_0}{3!} - \frac{\langle N_{AB} \rangle_0 \langle N_{AB}^2 \rangle_0}{2} + \frac{\langle N_{AB} \rangle_0^3}{3} \right) q^3 + \dots \end{aligned} \quad (4.164)$$

Arranjando os termos na forma

$$\begin{aligned} K(q) &= \langle N_{AB} \rangle_0 q + \frac{1}{2!} \left( \langle N_{AB}^2 \rangle_0 - \langle N_{AB} \rangle_0^2 \right) q^2 + \\ &+ \frac{1}{3!} \left( \langle N_{AB}^3 \rangle_0 - 3 \langle N_{AB} \rangle_0 \langle N_{AB}^2 \rangle_0 + 2 \langle N_{AB} \rangle_0^3 \right) q^3 + \dots \end{aligned} \quad (4.165)$$

destacamos diretamente seus coeficientes, os cumulantes em cada ordem

$$\langle N_{AB} \rangle_0^c = \langle N_{AB} \rangle_0 \quad (4.166)$$

$$\langle N_{AB}^2 \rangle_0^c = \langle N_{AB}^2 \rangle_0 - \langle N_{AB} \rangle_0^2 \quad (4.167)$$

$$\langle N_{AB}^3 \rangle_0^c = \langle N_{AB}^3 \rangle_0 - 3\langle N_{AB} \rangle_0 \langle N_{AB}^2 \rangle_0 + 2\langle N_{AB} \rangle_0^3 \quad (4.168)$$

⋮

Dessa forma, o termo em ordem zero fornece a aproximação de Bragg-Williams; até primeira ordem a aproximação de Bethe [100, 101], por sua vez, concorda com a expansão em cumulantes formulada (incorpora dependência da média do número de pares com a temperatura [102]). A solução completa corresponde, no caso bidimensional (rede quadrada) à solução de Onsager [103], sem que altere a forma qualitativa do diagrama de fases. A etapa seguinte em nosso estudo seria incluir os efeitos do volume e pressão até então suprimidos; para tal, prosseguimos com a ideia da aproximação de Bragg-Williams desenvolvida transportando-a ao espaço contínuo. Em detrimento de uma possível análise discreta através da inclusão de sítios vacantes, escolhemos incluir a importância do volume diretamente no contínuo pois as aproximações efetiva para as interações desembocam no modelo de van der Waals para misturas (uma extensão do modelo de van der Waals para substância simples, cujos resultados são de conhecimento geral). Nesse caso veremos que a topologia do diagrama de fases assume maior complexidade e riqueza, o que afetará a dependência da solubilidade com os parâmetros macroscópicos como pressão e temperatura.

# Capítulo 5

## Modelo de van der Waals

Usamos nesta seção o modelo de van der Waals estendido ao caso de misturas para ilustrar a complexidade topológica dos diagramas de fase e a consequente possibilidade de mínimos na solubilidade (em relação à sua variação com a temperatura ou pressão) a partir da variação de parâmetros que mensuram a interação entre as espécies. É importante conceder atenção a complicações inerentes à presença de um maior número de graus de liberdade [104–106], como o surgimento de novas fases e a possibilidade da já referida azeotropia. De fato, mostramos um mínimo na solubilidade, suas implicações físicas exibidas pelas funções de estado, bem como geométricas, latentes em seu diagrama de fases cuja generalidade não se restringe ao presente modelo.

### 5.1 Uma breve descrição do modelo

Historicamente, foi também proposto por van der Waals [107–111] como uma forma simples de se interpolar seu modelo original ao caso de misturas binárias [112, 113]. A complexidade do diagramas de fases impediu, à época, a condução de sua análise exata. À função de partição para uma mistura [114] (a qual pode ser obtida por uma expansão em clusters [115], passando ao ensemble grão-canônico) podemos atribuir a seguinte forma

$$Q(T, V, N_1, N_2) = \frac{1}{N_1!N_2!} \frac{1}{\Lambda_1^{3N_1}\Lambda_2^{3N_2}} (V - Nb)^N \exp \left[ \frac{N(N-1)a}{k_BTV} \right]. \quad (5.1)$$

onde consideramos a interação efetiva e o efeito de volume excluído [116] como funções quadráticas na composição (ou número de partículas de cada espécie) com

$$a(x_1, x_2) = a_{11}x_1^2 + 2a_{12}x_1x_2 + a_{22}x_2^2 \quad (5.2)$$

e

$$b(x_1, x_2) = b_{11}x_1^2 + 2b_{12}x_1x_2 + b_{22}x_2^2. \quad (5.3)$$

Tal solução é exata quando consideramos o problema análogo em uma dimensão [117–119]. Intuitivamente, para  $a = 0$  e  $b = 0$  a função de partição reduz-se à descrição de uma mistura de gases ideais. De (5.1) extraímos a energia livre tomando-se adequadamente o limite termodinâmico

$$\begin{aligned} f(T, V, x_1, x_2) &= -k_B T x_1 \left\{ 1 + \log \left[ \frac{v - b(x_1, x_2)}{x_1 \Lambda_1^3} \right] \right\} - \\ &- k_B T x_2 \left\{ 1 + \log \left[ \frac{v - b(x_1, x_2)}{x_2 \Lambda_2^3} \right] \right\} - \frac{a(x_1, x_2)}{v}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Ou incorporando-se o vínculo  $x_1 + x_2 = 1$ , definimos  $x = x_2$  e reescrevemo-la como

$$\begin{aligned} f(T, v, x) &= -k_B T (1 - x) \left\{ 1 + \log \left[ \frac{v - b(x)}{(1 - x) \Lambda_1^3} \right] \right\} - \\ &- k_B T x \left\{ 1 + \log \left[ \frac{v - b(x)}{x \Lambda_2^3} \right] \right\} - \frac{a(x)}{v}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

De tal relação fundamental seguem as equações de estado, entre as quais a entropia por partícula  $s$

$$s = - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{v,x} = k_B \left\{ \frac{5}{2} + (1 - x) \log \left[ \frac{v - b(x)}{(1 - x) \Lambda_1^3} \right] + x \log \left[ \frac{v - b(x)}{x \Lambda_2^3} \right] \right\}, \quad (5.6)$$

a pressão  $P$

$$P = - \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_{T,x} = \frac{k_B T}{v - b(x)} - \frac{a(x)}{v^2}, \quad (5.7)$$

e a diferença de potenciais químicos  $\Theta = \mu_2 - \mu_1$

$$\begin{aligned}\Theta = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{T,v} &= k_B T \log\left(\frac{x}{1-x}\right) - \frac{3}{2}k_B T \log\left(\frac{m_2}{m_1}\right) + \\ &+ 2k_B T \frac{[(b_{11} + b_{12} - 2b_{12})x - (b_{12} - b_{11})]}{v - b(x)} - \\ &- \frac{2[(a_{11} + a_{12} - 2a_{12})x - (a_{12} - a_{11})]}{v}.\end{aligned}\quad (5.8)$$

As energias livres concernentes às composições puras dadas por  $f_1^0(T, v) = f(T, v, 0)$  e  $f_2^0(T, v) = f(T, v, 1)$  assumem o formato

$$f_1^0 = -k_B T \left\{ 1 + \log\left(\frac{v - b_{11}}{\Lambda_1^3}\right) \right\} - \frac{a_{11}}{v} \quad (5.9)$$

bem como

$$f_2^0 = -k_B T \left\{ 1 + \log\left(\frac{v - b_{22}}{\Lambda_2^3}\right) \right\} - \frac{a_{22}}{v}. \quad (5.10)$$

Com isso, a energia livre de Helmholtz associada ao processo de mistura, dada por

$$\Delta f = f(T, v, x) - (1-x)f_1^0 - xf_2^0, \quad (5.11)$$

assume a forma

$$\begin{aligned}\Delta f &= -k_B T \left\{ -(1-x) \log(1-x) - x \log x + (1-x) \log\left(\frac{v - b(x)}{v - b_{11}}\right) \right. \\ &\quad \left. + x \log\left(\frac{v - b(x)}{v - b_{22}}\right) \right\} - \frac{(2a_{12} - a_{11} - a_{22})}{v} x(1-x).\end{aligned}\quad (5.12)$$

Tomando-se partículas de mesmo volume excluído,  $b_{11} = b_{22} = b_{12} = b$ , temos que  $b(x) = b$ . Logo, simplificamos a expressão prévia para

$$\Delta f = -k_B T \{ -(1-x) \log(1-x) - x \log x \} - \frac{(2a_{12} - a_{11} - a_{22})}{v} x(1-x). \quad (5.13)$$

Note a semelhança com a energia livre referente ao modelo de Bragg-Williams analisado na seção anterior, com destaque inclusive ao termo que estima a discrepância da interação entre espécies distintas com a média das interações entre iguais. Isso é esperado uma vez que ambas se enquadram em uma teoria de campo médio, a qual trata interações como efetivas [120]. Além disso, a rede sem espaços vacantes não captura a diferença entre o volume das partículas; o volume do sistema, contudo, continua a desempenhar papel importante uma vez que regula a intensidade com que as interações são percebidas pela partículas. A seguir, verifiquemos mais detalhadamente como tal modelo se reduz ao caso de Bragg-Williams em uma situação limite específica e que servirá como guia à análise dos diagramas de fase.

## 5.2 O Limite de Pressão Infinita

Tomamos o caso de partículas de mesmo volume excluído a despeito da espécie. Considerando o sistema em seu estado de empacotamento máximo, temos que  $P \rightarrow \infty$  implica  $v \rightarrow b$ . Logo, a porção de mistura da energia livre de Helmholtz (5.13) simplifica-se a

$$\Delta f_\infty = -k_B T \{ -(1-x) \log(1-x) - x \log x \} - \frac{(2a_{12} - a_{11} - a_{22})}{b} x(1-x). \quad (5.14)$$

Ainda, em decorrência da hipótese supracitada, a variação do volume em decorrência da mistura é simplesmente  $\Delta v_\infty = 0$ . Isso acarreta

$$\begin{aligned} \Delta g_\infty &= \Delta f_\infty + P \Delta v_\infty \\ &= \Delta f_\infty. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Notamos que nesse regime o modelo aproxima-se ao de Bragg-Williams discutido no Capítulo 4. Analogamente, é possível a separação em fases desde que haja uma preferência de as partículas de uma mesma espécie estarem próximas umas às outras.

Tal condição é assinalada precisamente por

$$a_{12} < \frac{a_{12} + a_{22}}{2} . \quad (5.16)$$

Estas fases, por sua vez, coalescem em um ponto crítico determinado pelas condições

$$\left( \frac{\partial^2 g_\infty}{\partial x^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (5.17)$$

e

$$\left( \frac{\partial^3 g_\infty}{\partial x^3} \right)_{T,P} = 0 , \quad (5.18)$$

das quais extraímos a temperatura

$$k_B T^c = -\frac{1}{2} \frac{(2a_{12} - a_{11} - a_{22})}{b} , \quad (5.19)$$

e composição críticas

$$x^c = \frac{1}{2} . \quad (5.20)$$

Tal resultado está, de fato, em consonância com as análises prévias. De fato, temos uma referência para a qual o caso de pressões elevadas deve convergir.

### 5.3 Variáveis adimensionais

Por conveniência, definimos pressão, temperatura e volume adimensionais segundo as coordenadas do ponto crítico de um sistema puramente composto por 1, conforme

$$P \rightarrow \frac{P}{P_1^c} , \quad T \rightarrow \frac{T}{T_1^c} , \quad \text{e } v \rightarrow \frac{v}{v_1^c} \quad (5.21)$$

com

$$P_1^c = \frac{a_{11}}{27b_{11}^2}, \quad T_1^c = \frac{8a_{11}}{27b_{11}}, \quad \text{e } v_1^c = 3b_{11}. \quad (5.22)$$

Os resultados numéricos são trazidos de acordo com essa convenção. Além disso, assumimos volumes de exclusão iguais em nossos cálculos, com  $b_{11} = b_{22} = b_{12} = b$ .

## 5.4 Diagramas de Fase

Perceba que desenvolvemos a discussão do modelo de van der Waals em termos de sua energia livre de Helmholtz (no ensemble canônico) ao passo que as condições de estabilidade local estão definidas, por sua vez, em termos da energia de Gibbs, sua transformada de Legendre. Devemos, então, reexpressá-las de acordo com as derivadas de  $f$  e suas variáveis naturais (um caso particular de ) mediante as relações

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{T,v} + 2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial v}\right)_{T,v} \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{T,P} + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_{T,v} \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{T,P}^2 \quad (5.23)$$

bem como

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^3 g}{\partial x^3}\right)_{T,P} &= \left(\frac{\partial^3 f}{\partial x^3}\right)_{T,v} + 3 \left(\frac{\partial^3 f}{\partial x^2 \partial v}\right)_{T,v} \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{T,P} + \\ &+ 3 \left(\frac{\partial^3 f}{\partial x \partial v^2}\right)_{T,v} \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{T,P}^2 + \left(\frac{\partial^3 f}{\partial v^3}\right)_{T,v} \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{T,P}^3 \end{aligned} \quad (5.24)$$

lembrando que implicitamente temos

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{T,P} = - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T,v}}{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T,x}} = \frac{\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial v}\right)_{T,v}}{\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_{T,x}}. \quad (5.25)$$

Uma análise minuciosa da miríade de diagramas de fases referentes ao presente modelo pode ser encontrada em [121]. Calculamos alguns casos de interesse, alicerçados na discussões desenvolvidas no Capítulo 2, do quais podemos extrair alguma intuição para ilustrarmos características que mostraremos ter apelo geral.

## Um caso de $\epsilon > 0$

Começamos nosso estudo com uma escolha para  $a_{12}$  superior, ainda que ligeiramente, à média das interações entre partículas semelhantes

$$a_{12} > \frac{a_{12} + a_{22}}{2} . \quad (5.26)$$

Isso porque buscamos alguma novidade em relação aos modelos prévios, visualizando transições de fase, ainda que sem o surgimento de mais fases fluidas ou azeotropia. Tomamos, então, a seguinte escolha de parâmetros:  $a_{11} = 1$ ,  $a_{22} = 3$  e  $a_{12} = 2.1$  .

Segundo tal escolha, obtemos o diagrama de fases representado no espaço de composição, temperatura e pressão  $x T P$ . Este origina uma projeção no plano pressão temperatura da linha crítica<sup>1</sup> (pontilhada) conectando as curvas de coexistência para puros 1 e 2 conforme exibido na Figura 5-1. Para facilitar sua análise apresentamos uma série de cortes (segundo a Figura 5-2) à pressão constante, contemplando valores progressivamente menores, revelando o comportamento da coexistência relativamente à composição, omitida pela projeção bidimensional referida. Para cada fatia do diagrama a solubilidade, definida sobre a coexistência exibida, foi calculada em função da temperatura referente à mesma pressão fixada.

Quantitativamente, para pressões superiores a  $P_7 = 3.23$ , constatamos completa miscibilidade com a temperatura e ao longo de todas as composições de mistura. Entretanto, para pressões entre  $P_5 = 3$  e  $P_7 = 3.23$ , temos a solubilidade limitada por dois pontos críticos, um superior e outro inferior. Se  $P_1 = 1$  e  $P_5 = 3$ , a solubilidade será parcial para temperaturas entre a crítica inferior e a temperatura de coexistência de puro 2 a pressão dada. Considerando, por fim, pressões inferiores a  $P_1 = 1$ , miscibilidade será incompleta para temperaturas entre aquelas que assinalam as transições de fase em puros 1 e 2.

Mas o que, de maneira grosseira, estes diagramas nos informam? Intuitivamente, para baixas temperaturas esperamos completa miscibilidade uma vez que a atração

---

<sup>1</sup>Como consta no Apêndice B é possível extrair informações acerca de sua declividade, em analogia à relação de Clausius-Clapeyron.

entre espécies distintas é dominante (em decorrência da escolha de parâmetros), a despeito da pressão considerada. Contudo, conforme a temperatura aumenta os efeitos decorrentes do aumento da distância média entre as partículas (a qual é mensurada pelo volume controlado pela pressão, ausente no modelo de rede analisado; por isso não a observávamos) são capazes de amenizar a força do parâmetro de interação misto. Permite-se, com isso, o surgimento de domínios constituídos majoritariamente por uma espécie em detrimento da outra . Dependendo da concentração que caracteriza a mistura a existência de um sistema homogêneo torna-se energeticamente inviável. Este torna-se, por conseguinte, instável termodinamicamente de maneira que a minimização de sua energia livre só é possível por via de sua separação em fases de diferentes composições, conforme observamos. Podemos designar tais fases como uma líquida de mais alta densidade, e outra gasosa, de baixa densidade, para fins apenas de nomenclatura já que análise termodinâmica não fornece informação acerca da distribuição local das partículas ( já que não damos status de campo à variáveis de estado), apenas quantidades médias [122].

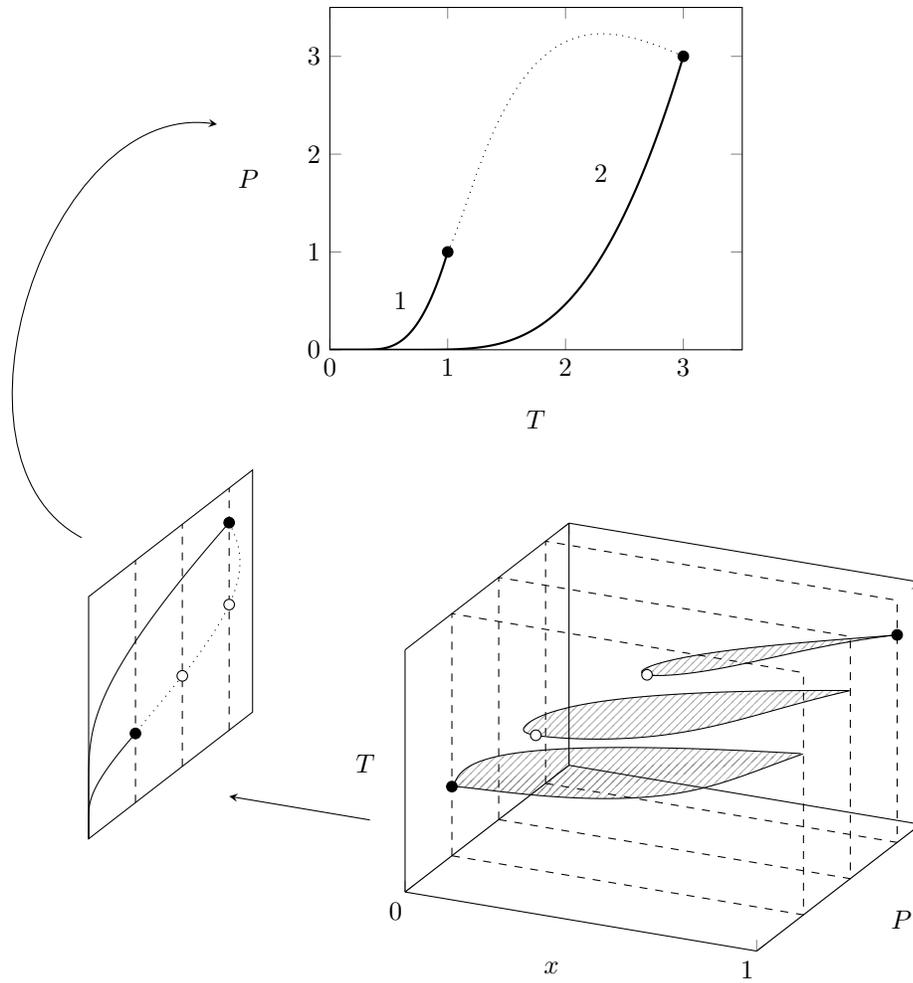
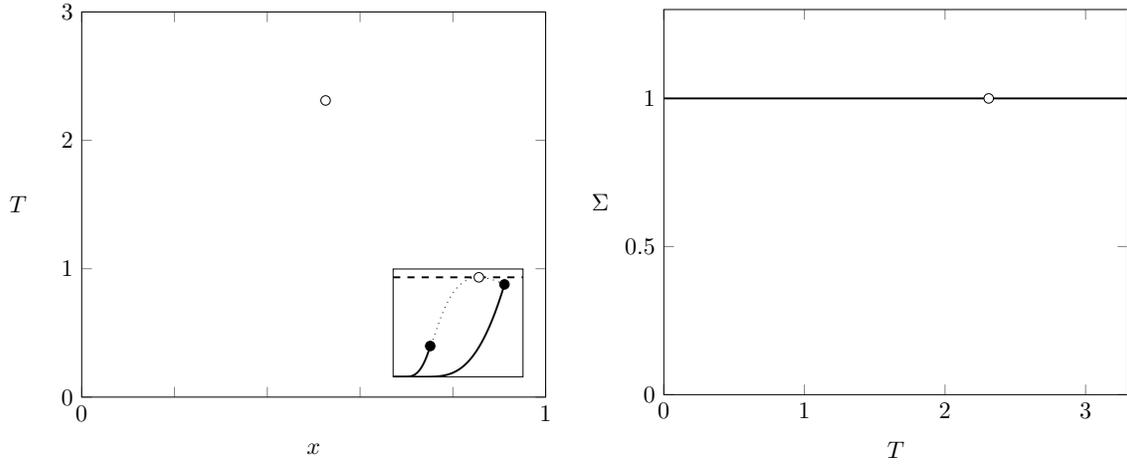
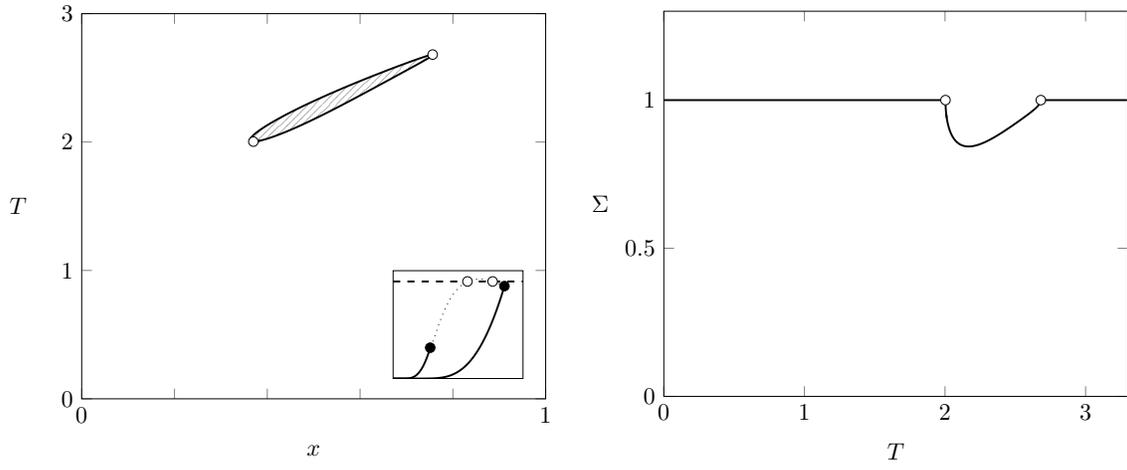


Figura 5-1: Uma representação tridimensional do diagrama de fases, ressaltando secções de pressão constante, para os parâmetros  $a_{11} = 1$ ,  $a_{22} = 3$  e  $a_{12} = 2.1$ . Extrai-se dela a projeção da linha crítica (os círculos brancos  $\circ$  designam pontos críticos a ela pertencentes) no plano  $TP$  representada pelo caminho pontilhado; as curvas de coexistência de composições puras são representadas por linhas contínuas e terminam em dois pontos críticos salientados (círculos pretos  $\bullet$ ).

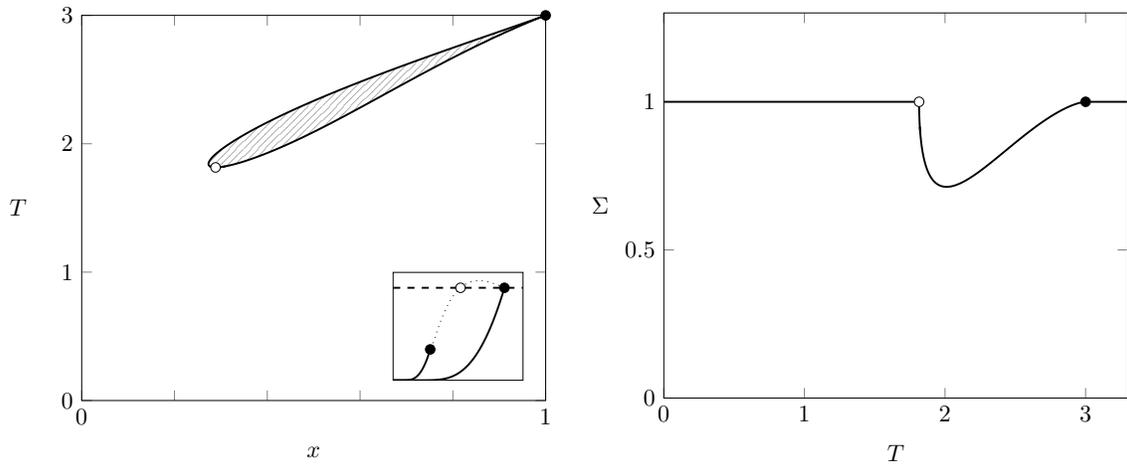
$$P_7 = 3.23$$



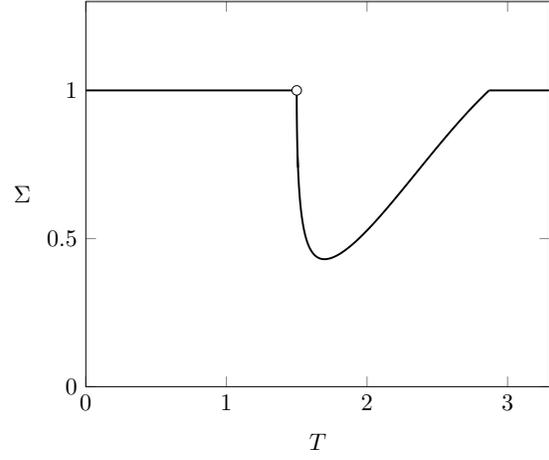
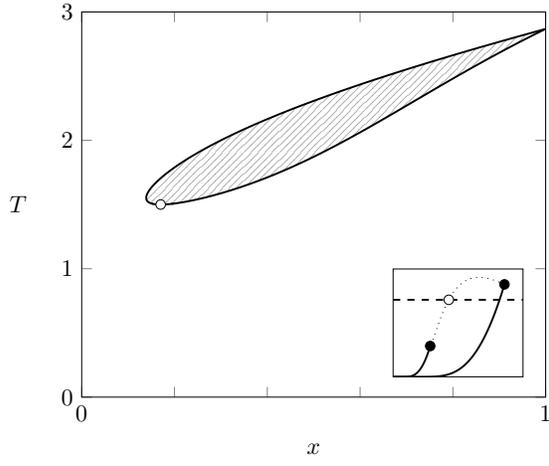
$$P_6 = 3.15$$



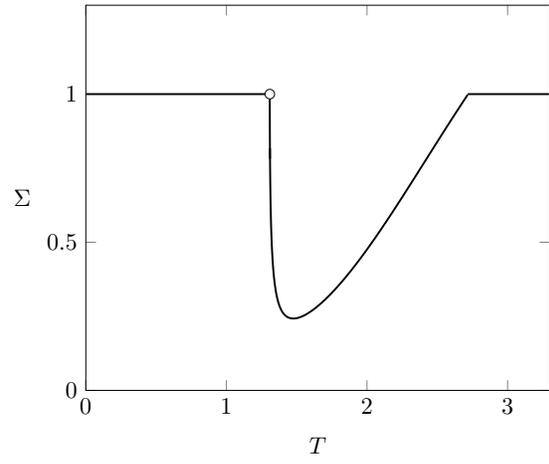
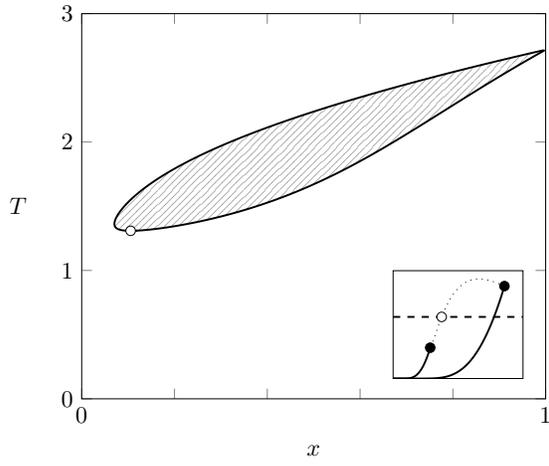
$$P_5 = 3$$



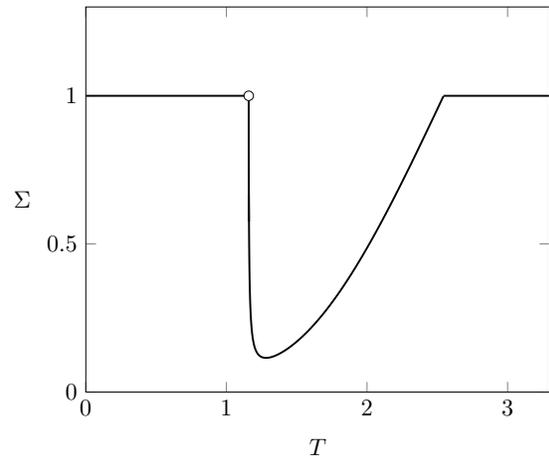
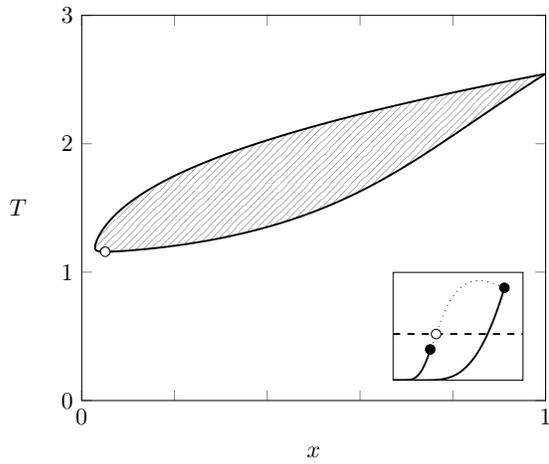
$P_4 = 2.5$



$P_3 = 2$



$P_2 = 1.5$



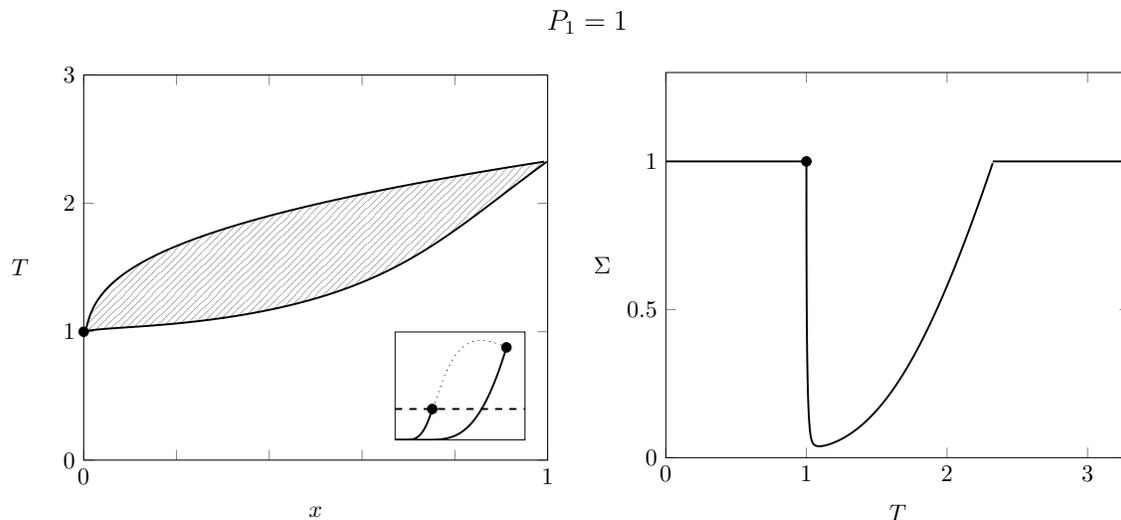


Figura 5-2: À esquerda, os diagramas de fase em diferentes pressões; os pontos destacados representam estados críticos (são necessariamente extremos em tais diagramas de fase) e a região hachurada refere-se a estados de equilíbrio não estável. No detalhe destacamos a pressão escolhida no plano  $TP$ , tendo em vista contemplar a tridimensionalidade do diagrama de fases completo. À direita, dispomos a solubilidade referente à respectiva pressão, a qual exibe mínimos, avaliada sobre as respectivas superfícies de fases coexistentes.

Destacam-se, nesse contexto, a ocorrência de mínimos na solubilidade, os quais mostram-se associados à presença de um ponto crítico inferior, dependendo da pressão considerada (se superior a  $P_1 = 1$ ). Em virtude da definição sugerida, enquanto grandeza avaliada sobre as composições coexistentes, é natural esperarmos que sua mudança com a temperatura dependa da variação das composições coexistentes com a mesma. Tal informação é codificada pela derivada ao longo da curva representada no diagrama  $xT$ . Isso nos motiva a traçar a envelope de planos ou retas tangentes às referidas superfícies de coexistência. Seleccionamos, em particular, uma pressão específica para analisarmos o que ocorre em maior minúcia, ver Figura 5-3(a) e (b), dando ênfase às retas tangentes às referidas curvas de coexistência para diferentes temperaturas, conforme a Figura 5-3(c). Partindo-se de temperaturas mais elevadas, note que os interceptos do eixo  $T$  (para  $x = 0$ ) se aproximam até que coincidem na temperatura onde o mínimo é alcançado. O surgimento de um mínimo na solubilidade encontra, nesse caso, respaldo na estrutura geométrica do diagrama de fases.

$$P = 2.5$$

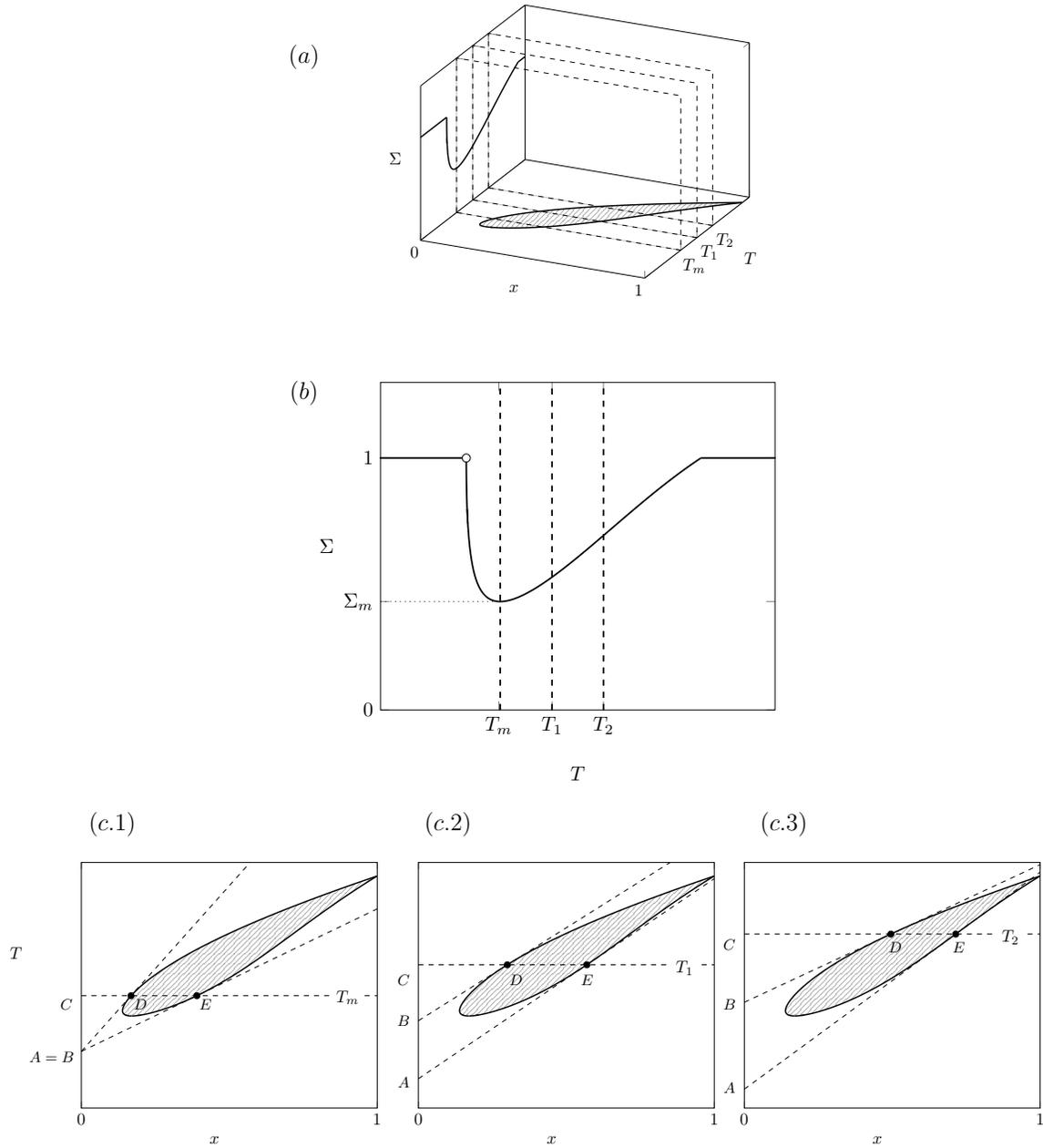


Figura 5-3: Com  $P = 2.5$ , exploramos a variação da solubilidade com a temperatura evidenciando também a correspondente seção da curva de equilíbrio de fases ; reunimos tais informações em um único diagrama tridimensional apresentado em (a). Seleccionamos dele três temperaturas  $T_2$ ,  $T_1$  e  $T_m$ , na qual a solubilidade assume seu menor valor. Analisamos em (c), o comportamento das retas tangentes à curva de coexistência para as temperaturas escolhidas. As composições em equilíbrio à temperatura  $C$  são assinaladas por  $D$  e  $E$ . Note que os interceptos  $A$  e  $B$  das retas tangentes se aproximam até coincidirem em  $T_m$ .

Por fim, para que não esqueçamos o papel das densidades (estávamos focalizando atenções apenas às composições), note que tais diagramas não contemplam o comportamento do volume e em especial sua a descontinuidade ao longo da coexistência. Ilustramos, para tal, sua dependência com a composição para um valor de pressão fixo ao longo de diferentes isothermas conforme a Figura 5-4, de forma a complementar nossa análise.

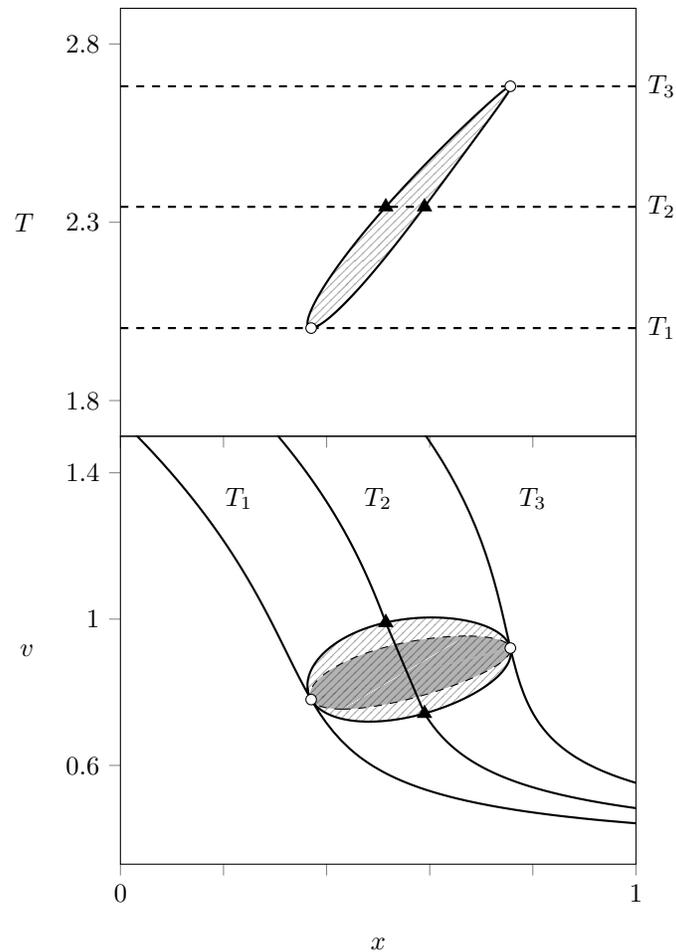


Figura 5-4: Para  $P = 3.15$ , apresentamos novamente o diagrama temperatura versus composição e mostramos sua correspondente descontinuidade em volume ao longo da coexistência ; ressaltam-se, também, três isothermas, duas das quais são críticas. A fronteira entre a instabilidade intrínseca e a metastabilidade [123] é representada pela curva tracejada.

## Um caso de $\epsilon < 0$

Em seguida, consideremos um caso para o qual o parâmetro de interação misto é inferior à média

$$a_{12} < \frac{a_{12} + a_{22}}{2}, \quad (5.27)$$

ainda que sutilmente. Definimos, então, a seguinte escolha de parâmetros:  $a_{11} = 1$ ,  $a_{22} = 2.8$  e  $a_{12} = 1.7$ . Representamos o diagrama no espaço  $xTP$  através da Figura 5-5; por conveniência o estudamos tomando-lhe seções a pressão constante, associadas às projeções no plano  $TP$ . De fato, observamos a coexistência referida pelo limite de pressão infinita; envolve, digamos, o equilíbrio de duas fases líquidas de alta densidade ( $l_1$  rica na espécie 1 e  $l_2$  com a espécie 2 predominante). Essa não se restringe ao limite proposto, mas apresenta mesma forma qualitativa ao longo de todo o domínio de pressões. Além disso, para temperatura mais elevadas e pressões inferiores a  $P_9 = 3.24$ , observamos o comportamento reportado anteriormente pela influência do volume nas interações entre partículas; culmina em transições entre fases líquida e gasosa.

As duas superfícies de coexistência descritas podem, de fato, se encontrar; marca-se, pois, o início de uma curva de coexistência de três fases<sup>2</sup>, a temperaturas mais baixas. A linha crítica  $\gamma_1$ , a qual se estende a pressões infinitas, emerge do descolamento entre as duas superfícies de coexistência referidas.

Ainda, para três valores de pressão selecionados na Figura 5-7, destacamos o cálculo da solubilidade segundo o qual observamos novamente a presença de mínimos. Verificamos, em detalhes, a relação que se processa entre a solubilidade e o diagrama de fases quando variamos a temperatura para uma pressão fixada. Segundo a Figura 5-8. Observamos então alguns representantes da envelope de retas tangentes às superfícies de coexistência. Ao nos aproximarmos da temperatura de mínimo  $T_m$  superiormente, os interceptos das retas tangentes em cada composição de equilíbrio

---

<sup>2</sup>Conforme a regra de fases de Gibbs mencionada, três fases coexistem em uma linha para misturas binárias.

na transição se aproximam relativamente até coincidirem. Buscaremos nos capítulos seguintes generalizar tal resultado, compreendendo essa observação sob uma perspectiva mais fundamental.

Caracterizamos, na próxima subseção, como a azeotropia se manifesta no modelo explorado; destaquemos, para tal, um caso especial como ilustração.

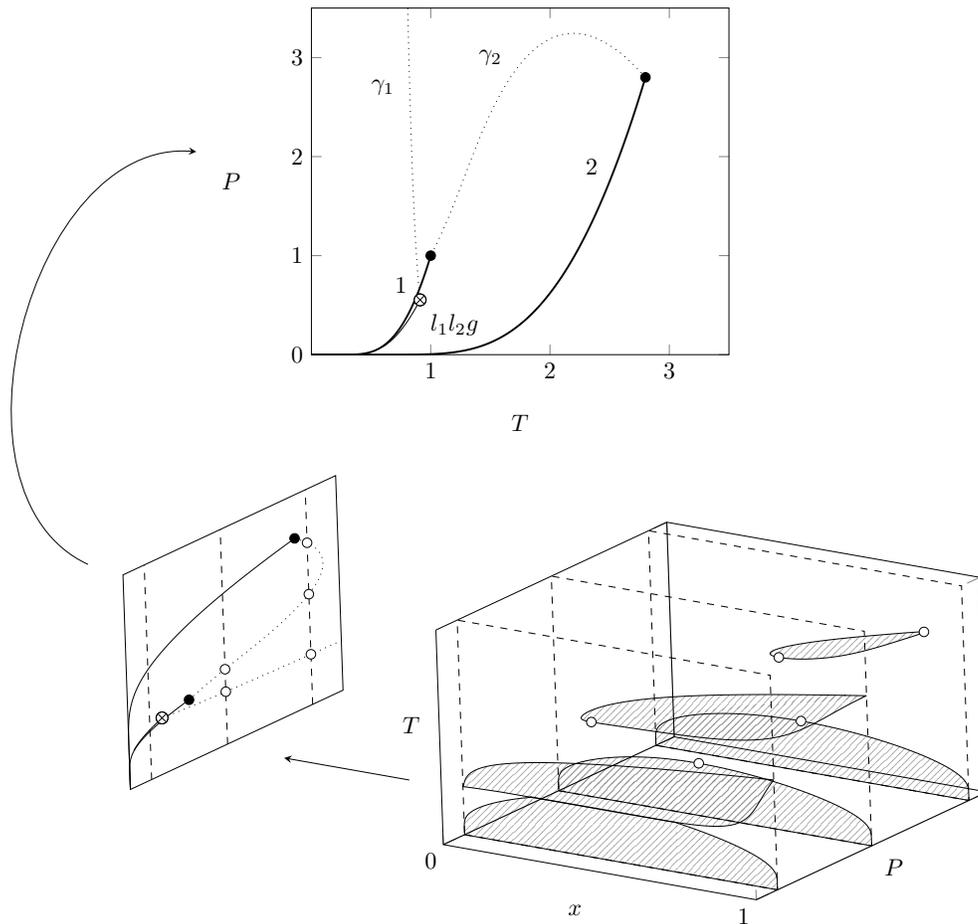
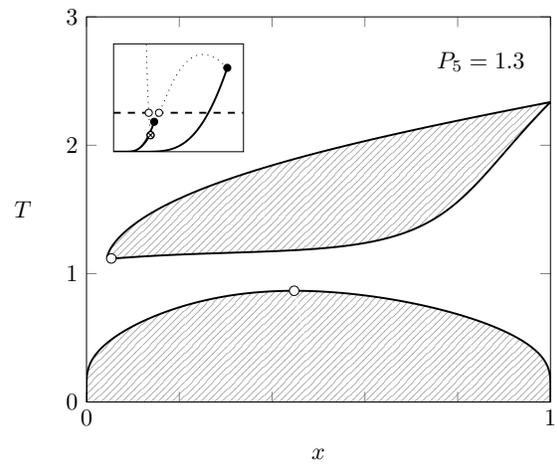
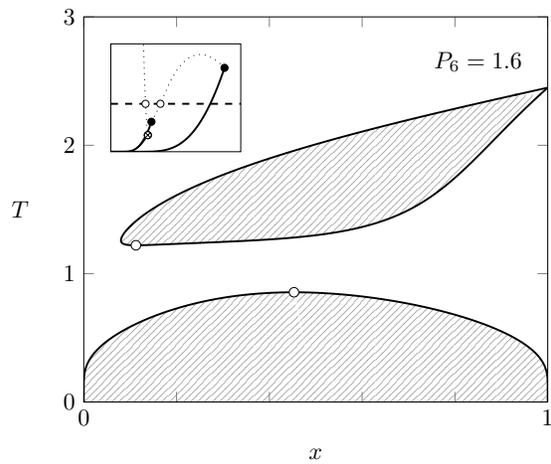
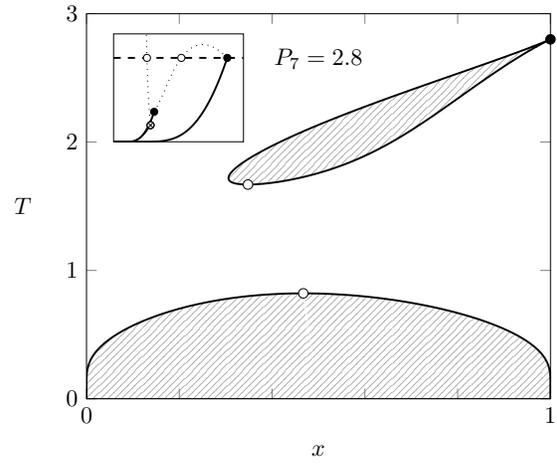
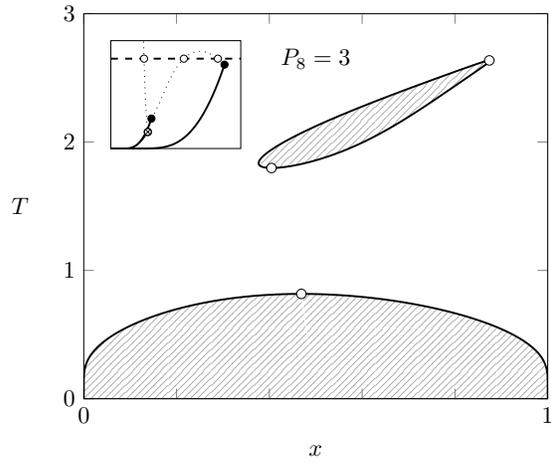
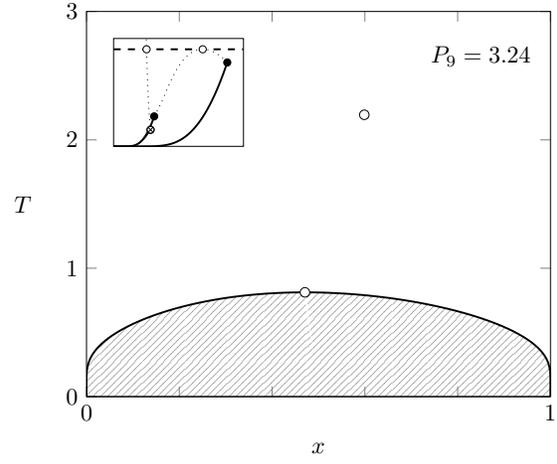
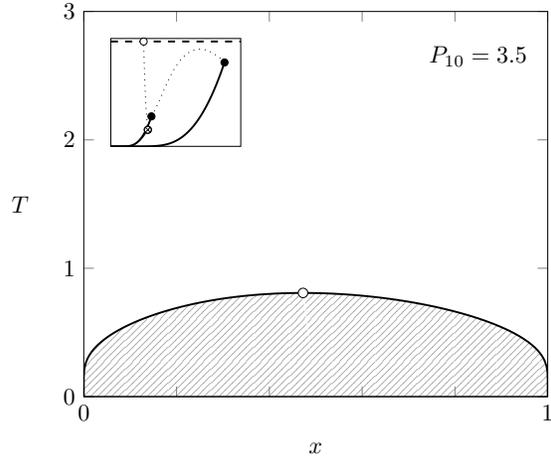


Figura 5-5: Uma representação tridimensional do diagrama de fases, ressaltando seções de pressão constante, segundo a escolha de parâmetros  $a_{11} = 1$ ,  $a_{22} = 2.8$  e  $a_{12} = 1.7$ . Extraí-se dela a projeção das linhas críticas  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , cujos pontos são sinalizados por  $\circ$ , no plano  $TP$  representada pelo caminho pontilhado; as curvas de coexistência de composições puras são representadas por linhas contínuas designadas por 1 e 2, coalescendo em dois pontos críticos salientados (círculos pretos  $\bullet$ ). A curva de coexistência de três fases também é representada por uma linha contínua  $l_1 l_2 g$ ; esta coalesce em um ponto, simbolizado por  $\otimes$ , na linha crítica  $\gamma_1$ .



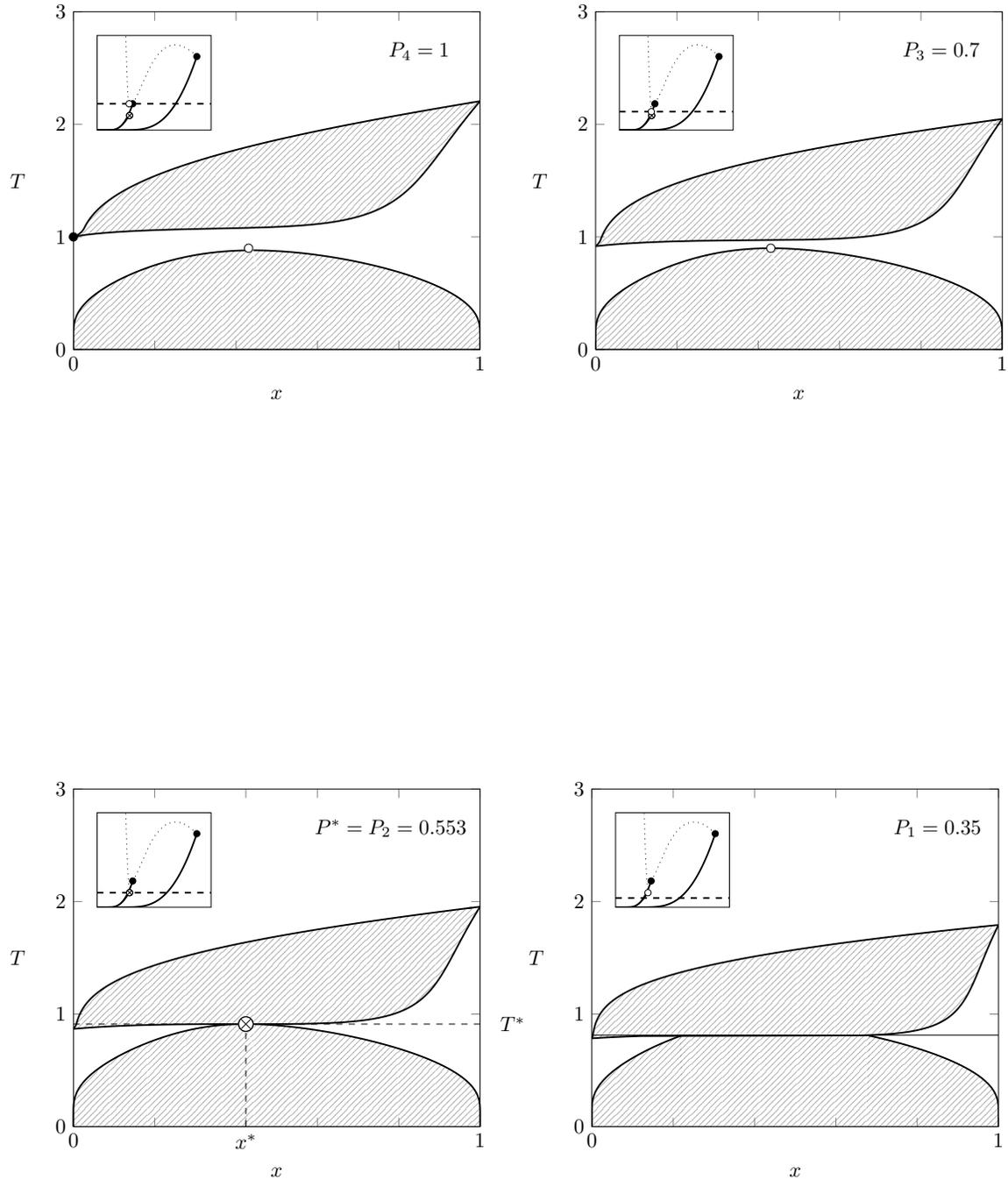


Figura 5-6: A figura ilustra a evolução do diagrama de fases para pressões progressivamente menores. Conforme frisado, as transições no limite de pressão infinita persistem ao longo de todo o seu domínio; para pressões inferiores a  $P_9 = 3.24$ , contudo, surge uma nova superfície de coexistência, a qual incorpora os efeitos do volume e por isso dependem tão sensivelmente da pressão aplicada. As superfícies se interceptam em  $P^* = P_2 = 0.553$ ,  $T^* = 0.911$  e  $x^* = 0.424$ , segundo o ponto  $\otimes$  assinala. A partir de tal encontro, estabelece-se a linha de coexistência entre três fases, a qual ilustramos pelo representante  $P_1 = 0.35$  (observe que as fases não ocupam mais de  $180^\circ$  [124]).

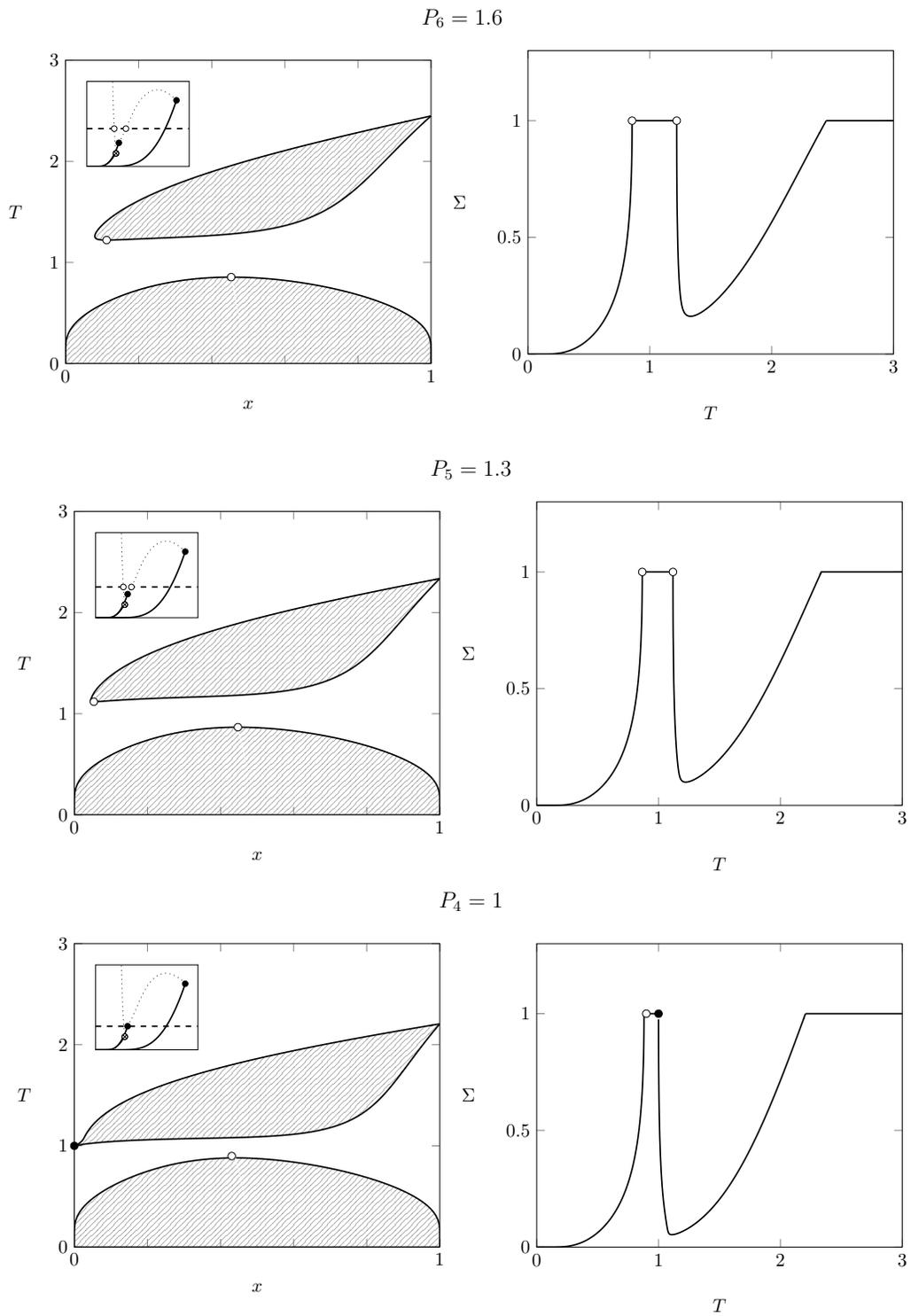


Figura 5-7: À esquerda, os diagramas de fase para três diferentes pressões ( $P_6 = 1.6$ ,  $P_5 = 1.3$  e  $P_4 = 1$ ) acompanhados pelas respectivas curvas de solubilidade. Destacamos, novamente o surgimento de mínimos assim com no caso previamente estudado.

$$P = 1.6$$

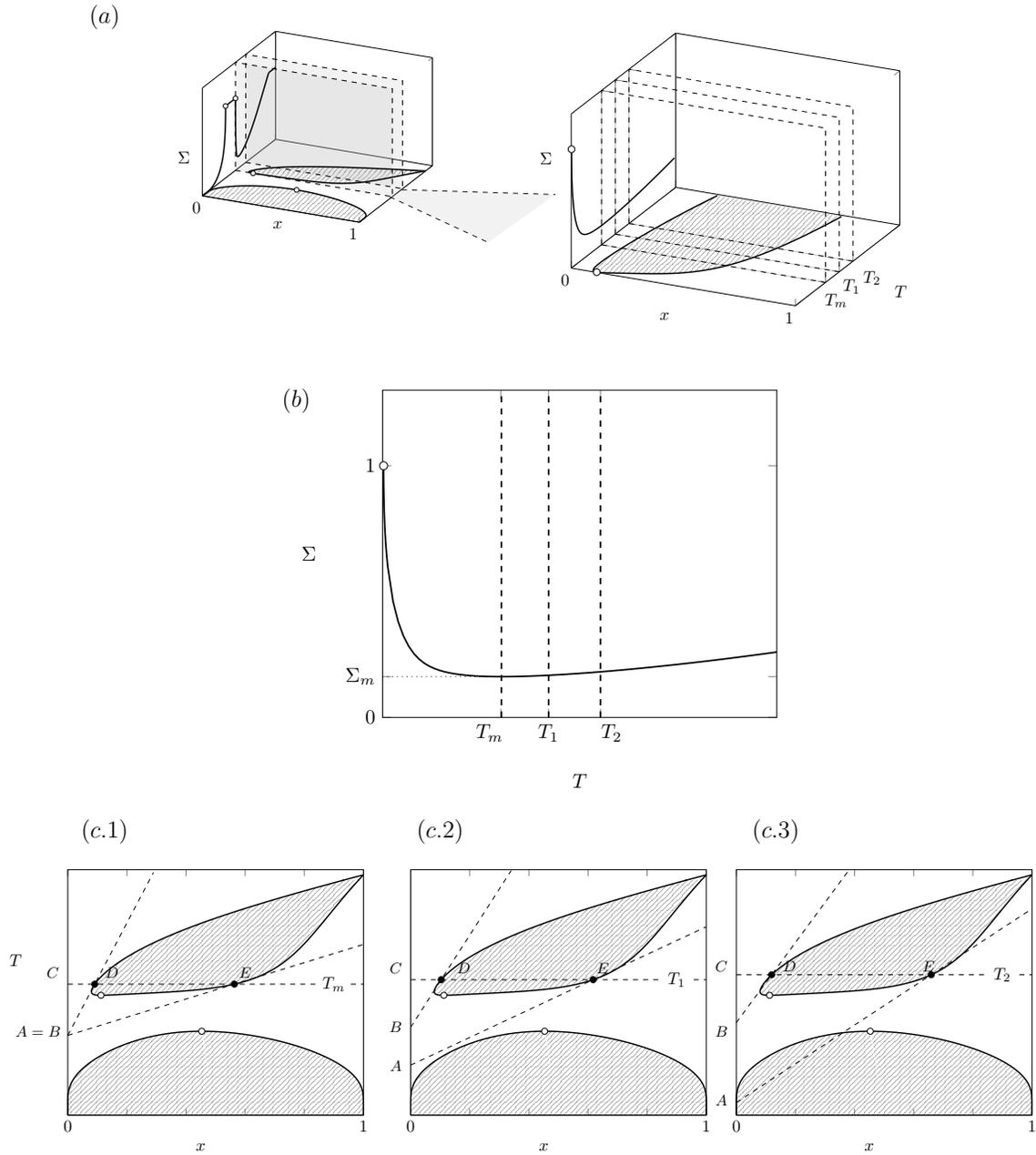


Figura 5-8: Com  $P = 1.6$ , exploramos a variação da solubilidade com a temperatura evidenciando também a correspondente seção da curva de equilíbrio de fases; reunimos tais informações em um único diagrama tridimensional apresentado (a). Analisamos, em particular, região amplificada. Seleccionamos dela três temperaturas  $T_2$ ,  $T_1$  e  $T_m$ , na qual a solubilidade assume seu menor valor. Analisamos em (c), o comportamento das retas tangentes à curva de coexistência para as temperaturas escolhidas. As composições em equilíbrio à temperatura  $C$  são assinaladas por  $D$  e  $E$ . Note que os interceptos  $A$  e  $B$  das retas tangentes se aproximam até coincidirem em  $T_m$ .

## Azeotropia

Verifiquemos quais condições são necessárias, em termos dos parâmetro livres de interação e volume, à ocorrência de azeotropia ao longo da coexistência, já endereçada com certa generalizada no capítulo prévio. Nela, cumprem-se as igualdades dos campos (3.58), (3.59) e (3.60) bem como de composições (3.61). Em etapas, aplicamos os vínculos (3.58) e (3.61) em (3.60) e extraímos

$$\partial_x b(x_{az}) k_B T \left[ \frac{1}{v' - b(x_{az})} - \frac{1}{v'' - b(x_{az})} \right] = \partial_x a(x_{az}) \left[ \frac{1}{v'} - \frac{1}{v''} \right]. \quad (5.28)$$

De forma análoga, aplicando-se (3.58) e (3.61) em (3.59) segue que

$$k_B T \left[ \frac{1}{v' - b(x_{az})} - \frac{1}{v'' - b(x_{az})} \right] = a(x_{az}) \left[ \frac{1}{v'^2} - \frac{1}{v''^2} \right]. \quad (5.29)$$

Combinando-se ambas conforme seus lados esquerdos, obtemos

$$\partial_x b(x_{az}) a(x_{az}) \left[ \frac{1}{v'^2} - \frac{1}{v''^2} \right] = \partial_x a(x_{az}) \left[ \frac{1}{v'} - \frac{1}{v''} \right]. \quad (5.30)$$

Em geral, tem-se  $v' \neq v''$ ; logo

$$\partial_x b(x_{az}) a(x_{az}) \left[ \frac{1}{v'} + \frac{1}{v''} \right] = \partial_x a(x_{az}) \quad (5.31)$$

a qual constitui a relação satisfeita pelos estados azeotrópicos ao longo da superfície de coexistência. Em especial, se as partículas têm mesmo volume de exclusão  $b_{11} = b_{22} = b_{12}$  vale que  $\partial_x b = 0$ . Portanto, (5.31) reduz-se a

$$\partial_x a(x_{az}) = 0 \quad (5.32)$$

cuja solução acarreta

$$x_{az} = \frac{a_{11} - a_{12}}{2a_{12} - a_{11} - a_{22}}. \quad (5.33)$$

A manifestação da azeotropia é, pois, viável desde que os parâmetros escolhidos impliquem  $0 < x_{az} < 1$  (aliada às condições de extremização). Note que isso depende unicamente de o quão intensa é a discrepância da interação mista relativamente a cada um dos parâmetros de energia puros, isto é,  $a_{11} - a_{12}$  bem como  $a_{22} - a_{12}$ . Tais estados azeotrópicos constituem uma curva ao longo da superfície de coexistência (digamos, no espaço  $x T P$ ) a qual pode desembocar na linha crítica, configurando a chamada azeotropia crítica. Como consequência, neles a mistura se comporta como uma substância simples. Conforme mencionado em nossa discussão acerca das condições de estabilidade, isso resulta em um desacoplamento entre os conjuntos de variáveis  $s, v$  e  $x$ . No caso do modelo de van der Waals tal observação é patente; de fato, tal indiferença com respeito à variável composição (a qual é o parâmetro precursor da mistura) incide diretamente sobre a energia livre, pois

$$\frac{\partial^2 f}{\partial v \partial x} = -\frac{k_B T \partial_x b}{(v - b)^2} + \frac{\partial_x a}{v^2} = \frac{\partial_x a}{v^2}. \quad (5.34)$$

Mas (5.32) acarreta

$$\frac{\partial^2 f}{\partial v \partial x} = 0, \quad (5.35)$$

o que assinala o frisado desacoplamento do potencial em relação a tais variáveis. Perceba que  $x_{az}$  independe dos valores de pressão e temperatura, apenas dos parâmetros que regulam a interação efetiva; ao longo da coexistência, a relação entre pressão e temperatura para tais estados azeotrópicos é obtida simplesmente avaliando (5.7) em tal composição segundo

$$P = \frac{k_B T}{v - b(x_{az})} - \frac{a(x_{az})}{v^2}, \quad (5.36)$$

com

$$a(x_{az}) = \frac{a_{12}^2 - a_{11}a_{22}}{2a_{12} - (a_{11} + a_{22})}, \quad (5.37)$$

e performando-se a construção de Maxwell. Em tais estados a definição de solubilidade deve ser entendida à luz de seu diagrama completo, notando que a mistura é homogênea em composição a despeito do volume.

Estabelecemos, visando ilustrar o fenômeno, parâmetros  $a_{11} = 1$ ,  $a_{22} = 1.22$  e  $a_{12} = 1.66$ . Tal escolha de parâmetros de interação acarreta a existência de azeotropia para  $x_{az} = 0.6$  juntamente com  $a(x_{az}) = 1.4$  explicitamos seu diagrama de fases, juntamente com as projeções tipicamente analisadas.

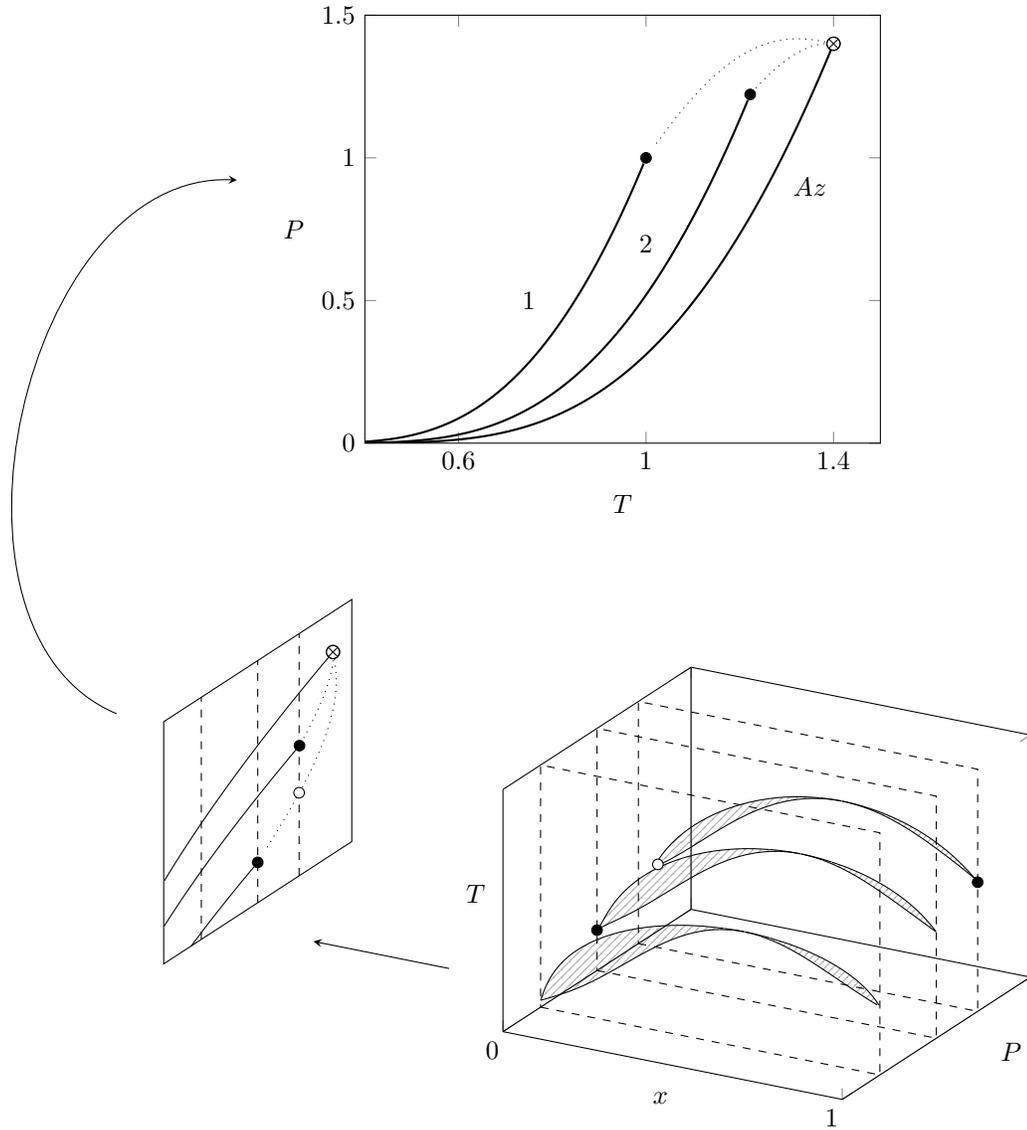


Figura 5-9: Seguindo a escolha  $a_{11} = 1$ ,  $a_{22} = 1.22$  e  $a_{12} = 1.66$  para os parâmetros de interação, a figura apresenta uma representação tridimensional do diagrama de fases, ressaltando secções à pressão constante. Segue-se, ainda, a usual projeção da linha crítica (os círculos brancos  $\circ$  designam pontos críticos a ela pertencentes) no plano  $TP$  representada pelo caminho pontilhado; as curvas de coexistência de composições puras são representadas por linhas contínuas e terminam em dois pontos críticos salientados (círculos pretos  $\bullet$ ). Representamos também a projeção da curva de estados azeotrópicos, a linha nomeada  $Az$  no plano  $TP$ , a qual termina na linha crítica em um ponto  $\otimes$ .

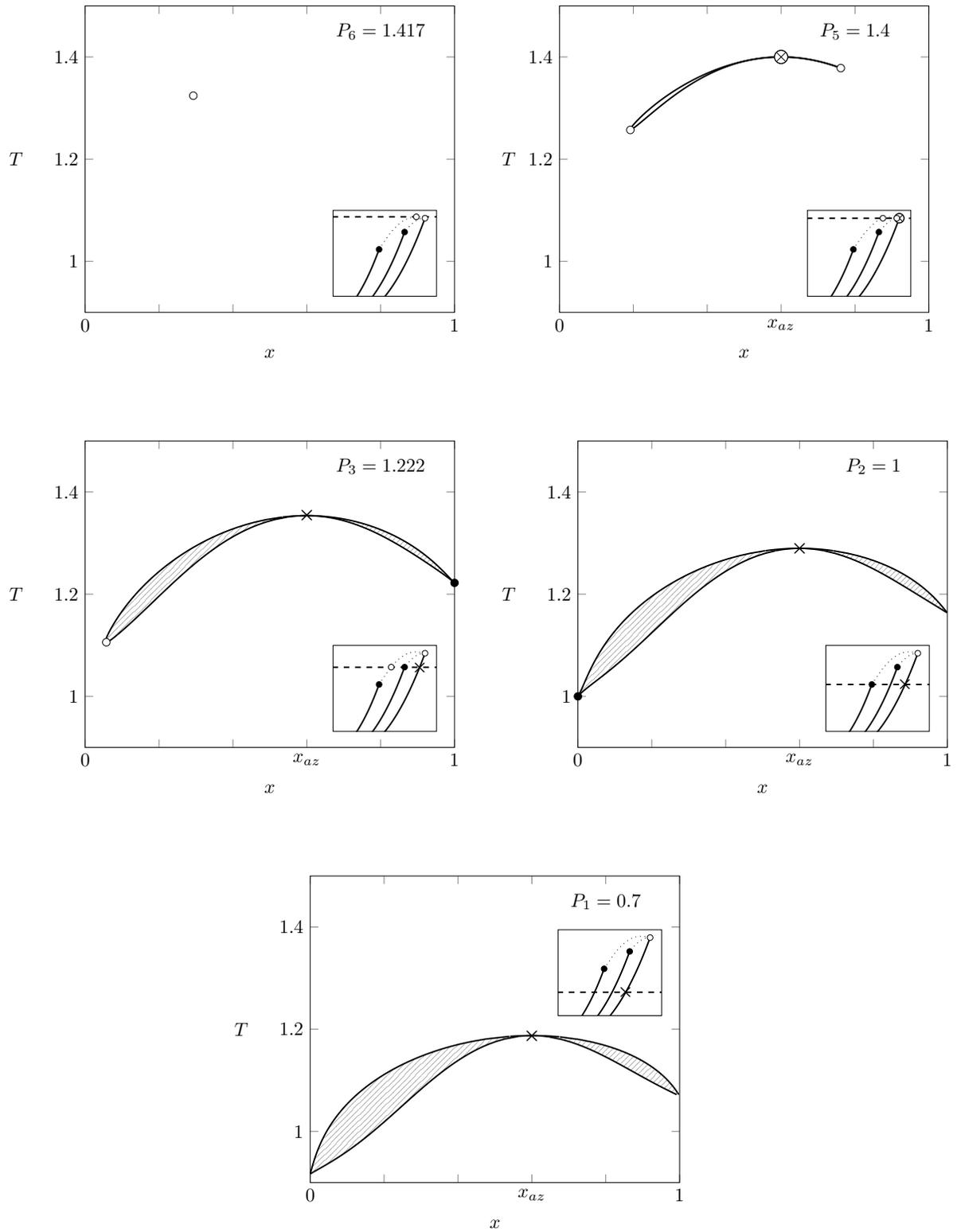


Figura 5-10: Ilustramos diferentes seções do diagrama de fases completo. O estados azeotrópicos são designados pela cruz  $\times$  e culminam no ponto crítico  $\otimes$ . De fato, a superfície cola-se em tais pontos sobre si mesma, de forma que transição ocorra sem mudança de composição.

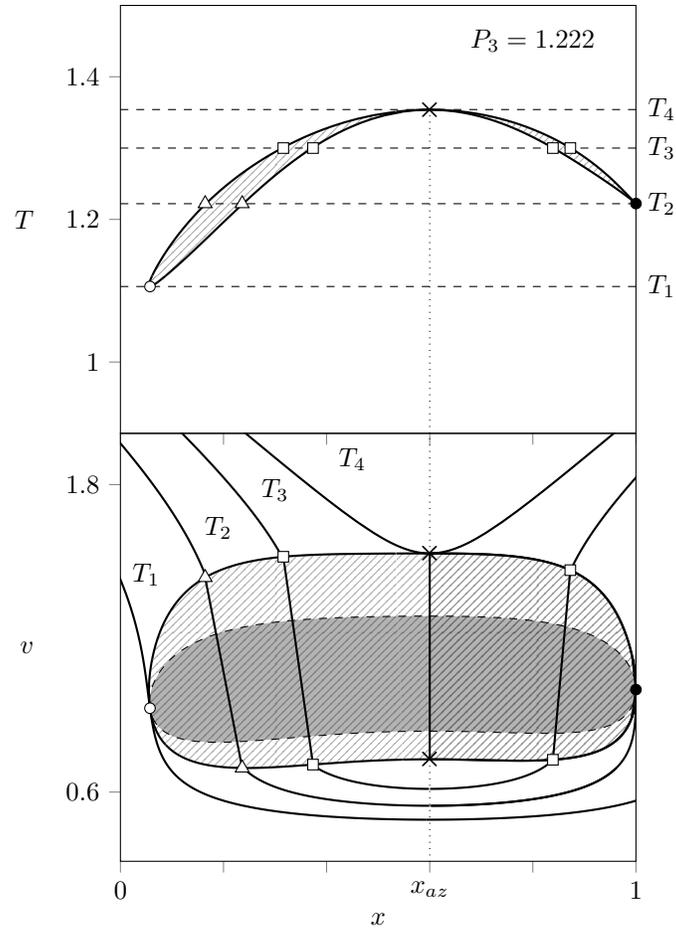


Figura 5-11: Para  $P_3 = 1.22$ , ilustramos em detalhes a curva de coexistência, e sua tradução em termos do volume  $v$  em sua variação com a composição  $x$ . A área hachurada compreende estados termodinamicamente não estáveis; esta contém a região preenchida correspondente aos estados intrinsecamente instáveis. A fronteira entre a instabilidade intrínseca e a metastabilidade é representada pela curva tracejada. Salientamos, ainda, quatro isotermas; em especial, para  $T_4 = 1.35$  e  $x_{az} = 0.6$ , temos um estado azeotrópico.

# Capítulo 6

## Os Mínimos na Solubilidade

Observamos e destacamos, no modelo de van der Waals previamente analisado, os mínimos encontrados para a solubilidade. Surge, de imediato o seguinte questionamento: é possível entendermos tais resultados sob um aspecto fundamental a despeito de qualquer modelo específico? Ou seja qual a generalidade de tais observações. De fato, exibiremos uma resposta, abordando tal questão sob duas perspectivas distintas mas complementares. Tanto geométrica, incidente sobre a topologia do diagrama de fases sobre o qual a solubilidade é definida, quanto em termos de funções de estado conhecidas.

### 6.1 A Solubilidade e a Geometria do Diagrama de Fases

Primeiramente, concedemos atenção aos aspectos geométricos. De fato, note que ao longo de tal variedade definimos a solubilidade (relativa à espécie 2 em 1) por

$$\Sigma(T, P) = \frac{x'}{x''}, \quad (6.1)$$

de forma que sua derivada com respeito à temperatura mantendo-se a pressão fixa assume a forma

$$\left(\frac{\partial \Sigma}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{x''} \left[ \left(\frac{\partial x'}{\partial T}\right)_P - \frac{x'}{x''} \left(\frac{\partial x''}{\partial T}\right)_P \right]. \quad (6.2)$$

Ou seja, a variação da solubilidade com a temperatura depende do comportamento da composições coexistentes com a mesma, como na Figura 6-1(a) e (b). Logo, em um extremo local satisfaz-se a seguinte relação

$$\left(\frac{\partial \Sigma}{\partial T}\right)_P = 0 \implies \frac{x'}{x''} = \frac{\left(\frac{\partial x'}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial x''}{\partial T}\right)_P}, \quad (6.3)$$

onde as derivadas são tomadas sobre a coexistência a uma certa temperatura e pressão conforme a Figura 6-1(c) ilustra.

Ainda, parametrizamos as declividades de tais retas tangentes à superfície de coexistência segundo sua inclinação  $\alpha$  relativamente ao eixo  $T$  no diagrama  $x T$ , de acordo com

$$\tan \alpha' = \left(\frac{\partial x'}{\partial T}\right)_P \quad (6.4)$$

bem como

$$\tan \alpha'' = \left(\frac{\partial x''}{\partial T}\right)_P. \quad (6.5)$$

Ao passo que extraímos da Figura 6-1 (d.2) tanto

$$\tan \alpha' = \frac{x'}{\Delta T'} \quad (6.6)$$

quanto

$$\tan \alpha'' = \frac{x''}{\Delta T''}. \quad (6.7)$$

Empregando-se no lado direito da condição (6.3) as equações (6.4) e (6.5), e, no lado esquerdo, (6.6) e (6.7), concebemos a seguinte relação

$$\frac{\Delta T' \tan \alpha'}{\Delta T'' \tan \alpha''} = \frac{\tan \alpha'}{\tan \alpha''} , \quad (6.8)$$

a qual implica

$$\Delta T'' = \Delta T' . \quad (6.9)$$

Obtemos, portanto, uma resposta geral aos resultados observados: um extremo na solubilidade ocorrerá se os interceptos do eixo  $T$  das retas tangentes às composições coexistentes (a temperatura e pressão estabelecidas) coincidirem de acordo com Figura 6-1(d.1). Uma conclusão análoga pode ser extraída, seguindo-se os mesmos passos, para o comportamento da solubilidade com a variação da pressão mantendo-se a temperatura constante.

## 6.2 A Solubilidade e a Termodinâmica

Desejamos, por conseguinte, estabelecer um vínculo entre a derivada composição com a temperatura (a qual, como vimos, codifica a variação da solubilidade com a mesma) e quantidades termodinâmicas de interesse, das quais pretendemos extrair os atributos físicos e intuitivos que permeiam tais resultados. Dedicamos esta secção à busca de tal conexão.

As composições de equilíbrio provêm da extremização do potencial termodinâmico  $\phi$  cujas soluções determinam (no caso de duas fases) superfícies de coexistência definidas por

$$x' = x'(T, P) , \quad (6.10)$$

$$P = P^*$$

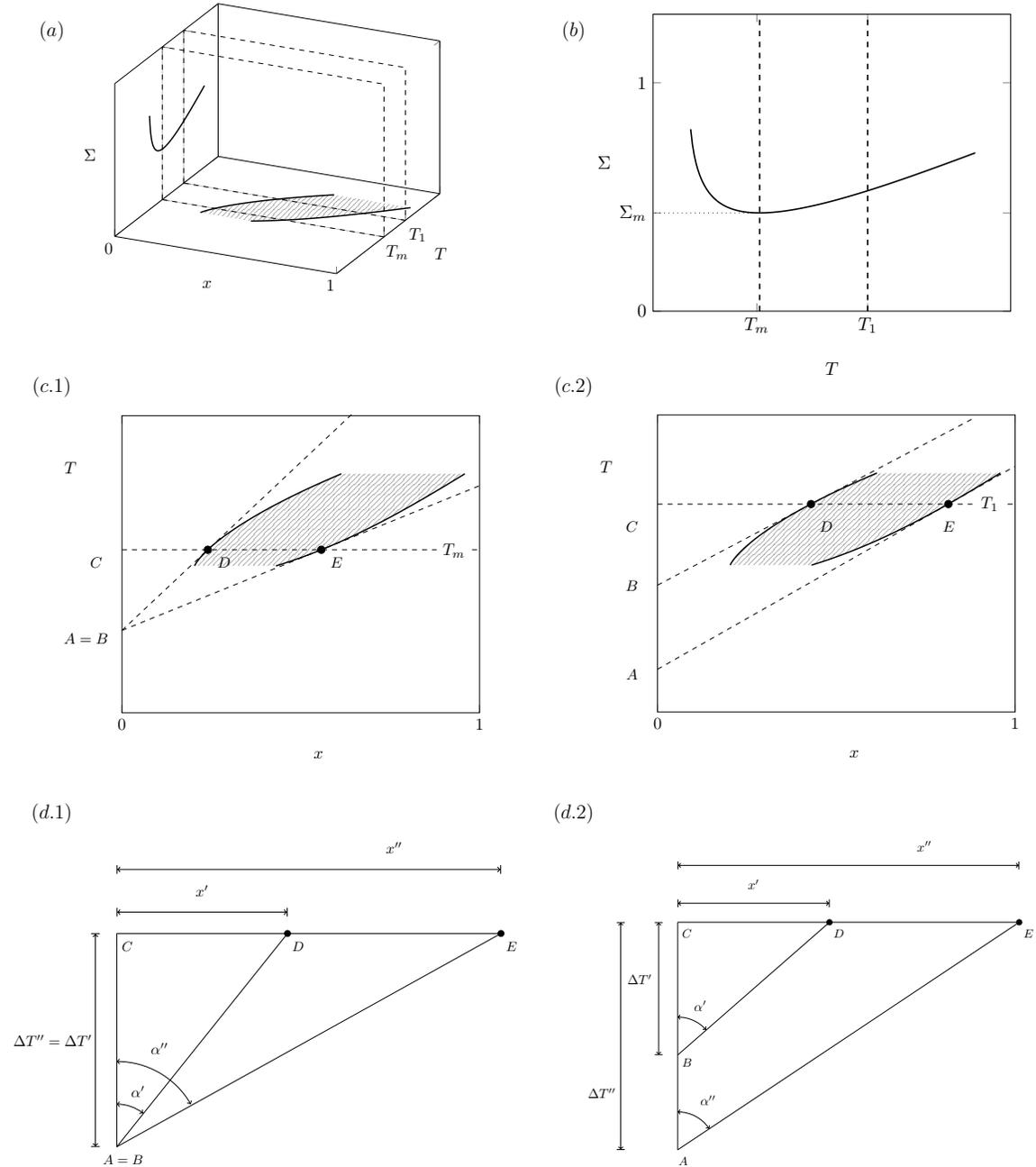


Figura 6-1: Todos os diagramas são construídos mantendo-se um valor fixo de pressão. Na figura (a), salientamos a construção da solubilidade em função da temperatura (apresentada em detalhes através de (b)) partindo-se de sua definição sobre a coexistência. Em (c) evidenciamos a análise proposta das retas tangentes para duas temperaturas:  $T_1$  e  $T_m$  na qual a solubilidade atinge seu menor valor. Os pontos  $D$  e  $E$  representam as composições coexistentes à temperatura considerada (assinalada em  $C$ ). Os interceptos sobre o eixo  $T$  das retas tangentes às curvas de coexistência nesses pontos são identificados por  $B$  e  $A$  respectivamente. Em (d) detalhamos a região determinada por tais pontos, onde  $BD$  e  $AE$  representam as retas tangentes à superfície de coexistência a temperatura e pressão escolhidas. A coincidência dos interceptos  $A = B$  marca o extremo na solubilidade.

e

$$x'' = x''(T, P) . \quad (6.11)$$

Tais aspectos foram explorados e explicitados nos cálculos anteriores para os modelos de rede e o familiar modelo de van der Waals. Deles obtemos as desejadas informações acerca da dependência da composição com a temperatura, à pressão fixa. Mais precisamente, tais relações são descritas (onde já usamos as condições de equivalência de campos (3.18) e (3.19), pois constituem as variáveis dependentes de interesse) implicitamente por

$$\Theta'(T, P, x'(T, P)) = \Theta''(T, P, x''(T, P)) , \quad (6.12)$$

obtida via inversão da relações provenientes da extremização de  $\phi$ , bem como

$$\phi'(T, P, x'(T, P)) = \phi''(T, P, x''(T, P)) . \quad (6.13)$$

Intuitivamente o procedimento descrito entende-se pela seguinte construção, de mesma natureza daquela desenvolvida no Capítulo 3: fixamos a pressão e promovemos variações infinitesimais de temperatura  $\delta T$  e potenciais químicos  $\delta\Theta$  a partir de dois estado coexistentes. A variação  $\delta\Theta$ , contudo, não pode ser arbitrária; deve conduzir a uma nova estado de fases coexistentes de composições discrepantes por  $\delta x'$  e  $\delta x''$  em relação aos estados originais. Ilustramos essa ideia por meio da Figura 6-2. Dentro desse contexto, analisamos a dependência das variações em composição com a temperatura mantendo-se a pressão fixa, obedecendo-se tanto à restrição (6.12) (aplicando-se o teorema da função implícita via regra da cadeia), da qual extraímos

$$\left(\frac{\partial\Theta'}{\partial T}\right)_{P,x'} + \left(\frac{\partial\Theta'}{\partial x'}\right)_{T,P} \left(\frac{\partial x'}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial\Theta''}{\partial T}\right)_{P,x''} + \left(\frac{\partial\Theta''}{\partial x''}\right)_{T,P} \left(\frac{\partial x''}{\partial T}\right)_P \quad (6.14)$$

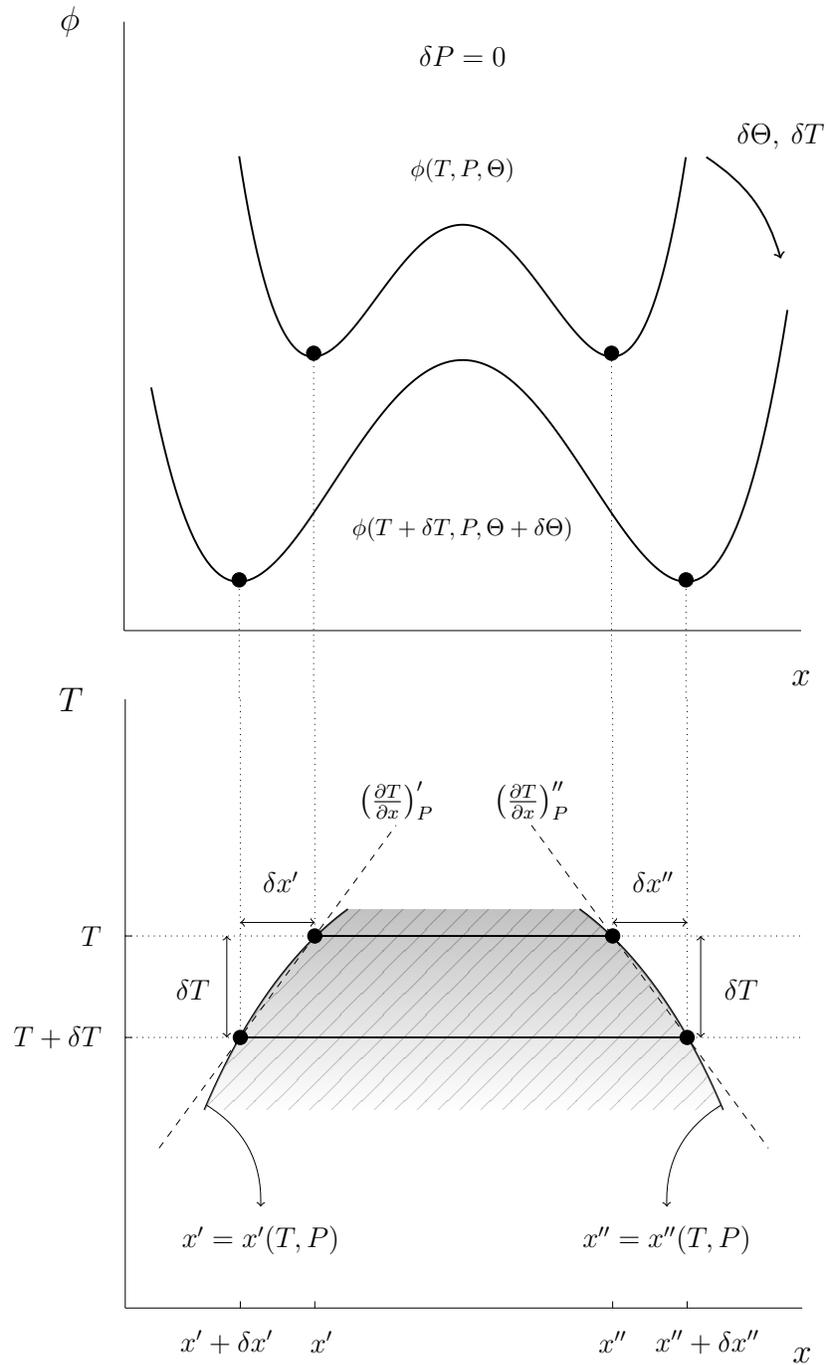


Figura 6-2: Uma representação da obtenção da curva de coexistência através da minimização do potencial  $\phi$ . Ressaltamos a variação das composições coexistentes com a temperatura ( $P$  constante) mediante variações locais  $\delta T$  e  $\delta \Theta$  condizentes com os vínculos requeridos ao equilíbrio de fases.

quanto ao vínculo (6.13) , da qual procede

$$\left(\frac{\partial\mu'_1}{\partial T}\right)_{P,x'} + \left(\frac{\partial\mu'_1}{\partial x'}\right)_{T,P} \left(\frac{\partial x'}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial\mu''_1}{\partial T}\right)_{P,x''} + \left(\frac{\partial\mu''_1}{\partial x''}\right)_{T,P} \left(\frac{\partial x''}{\partial T}\right)_P . \quad (6.15)$$

Somando-se (6.14) e (6.15), verifica-se que

$$\left(\frac{\partial\mu'_2}{\partial T}\right)_{P,x'} + \left(\frac{\partial\mu'_2}{\partial x'}\right)_{T,P} \left(\frac{\partial x'_2}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial\mu''_2}{\partial T}\right)_{P,x''} + \left(\frac{\partial\mu''_2}{\partial x''}\right)_{T,P} \left(\frac{\partial x''}{\partial T}\right)_P \quad (6.16)$$

de forma que temos condições (6.15) e (6.16) dotadas de alguma simetria. Sobressaem-se, pois, as quantidade molares parciais <sup>1</sup>

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,P,\{N_j\}} , \quad h_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{T,P,\{N_j\}} , \quad s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T,P,\{N_j\}} \quad (6.20)$$

e suas derivadas. Em geral, considerando uma função homogênea de primeiro grau  $Z = Z(T, P, \{N_j\})$ , a conexão entre quantidades molares médias  $z = \frac{Z}{N}$  e quantidades molares parciais  $z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T,P,\{N_j\}}$  é traçada simplesmente por

$$z_i = z - \sum_{j \neq i} x_j \left(\frac{\partial Z}{\partial N_j}\right)_{T,P,\{N_k\}} . \quad (6.21)$$

Especificamente, aplicando-a às funções de interesse verificamos que

$$\mu_1 = g - x_2 \left(\frac{\partial g}{\partial x_2}\right)_{T,P} , \quad (6.22)$$

---

<sup>1</sup>Note que da energia livre de Gibbs

$$G = H - TS \quad (6.17)$$

desprendemos, segundo sua variação com o número de partículas da espécie  $i$ , a equação

$$\mu_i = h_i - T s_i , \quad (6.18)$$

com

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -s_i . \quad (6.19)$$

e, conseqüentemente, sua derivada relativamente à composição resume-se a

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_2}\right)_{T,P} = -x_2 \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T,P} . \quad (6.23)$$

(resgatamos e destacamos  $x_1$  e  $x_2$  em decorrência das simetrias flagrantes). Empre-gando ambas (6.19) e (6.23) em (6.15), segue a relação

$$-s'_1 - x'_2 \left(\frac{\partial^2 g'}{\partial x_2'^2}\right)_{T,P} \left(\frac{\partial x'_2}{\partial T}\right)_P = -s''_1 - x''_2 \left(\frac{\partial^2 g''}{\partial x_2''^2}\right)_{T,P} \left(\frac{\partial x''_2}{\partial T}\right)_P . \quad (6.24)$$

Organizamo-la, então, no seguinte formato

$$x'_2 g'_{2x} \left(\frac{\partial x'_2}{\partial T}\right)_P - x''_2 g''_{2x} \left(\frac{\partial x''_2}{\partial T}\right)_P = \Delta s_1 , \quad (6.25)$$

onde definimos <sup>2</sup>

$$\Delta s_1 = s''_1 - s'_1 . \quad (6.27)$$

Analogamente, escrevendo-se o potencial químico da espécie 2 segundo a energia livre molar

$$\mu_2 = g - x_1 \left(\frac{\partial g}{\partial x_1}\right)_{T,P} , \quad (6.28)$$

concebemos sua derivada por

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} = x_1 \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T,P} . \quad (6.29)$$

---

<sup>2</sup>as variações aludidas serão nesse presente contexto tratados como a diferença entre o valor de quantidade em cada uma das fase, como em

$$\Delta z = z'' - z' . \quad (6.26)$$

Empregando-a em (6.16) juntamente com (6.19), vale que

$$-s'_2 + x'_1 \left( \frac{\partial^2 g'}{\partial x_2'^2} \right)_{T,P} \left( \frac{\partial x_2'}{\partial T} \right)_P = -s''_2 + x''_1 \left( \frac{\partial^2 g''}{\partial x_2''^2} \right)_{T,P} \left( \frac{\partial x_2''}{\partial T} \right)_P . \quad (6.30)$$

Reescrevendo-a, por fim, temos

$$-x'_1 g'_{2x} \left( \frac{\partial x_2'}{\partial T} \right)_P + x''_2 g''_{2x} \left( \frac{\partial x_2''}{\partial T} \right)_P = s''_2 - s'_2 = \Delta s_2 \quad (6.31)$$

Combinando os resultados (6.25) e (6.31), através de suas multiplicações por  $x''_1$  e  $x''_2$  respectivamente, extraímos

$$\left( \frac{\partial x_2'}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta s_1 x''_1 + \Delta s_2 x''_2}{g'_{2x} \Delta x_2} = -\frac{\Delta h_1 x''_1 + \Delta h_2 x''_2}{g'_{2x} T \Delta x_2} \quad (6.32)$$

Perceba que nos valem os de

$$\Delta \mu_i = \Delta h_i - T \Delta s_i , \quad (6.33)$$

que, associada a  $\mu'_i = \mu''_i \implies \Delta \mu_i = 0$ , conduz à relação

$$\Delta s_i = \frac{\Delta h_i}{T} . \quad (6.34)$$

Podemos expressá-la por

$$\left( \frac{\partial x_2''}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta s_1 x'_1 + \Delta s_2 x'_2}{g''_{2x} \Delta x_2} = -\frac{\Delta h_1 x'_1 + \Delta h_2 x'_2}{g''_{2x} T \Delta x_2} . \quad (6.35)$$

Note que, para estados azeotrópicos  $\Delta x = 0$ , cumpre-se

$$\left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_P = 0 \quad (6.36)$$

uma condição de extremo local em tais diagramas.

Vamos retornar aos resultados prévios, concernentes às condições necessárias à existência de um mínimo na solubilidade. Substituindo-se (6.32) e (6.35) em (6.3),

sobressai-se a relação satisfeita por composições que coexistindo definem um extremo local da solubilidade em função da temperatura

$$\frac{g'_{2x}}{g''_{2x}} \Sigma_m = \frac{\Delta h_1 x_1'' + \Delta h_2 x_2''}{\Delta h_1 x_1' + \Delta h_2 x_2'} . \quad (6.37)$$

Observe que a derivada segunda expressa a resistência do sistema à mudança da energia livre frente a variações em composição. Note, ademais, que comportamento esperado para a solubilidade com a temperatura

$$\left( \frac{\partial \Sigma}{\partial T} \right)_P > 0 \quad (6.38)$$

implica que

$$\frac{g'_{2x}}{g''_{2x}} \Sigma < \frac{\Delta h_1 x_1'' + \Delta h_2 x_2''}{\Delta h_1 x_1' + \Delta h_2 x_2'} . \quad (6.39)$$

Por simplicidade, analisemos o limite de diluição infinita, para o qual o lado direito simplifica-se a

$$\frac{\Delta h_1 x_1'' + \Delta h_2 x_2''}{\Delta h_1 x_1' + \Delta h_2 x_2'} \approx \frac{\Delta h_2}{\Delta h_1} \quad (6.40)$$

No lado esquerdo, temos a resistência relativa  $\frac{g'_{2x}}{g''_{2x}}$  atenuada pela capacidade do sistema em dissolver o soluto, a solubilidade  $\Sigma$ . A energia que favorece o processo de solubilidade  $\frac{\Delta h_2}{\Delta h_1}$  é suficiente para vencer a resistência relativa do sistema em variar a composição entre as fases por uma mudança em temperatura. É justamente no estado de mínimo que a relevância do termo de resistência equipara-se a tal favorecimento energético. Tem-se, portanto, nessa igualdade o precursor da menor solubilidade.

De fato, tal resultado é coerente com a explanação quando analisamos a dependência da composição com a temperatura na vizinhança de um estado crítico. A fim de verificarmos tal limite, primeiramente, note que de (6.32) escrevemos

$$\Delta h_1 x_1'' + \Delta h_2 x_2'' = \Delta h - \Delta x_2 \left( \frac{\partial h'}{\partial x_2'} \right)_{T,P} . \quad (6.41)$$

Logo, em geral, reexpressamos a variação das composições (ao longo da superfície de coexistência) com a temperatura a pressão constante na forma alternativa

$$\left(\frac{\partial x'_2}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{g'_{2x}T} \left[ \left(\frac{\partial h'}{\partial x'_2}\right)_{T,P} - \frac{\Delta h}{\Delta x_2} \right]. \quad (6.42)$$

Em específico, no limite para o qual qual nos aproximamos de um ponto crítico transformamos as diferenças finitas em infinitesimais; nessas condições, arbitramos  $x' = x^c - \epsilon$  e  $x'' = x^c + \epsilon$  onde carregamos a simetria demonstrada em (3.45). A entalpia em cada porção do equilíbrio de fases é

$$h'' = h''(x'') = h^c + \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_{T,P}^c \epsilon + \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}\right)_{T,P}^c \epsilon^2 + O(\epsilon^3) \quad (6.43)$$

e

$$h' = h'(x') = h^c - \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_{T,P}^c \epsilon + \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}\right)_{T,P}^c \epsilon^2 + O(\epsilon^3). \quad (6.44)$$

Combinando-as obtemos a variação da entalpia molar entre as fase coexistentes

$$\Delta h = h''(x'') - h'(x') = 2 \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_{T,P}^c \epsilon + O(\epsilon^3) \quad (6.45)$$

Logo, como  $\Delta x = 2\epsilon$ , segue que

$$\frac{\Delta h}{\Delta x} = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_{T,P}^c + O(\epsilon^2). \quad (6.46)$$

Por outro lado, a expansão da derivada em série de potenciais fornece

$$\left(\frac{\partial h'}{\partial x'}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_{T,P}^c - \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}\right)_{T,P}^c \epsilon + O(\epsilon^2). \quad (6.47)$$

Por conseguinte, nesse limite é válido que

$$\left(\frac{\partial h'}{\partial x'_2}\right)_{T,P} - \frac{\Delta h}{\Delta x_2} = - \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}\right)_{T,P}^c \epsilon \quad (6.48)$$

$$= -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right)_{T,P}^c \Delta x . \quad (6.49)$$

Ainda, expandimos também sua curvatura, a qual consta no denominador de (6.42), conforme

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 g'}{\partial x'^2} \right)_{T,P} &= \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right)_{T,P}^c + \left( \frac{\partial^3 g}{\partial x^3} \right)_{T,P}^c \delta x' + \left( \frac{\partial^3 g}{\partial T \partial x^2} \right)_{T,P}^c \delta T + \\ &+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^4 g}{\partial x^4} \right)_{T,P}^c \delta x'^2 + \dots \end{aligned} \quad (6.50)$$

Todavia no ponto crítico satisfazem-se às condições

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right)_{T,P}^c = 0 , \quad \left( \frac{\partial^3 g}{\partial x^3} \right)_{T,P}^c = 0 . \quad (6.51)$$

Portanto, a aproximação (6.50) simplifica-se a

$$\left( \frac{\partial^2 g'}{\partial x'^2} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial^3 g}{\partial T \partial x^2} \right)_{T,P}^c \delta T + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^4 g}{\partial x^4} \right)_{T,P}^c \delta x'^2 + \dots \quad (6.52)$$

Recorremos, nesse ponto, à relação (3.46)

$$\left( \frac{\partial^3 g}{\partial T \partial x^2} \right)_{T,P}^c \delta T = -\frac{1}{6} \left( \frac{\partial^4 g}{\partial x^4} \right)_{T,P}^c \delta x'^2 \quad (6.53)$$

a qual substituída em (6.52) fornece

$$\left( \frac{\partial^2 g'}{\partial x'^2} \right)_{T,P} = \frac{1}{3} \left( \frac{\partial^4 g}{\partial x^4} \right)_{T,P}^c \delta x'^2 . \quad (6.54)$$

Reunindo-se (6.54) e (6.49) em (6.42) obtemos, de fato, o resultado esperado

$$\left( \frac{\partial x'_2}{\partial T} \right)_P = -\frac{6s_{2x}^c}{g_{4x}^c \Delta x} . \quad (6.55)$$

# Capítulo 7

## Considerações Finais

Enquanto grandeza macroscópica, a definição de solubilidade sobre a superfície de coexistência de fases tem o intuito de capturar sua associação ao limiar de estabilidade da mistura enquanto um sistema homogêneo. Para tal, estudamos como avaliar a estabilidade de um sistema termodinâmico, a partir da intuitiva ideia de testar sua resposta perante deslocamentos virtuais relativamente ao estado de equilíbrio, tanto local como globalmente. Esse questionamento é entendido com maior plenitude ao apreciarmos e explorarmos a estrutura fundamental subjacente à mecânica estatística e à termodinâmica de equilíbrio. Simplesmente observamos que o estabelecimento de flutuações das quantidades extensivas mediado por reservatórios implica uma reformulação do princípio variacional em termos das transformações de Legendre. A ideia é que ao enxergá-las como um princípio extremante torna-se natural atribuímos a estabilidade à sua curvatura, conforme o processo de diagonalização demonstra. Por outro lado, aos olhos da mecânica estatística, confere-se caráter de variável aleatória às quantidades extensivas analisadas. A passagem de ensembles traduz-se por transformações de Laplace que basicamente decompõem a função de partição em seus momentos. A positividade da variância traduz a estabilidade e a criticalidade torna-se evidente quando esta resiste ao limite termodinâmico. Analisamos tal problema em total generalidade para em seguida aplicá-lo ao caso de interesse, ciente das dificuldades trazidas pelo aumento da dimensionalidade .

Do ponto de vista prático, estudar a solubilidade requer o conhecimento do di-

agrama de fases no domínio de temperaturas e pressões de interesse. Inicialmente, exploramos um modelo de rede para contornarmos a mencionada dificuldade, já que sua construção permite que omitamos os efeitos de volume, reduzindo o número de graus de liberdade em nossa descrição. Na aproximação de Bragg-Williams, distinguimos dois casos relativos à importância da interação entre soluto e solvente. No caso em que há preferência energética na formação de pares de espécies distintas, a miscibilidade é completa, como esperado. Caso contrário, há a possibilidade de imiscibilidade desde que a energia térmica seja incapaz de suplantar a desfavorecimento energético da interação entre soluto e solvente. Nesse contexto, para a solubilidade verificamos um comportamento monotônico com a temperatura, até que a miscibilidade seja completa a partir da temperatura crítica. Sinalizamos, ainda, a possibilidade de vinculá-la ao método de inserção de Widom no limite de diluição infinita.

Dentro do mesmo espírito de aproximações de campo médio, recorreremos ao modelo de van der Waals estendido ao estudo de misturas para assinalarmos a possibilidade de mínimos na solubilidade. De fato, a complexidade do problema aumenta: depende de quais fases se considera, do regime pressões, da interação particular entre as espécies e, ainda, há a possibilidade de coincidências no diagrama de fases manifestando a azeotropia. Os mínimos na solubilidade observados requerem uma mudança forte na curvatura do diagrama de fases, podendo estar associado ao surgimento de novas fases e pontos críticos inferiores. Uma análise minuciosa permitiu que generalizássemos a ideia subjacente a tal comportamento, a despeito do modelo utilizado. Para tal, descrevemos a construção de retas tangentes ao diagrama que codificam a variação das composições em equilíbrio com a temperatura identificando o extremo pela coincidência dos interceptos ao eixo das temperaturas. Isso é interessante pois fornece uma maneira simples de se desprender informações do diagrama de fases. Não obstante, as condições topológicas referidas encontram correspondência física. Através do mínimo da solubilidade a máxima resistência na tentativa de se aumentar a quantidade de soluto dissolvido, o que confere alguma razoabilidade ao conceito estudado. Curiosamente, começamos o trabalho dispensando a ideia de uma transformada de Legendre via construção de retas tangentes em detrimento de seu aspecto

mais fundamental, alusivo a um procedimento variacional genuíno; posteriormente recorreremos, justamente, à construção da envelope de planos tangentes às superfícies de coexistentes no afã de melhor entender a medida de solubilidade. Coincidências à parte, queríamos apenas jogar luz a um problema em um âmbito geral que deve, no futuro, ser considerado com mais detalhes englobando a importância dos detalhes microscópicos e da estruturação do sistema na formação de cada fase.



# Apêndice A

## Coeficientes da Forma Quadrática

Tomemos uma função  $\alpha : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}$ , da forma  $\alpha = \alpha(P_1, x_2, \dots, x_m)$ . Considerando-a segundo a mudança de variáveis  $x_1 = x_1(P_1, x_2, \dots, x_m)$  em seu domínio, a derivada de tal composição relativamente à variável  $x_j$

$$\alpha(P_1, x_2, \dots, x_m) = \alpha(x_1(P_1, x_2, \dots, x_m), x_2, \dots, x_m) \quad (\text{A.1})$$

segue conforme a regra da cadeia

$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial x_j} \right)_{P_1} = \frac{\partial \alpha}{\partial x_j} + \left( \frac{\partial x_1}{\partial x_j} \right)_{P_1} \frac{\partial \alpha}{\partial x_1}. \quad (\text{A.2})$$

Para avaliá-la, desejamos inverter a relação

$$P_1(x_1, x_2, \dots, x_m) \rightarrow x_1(P_1, x_2, \dots, x_m) \quad (\text{A.3})$$

o que é factível contanto que

$$\frac{\partial P_1}{\partial x_1} \neq 0, \quad (\text{A.4})$$

conforme preconiza o teorema da função implícita [125,126] e em consonância com as hipóteses no Capítulo 2. Definimos a variedade

$$\Gamma(P_1, x_1, x_2, \dots, x_m) = P_1(x_1, x_2, \dots, x_m) - P_1 = 0 \quad (\text{A.5})$$

a qual determina implicitamente (A.3) via

$$\Gamma(P_1, x_1(P_1, x_2, \dots, x_m), x_2, \dots, x_m) = 0. \quad (\text{A.6})$$

A derivada ao longo de tal variedade com respeito a uma direção  $x_j$  lê-se como

$$\left( \frac{\partial \Gamma}{\partial x_j} \right)_{x_1} + \left( \frac{\partial x_1}{\partial x_j} \right)_{P_1} \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial x_1} \right)_{x_2} = 0, \quad (\text{A.7})$$

o conduz a

$$\left( \frac{\partial x_1}{\partial x_j} \right)_{P_1} = - \frac{\frac{\partial P_1}{\partial x_j}}{\frac{\partial P_1}{\partial x_1}}. \quad (\text{A.8})$$

Tal conclusão é tratada, em geral, como regra, a despeito de provir simplesmente da análise de mudança de coordenadas, ponto central em nossa análise. Em especial, para uma transformação de Legendre, digamos de um potencial  $\phi$ , a equação de estado  $P_1 = P_1(x_1, x_2, \dots, x_m)$  é fruto do processo de extremização descrito no Capítulo 2 do qual se extrai localmente

$$P_1 = \frac{\partial \phi}{\partial x_1}. \quad (\text{A.9})$$

Substituindo-a na expressão (A.8), segue que

$$\left( \frac{\partial x_1}{\partial x_j} \right)_{P_1} = - \frac{\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_j \partial x_1}}{\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_1^2}} = - \frac{\phi_{1j}}{\phi_{11}}. \quad (\text{A.10})$$

Nessas condições, se a mudança de coordenadas provém de uma transformação de Legendre, (A.2) resume-se a

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial x_j}\right)_{P_1} = \frac{\partial\alpha}{\partial x_j} - \frac{\phi_{1j}}{\phi_{11}} \frac{\partial\alpha}{\partial x_1}. \quad (\text{A.11})$$

Portanto, para  $\alpha = \phi^{(1)}$ :

$$\frac{\partial\phi^{(1)}}{\partial x_j} = \frac{\partial\phi}{\partial x_j}. \quad (\text{A.12})$$

Ademais, atribuindo-se para  $\alpha = \frac{\partial\phi^{(1)}}{\partial x_j}$  e usando a conclusão prévia:

$$\frac{\partial^2\phi^{(1)}}{\partial x_i\partial x_j} = \frac{\partial^2\phi}{\partial x_i\partial x_j} - \frac{\phi_{1j}}{\phi_{11}} \frac{\partial^2\phi}{\partial x_i\partial x_1} \quad (\text{A.13})$$

ou, segundo a notação compacta, escrevemos

$$\frac{\partial^2\phi^{(1)}}{\partial x_i\partial x_j} = \phi_{ij} - \frac{\phi_{1j}\phi_{1i}}{\phi_{11}}. \quad (\text{A.14})$$

Isso ratifica sentido à notação anteriormente estabelecida

$$\phi_{ij}^{(1)} = \frac{\partial^2\phi^{(1)}}{\partial x_i\partial x_j} \quad (\text{A.15})$$

dada aos coeficientes oriundos da diagonalização

$$\phi_{ij}^{(1)} = \phi_{ij} - \frac{\phi_{1j}\phi_{1i}}{\phi_{11}} \quad (\text{A.16})$$

Por fim, a mudança de base (2.76) pode ser reescrita na forma

$$\delta y_1 = \delta x_1 - \sum_{j=2}^m \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_j}\right)_{P_1} \delta x_j, \quad (\text{A.17})$$

usando-se (A.10).

De forma mais direta, conduz-se o mesmo procedimento simplesmente usando o

jacobiano da mudança de variáveis

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \phi^{(1)}}{\partial x_i \partial x_j} &= \left( \frac{\partial P_i}{\partial x_j} \right)_{P_1} = \frac{\partial(P_1, x_2, \dots, x_{i-1}, P_i, x_{i+1}, \dots, x_m)}{\partial(P_1, x_2, \dots, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, \dots, x_m)} \\
&= \frac{\partial(P_1, x_2, \dots, x_{j-1}, P_j, x_{j+1}, \dots, x_m)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_{j-1}, x_j, x_{j+1}, \dots, x_m)} \bigg/ \frac{\partial(P_1, x_2, \dots, x_{j-1}, x_j, x_{j+1}, \dots, x_m)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_{j-1}, x_j, x_{j+1}, \dots, x_m)} \\
&= \frac{1}{\frac{\partial P_1}{\partial x_1}} \begin{vmatrix} \frac{\partial P_i}{\partial x_j} & \frac{\partial P_i}{\partial x_1} \\ \frac{\partial P_1}{\partial x_j} & \frac{\partial P_1}{\partial x_1} \end{vmatrix} \\
&= \frac{1}{\phi_{11}} \begin{vmatrix} \phi_{ij} & \phi_{i1} \\ \phi_{1j} & \phi_{11} \end{vmatrix} \\
&= \phi_{ij} - \frac{\phi_{1j} \phi_{1i}}{\phi_{11}}, \tag{A.18}
\end{aligned}$$

conforme demonstramos. Em especial, o termo diagonal expressa-se por

$$\phi_{22}^{(1)} = \phi_{22} - \frac{\phi_{12} \phi_{12}}{\phi_{11}} = \frac{1}{\phi_{11}} (\phi_{22} \phi_{11} - \phi_{12}^2) = \frac{\Delta_2}{\Delta_1}. \tag{A.19}$$

Torna-se patente o resultado geral em álgebra linear acerca do sinal dos menores principais líderes

$$\Delta_1 = \phi_{11}, \tag{A.20}$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} \\ \phi_{21} & \phi_{22} \end{vmatrix}, \tag{A.21}$$

⋮

$$\Delta_m = \begin{vmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \dots & \phi_{1m} \\ \phi_{21} & \phi_{22} & \dots & \phi_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{m1} & \phi_{m2} & \dots & \phi_{mm} \end{vmatrix} \tag{A.22}$$

na determinação do sinal de uma forma quadrática não degenerada, pois conseguimos expressar os elementos diagonais em termos de tais menores conforme descrevemos abaixo [127]. O ponto é que tais menores relacionam-se às transformações de Legendre, o que é natural, pois esta conduz às mudanças de coordenadas embutidas nos jacobianos via o procedimento variacional abordado. Realmente, perceba que a forma quadrática é simplesmente o jacobiano da transformação

$$\begin{aligned}
\delta P_i &= \sum_{j=1}^m \frac{\partial P_i}{\partial x_j} \delta x_j \\
&= \sum_{j=1}^m \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial x_j \partial x_i} \delta x_j \\
&= \sum_{j=1}^m \phi_{ij} \delta x_j ,
\end{aligned} \tag{A.23}$$

Em notação vetorial, temos a relação

$$\delta \mathbf{P} = Q \delta \mathbf{x} \tag{A.24}$$

a qual se traduz explicitamente por

$$\begin{bmatrix} \delta P_1 \\ \delta P_2 \\ \vdots \\ \delta P_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \dots & \phi_{1m} \\ \phi_{21} & \phi_{22} & \dots & \phi_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{m1} & \phi_{m2} & \dots & \phi_{mm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta x_1 \\ \delta x_2 \\ \vdots \\ \delta x_m \end{bmatrix} . \tag{A.25}$$

Fixando os seguintes campos

$$\delta P_1 = 0, \dots, \delta P_{k-1} = 0 \tag{A.26}$$

bem como restringindo-se o fluxo de tais quantidades extensivas

$$\delta x_{k+1} = 0, \dots, \delta x_m = 0 \tag{A.27}$$

obtemos o conjunto de equações

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ \delta P_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \dots & \phi_{1k} \\ \phi_{21} & \phi_{22} & \dots & \phi_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{k1} & \phi_{k2} & \dots & \phi_{kk} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta x_1 \\ \delta x_2 \\ \vdots \\ \delta x_m \end{bmatrix}. \quad (\text{A.28})$$

A regra de Cramer fornece a solução do sistema linear

$$\delta x_k = \frac{\Delta_{k-1}}{\Delta_k} \delta P_k \quad (\text{A.29})$$

a qual pode ser traduzida em termos de variações infinitesimais por

$$\left( \frac{\partial P_k}{\partial x_k} \right)_{P_1, \dots, P_{k-1}} = \frac{\Delta_k}{\Delta_{k-1}}. \quad (\text{A.30})$$

De fato, o determinante da Hessiana de torna-se simplesmente

$$\det Q = \lambda_1 \times \dots \times \lambda_m = \Delta_m, \quad (\text{A.31})$$

segundo intuimos.

# Apêndice B

## Projeção da Linha Crítica

Embora não contenha as informações completas acerca do equilíbrio de fases, a projeção da superfície de coexistência (representada no espaço  $xTP$ ) no plano  $TP$  fornece características úteis acerca da mistura estudada [128]. Em particular, analisemos a projeção da linha crítica no diagrama temperatura versus pressão. De fato, como exploramos anteriormente, a condição

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_{T,P} = 0 \quad (\text{B.1})$$

define um relação da forma

$$R_2(T, P, x) = 0. \quad (\text{B.2})$$

Por sua vez, a condição crítica adicional

$$\left(\frac{\partial^3 g}{\partial x^3}\right)_{T,P} = 0 \quad (\text{B.3})$$

determina outra relação

$$R_3(T, P, x) = 0. \quad (\text{B.4})$$

Perceba que a intersecção das superfícies  $R_2 = 0$  e  $R_3 = 0$  determina a linha crítica. Analisemos tal observação cuidadosamente em etapas. De (B.4), extraímos uma relação do tipo

$$x = x(T, P) . \quad (\text{B.5})$$

Avaliando-a em

$$R_2(T, P, x(T, P)) = 0 , \quad (\text{B.6})$$

define-se implicitamente a linha <sup>1</sup>

$$P = P(T) . \quad (\text{B.9})$$

Enxergando (B.2) através dessa curva

$$R_2(T, P(T), x(T, P(T))) = 0 \quad (\text{B.10})$$

avaliamos sua variação com a temperatura segundo

$$\left(\frac{\partial R_2}{\partial T}\right)_{P,x} + \left(\frac{\partial R_2}{\partial P}\right)_{T,x} \frac{dP}{dT} + \left(\frac{\partial R_2}{\partial x}\right)_{T,P} \left[ \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial x}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} \right] = 0 . \quad (\text{B.11})$$

Em contrapartida, temos que

$$\left(\frac{\partial R_2}{\partial x}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^3 g}{\partial x^3}\right)_{T,P} = 0 . \quad (\text{B.12})$$

---

<sup>1</sup>Mais precisamente, obtemos a representação paramétrica relativamente a  $T$

$$P = P(T) \quad (\text{B.7})$$

$$x = x(T) = x(T, P(T)) \quad (\text{B.8})$$

Como

$$\left(\frac{\partial R_2}{\partial T}\right)_{P,x} = \left(\frac{\partial^3 g}{\partial T \partial x^2}\right)_P = - \left(\frac{\partial^2 s}{\partial x^2}\right)_{T,P} = -s_{2x} \quad (\text{B.13})$$

e

$$\left(\frac{\partial R_2}{\partial P}\right)_{T,x} = \left(\frac{\partial^3 g}{\partial P \partial x^2}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\right)_{T,P} = v_{2x} , \quad (\text{B.14})$$

a equação simplifica-se a

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_{2x}}{v_{2x}} , \quad (\text{B.15})$$

em alusão clara à equação de Clausius-Clapeyron.



# Referências Bibliográficas

- [1] Joel H Hildebrand. Solubility. xii. regular solutions1. *Journal of the American Chemical Society*, 51(1):66–80, 1929.
- [2] JH Hildebrand and RL Scott. Solutions of nonelectrolytes. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1(1):75–92, 1950.
- [3] Jacopo Tomasi and Maurizio Persico. Molecular interactions in solution: an overview of methods based on continuous distributions of the solvent. *Chemical Reviews*, 94(7):2027–2094, 1994.
- [4] Gerhard Hummer, Shekhar Garde, AE Garcia, Michael E Paulaitis, and Lawrence R Pratt. Hydrophobic effects on a molecular scale. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(51):10469–10482, 1998.
- [5] Ka Lum, David Chandler, and John D Weeks. Hydrophobicity at small and large length scales. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(22):4570–4577, 1999.
- [6] Giuseppe Graziano. On the solubility of aliphatic hydrocarbons in 7 m aqueous urea. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(13):2632–2637, 2001.
- [7] Richard A Swalin. *Thermodynamics of solids*. J. Wiley, 1 edition, 1962.
- [8] Rubin Battino. The ostwald coefficient of gas solubility. *Fluid phase equilibria*, 15(3):231–240, 1984.
- [9] Lorraine M Sdrales and Ronald D Miller. *Miller’s Anesthesia Review: Expert Consult-Online and Print*. Elsevier Health Sciences, 2012.

- [10] <https://srdata.nist.gov/solubility/IUPAC/iupac.aspx>.
- [11] Ben Widom. Some topics in the theory of fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 39(11):2808–2812, 1963.
- [12] Marcia M Szortyka, Mauricio Girardi, Vera B Henriques, and Marcia C Barbosa. Structure and anomalous solubility for hard spheres in an associating lattice gas model. *The Journal of chemical physics*, 137(6):064905, 2012.
- [13] Marcia M Szortyka, Carlos E Fiore, Marcia C Barbosa, and Vera B Henriques. Hydration and anomalous solubility of the bell-lavis model as solvent. *Physical Review E*, 86(3):031503, 2012.
- [14] Mauricio Girardi, Marcia M Szortyka, Vera B Henriques, and Marcia C Barbosa. The associating lattice gas in the presence of interacting solutes. *The Journal of chemical physics*, 142(9):094502, 2015.
- [15] A Ben-Naim and S Baer. Solubility and thermodynamics of solution of argon in water+ ethanol system. *Transactions of the Faraday Society*, 60:1736–1741, 1964.
- [16] Rubin Battino and H Lawrence Clever. The solubility of gases in liquids. *Chemical Reviews*, 66(4):395–463, 1966.
- [17] T. L. Hill. *Statistical Mechanics*. McGraw-Hill, 1956. pp. 348-353.
- [18] Arnold Neumaier. On the foundations of thermodynamics. *arXiv preprint arXiv:0705.3790*, 2007.
- [19] Peter Salamon, Bjarne Andresen, James Nulton, Andrzej K Konopka, and CASSA Center. The mathematical structure of thermodynamics. *Systems Biology: Principles, Methods, and Concepts*, page 207, 2006.
- [20] Michael Spivak. *Cálculo en variedades*. Reverté, 1988.
- [21] Laszlo Tisza. *Generalized thermodynamics*. M.I.T. Press, 1 edition, 1966.

- [22] Herbert Goldstein. *Classical mechanics*. Addison-Wesley Press, 7 edition, 1970.
- [23] E. T Whittaker. *A treatise on the analytical dynamics of particles and rigid bodies*. Dover publications, 4 edition, 1944.
- [24] Luigi Cedolin and Bazant Z. P. *Stability Of Structures: Elastic, Inelastic, Fracture And Damage Theories*. World Scientific, 2010.
- [25] Laszlo Tisza. The logical structure of physics. *Synthese*, 14(2):110–131, 1962.
- [26] NLS Carnot. Réflexions sur la puissance motrice du feu. *Bachelier, Paris (critical edition by Fox R, Vrin, Paris, 1978)*, 1824.
- [27] Rudolf Clausius. *The mechanical theory of heat*. Macmillan, 1879.
- [28] Laszlo Tisza. The thermodynamics of phase equilibrium. *Annals of Physics*, 13(1):1–92, 1961.
- [29] Herbert B. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, 2nd Edition*. John Wiley, New York, 1985.
- [30] Constantin Carathéodory. *Calculus of variations and partial differential equations of the first order*. Holden-Day, 3 edition, 1999.
- [31] Cornelius Lanczos. *The variational principles of mechanics*. Courier Corporation, 2012.
- [32] A. B Pippard. *Elements of classical thermodynamics for advanced students of physics*.
- [33] Morton E Gurtin and William O Williams. An axiomatic foundation for continuum thermodynamics. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 26(2):83–117, 1967.
- [34] I Glansdorff, Prigogine. *Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations*. Wiley-Interscience, 1 edition, 1971.

- [35] Vladimir Igorevich Arnold. *Mathematical methods of classical mechanics*. Springer-Verlag, 2 edition, 1989.
- [36] David Courant, Richard Hilbert. *Methoden der mathematischen Physik; Erster Band*. J. Springer, 1 edition, 1931.
- [37] Richard Courant. *Methoden der mathematischen Physik: Zweiter Band*. J. Springer, 1 edition, 1937.
- [38] Shlomo Sternberg. *Curvature in mathematics and physics*. Dover Publications, Inc., 1 edition, 2012.
- [39] David Hilbert. Die grundlagen der physik.(erste mitteilung.). *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1915:395–408, 1915.
- [40] David Hilbert. Die grundlagen der physik.(zweite mitteilung). *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1917:53–76, 1917.
- [41] J. L Lagrange. *Mecanique analytique. Nouvelle edition, augmentee par l'auteur*. 1 edition, 1811.
- [42] Tom M Apostol. *Calculus, vol. II*. Ed Reverté, 1969.
- [43] D. I Uzunov. *Introduction to the theory of critical phenomena*. World Scientific, 1 edition, 1993.
- [44] Lynn H Loomis, Shlomo Sternberg, et al. *Advanced calculus*. Addison-Wesley Reading, MA, 1968.
- [45] Hamilton Prado Bueno. *Algebra linear*. SBM, 1 edition, 2006.
- [46] Humberto Jose Bortolossi. *Calculo diferencial a varias variaveis*. Ed. PUC-Rio, 5 edition, 2011.

- [47] Marston Morse and Stewart Scott Cairns. *Critical point theory in global analysis and differential topology*. Elsevier, 1969.
- [48] James Joseph Sylvester. Xix. a demonstration of the theorem that every homogeneous quadratic polynomial is reducible by real orthogonal substitutions to the form of a sum of positive and negative squares. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 4(23):138–142, 1852.
- [49] Maxime Bôcher and Edmund Pendleton Randolph Duval. *Introduction to higher algebra*. Macmillan, 1907.
- [50] Michael Artin. *Algebra*. Prentice Hall, 1 edition, 1991.
- [51] Gavin E Crooks. Measuring thermodynamic length. *Physical Review Letters*, 99(10):100602, 2007.
- [52] Manfredo Perdigão do Carmo. *Geometria diferencial de curvas e superficies*. Sociedade Brasileira de Matematica, 5 edition, 2012.
- [53] Jeffrey M Lee. *Manifolds and differential geometry*. American Mathematical Society, 1 edition, 2009.
- [54] Takeshi Nomizu, Katsumi Sasaki. *Affine differential geometry*. Cambridge University Press, 1 edition, 1994.
- [55] Laszlo Tisza. Generalized thermodynamics. *American Journal of Physics*, 35(7):654, 1967.
- [56] Roman Smoluchowski. *Phase transformations in solids*. Wiley, 1 edition, 1951.
- [57] Arnold Münster. *Classical thermodynamics*. Wiley-Interscience, 1 edition, 1970.
- [58] E. A Wilson. *Worked examples in the kinetics and thermodynamics of phase transformations*. Institution of Metallurgists, 1 edition.
- [59] Lev Davidovich Landau. On the theory of phase transitions. i. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 11:19, 1937.

- [60] J. M Yeomans. *Statistical mechanics of phase transitions*. Clarendon Press, 1 edition, 1992.
- [61] Paul M Tisza, LaszloQuay. The statistical thermodynamics of equilibrium. *Annals of Physics*, 25(1):48–90, 1963.
- [62] Pierre Simon Laplace. *Théorie analytique des probabilités*. V. Courcier, 2 edition, 1814.
- [63] David Vernon Widder. What is the laplace transform? *The American Mathematical Monthly*, 52(8):419–425, 1945.
- [64] D. V Widder. *The Laplace transform*. Princeton University Press, 1 edition, 1941.
- [65] Pierre Simon Laplace. Memoir on the probability of the causes of events. *Statistical Science*, 1(3):364–378, 1986.
- [66] EA Guggenheim. Grand partition functions and so-called“thermodynamic probability”. *The Journal of Chemical Physics*, 7(2):103–107, 1939.
- [67] E. Still, K. Haubold, and A. Munster. Statistical foundations of thermodynamics i. asymptotic form of the frequency functions. *Zeitschrift fur Naturforschung A*, 24(2), 1969.
- [68] E. Still, K. Haubold, and A. Munster. Statistical foundations of thermodynamics ii. equivalence problem. stability conditions. *Zeitschrift fur Naturforschung A*, 24(3), 1969.
- [69] I Aleksandr and Akovlevich Khinchin. *Mathematical foundations of statistical mechanics*. Courier Corporation, 1949.
- [70] Chen-Ning Yang and Tsung-Dao Lee. Statistical theory of equations of state and phase transitions. i. theory of condensation. *Physical Review*, 87(3):404, 1952.

- [71] Tsung-Dao Lee and Chen-Ning Yang. Statistical theory of equations of state and phase transitions. ii. lattice gas and ising model. *Physical Review*, 87(3):410, 1952.
- [72] Arnold Münster. *Statistical thermodynamics*. Springer, 1 edition, 1969.
- [73] H. E. Stanley. *Introduction to phase transitions and critical phenomena*. Oxford Sciences Publications, 1971.
- [74] Michael E Fisher. The theory of equilibrium critical phenomena. *Reports on progress in physics*, 30(2):615, 1967.
- [75] Melville S Domb, Cyril Green. *Phase transitions and critical phenomena, Volume 2*. Academic Press, 1 edition, 1972.
- [76] Kenneth G Wilson. The renormalization group: Critical phenomena and the kondo problem. *Reviews of Modern Physics*, 47(4):773, 1975.
- [77] Jurgen M Honig. *Thermodynamics*. Elsevier/Academic Press, 1 edition, 1982.
- [78] E. A Guggenheim. *Mixtures*. Clarendon Press, 1 edition, 1952.
- [79] J. W. Gibbs. On the equilibrium of heterogeneous substances. *American Journal of Science*, s3-16(96):441–458, 1878.
- [80] BN Srivastava and RP Rastogi. Thermodynamics of systems of any number of components. In *Proc. Nat. Inst. Sci. India*, volume 19, page 653, 1953.
- [81] J. S Rowlinson. *Liquids and liquid mixtures*. Butterworths, 2 edition, 1969.
- [82] E. A Guggenheim. *Thermodynamics; an Advanced Treatment for Chemists and Physicists*. North-Holland Personal Library, 8 edition, 1993.
- [83] Rudolf Clausius. *On the motive power of heat, and on the laws which can be deduced from it for the theory of heat*. Dover, 1960.
- [84] D. A Lavis, G. M Bell, and G. M Bell. *Statistical mechanics of lattice systems*. Springer, 2 edition, 1999.

- [85] Kerson Huang. *Statistical mechanics*. Wiley, 1 edition, 1963.
- [86] EA Guggenheim. The statistical mechanics of regular solutions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 148(864):304–312, 1935.
- [87] Gr S Rushbrooke. A note on guggenheim’s theory of strictly regular binary liquid mixtures. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, pages 296–315, 1938.
- [88] EA Guggenheim and ML McGlashan. Statistical mechanics of regular mixtures. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 206, pages 335–353. The Royal Society, 1951.
- [89] H. N. V Temperley. *Changes of state*. Cleaver-Hume Press, 1 edition, 1956.
- [90] David Ruelle and Statistical Mechanics. *Rigorous results*. World Scientific, 1969.
- [91] A Münster. Some aspects of the thermodynamic limit. *Pure and Applied Chemistry*, 22(3-4):293–302, 1970.
- [92] John G Kirkwood. Order and disorder in liquid solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 43(1):97–107, 1939.
- [93] EA Guggenheim. Statistical thermodynamics of mixtures with zero energies of mixing. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 183, pages 203–212. The Royal Society, 1944.
- [94] EA Guggenheim. Statistical thermodynamics of mixtures with non-zero energies of mixing. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 183, pages 213–227. The Royal Society, 1944.

- [95] Wo Lo Bragg and EJs Williams. The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 145(855):699–730, 1934.
- [96] B. J McClelland. *Statistical thermodynamics*. Chapman and Hall [Distributed by Halsted Press, New York], 1 edition, 1973.
- [97] Joel L Lebowitz. Boltzmann’s entropy and time’s arrow. *Physics today*, 46:32–32, 1993.
- [98] A Ben-Naim. Standard thermodynamics of transfer. uses and misuses. *The Journal of Physical Chemistry*, 82(7):792–803, 1978.
- [99] Ian R Hansen, Jean-PierreMcDonald. *Theory of simple liquids*. Elsevier Academic Press, 2 edition, 1996.
- [100] Hans A Bethe. Statistical theory of superlattices. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 150(871):552–575, 1935.
- [101] Rudolf Peierls. Statistical theory of adsorption with interaction between the adsorbed atoms. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 32, pages 471–476. Cambridge Univ Press, 1936.
- [102] I Prigogine. *The molecular theory of solutions*. North-Holland Pub. Co., 1 edition, 1957.
- [103] Lars Onsager. Crystal statistics. i. a two-dimensional model with an order-disorder transition. *Physical Review*, 65(3-4):117, 1944.
- [104] JMH Levelt Sengers, G Morrison, and RF Chang. Critical behavior in fluids and fluid mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 14:19–44, 1983.
- [105] Jorge CG Calado and JN Lopes. The building-up of phase diagrams. *Pure and applied chemistry*, 71(7):1183–1196, 1999.

- [106] Robert B Griffiths and John C Wheeler. Critical points in multicomponent systems. *Physical Review A*, 2(3):1047, 1970.
- [107] Johannes D Van der Waals. The equation of state for gases and liquids. *Nobel lectures in Physics*, 1:254–265, 1910.
- [108] James Clerk-Maxwell. O ver de contimiiteit van den gas- en vloeistofocstand academisch proefschrift. *Nature*, 10(259):477–480, 1874.
- [109] Johannes Diderik van der Waals. *Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistofocstand*. PhD thesis, Leiden, 1873.
- [110] David Chandler, John D Weeks, Hans C Andersen, et al. Van der waals picture of liquids, solids, and phase transformations. *Science*, 220(4599):787–794, 1983.
- [111] B Widom. What do we know that van der waals did not know? *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 263(1):500–515, 1999.
- [112] JD Van der Waals. Molekulartheorie eines körpers, der aus zwei verschiedenen stoffen besteht. *Z. Phys. Chem.(Leipzig)*, 5:133–173, 1890.
- [113] JS Rowlinson. Legacy of van der waals. *Nature*, 244:414–417, 1973.
- [114] Giuseppe Graziano. Solvation thermodynamics in a van der waals liquid. *Thermochimica acta*, 399(1):181–187, 2003.
- [115] Donald Allan McQuarrie. *Statistical thermodynamics*. 1973.
- [116] HC Longuet-Higgins and B Widom. A rigid sphere model for the melting of argon. *Molecular Physics*, 8(6):549–556, 1964.
- [117] Kazuyosi Ikeda and Takehiko Takano. Statistical mechanics of one-dimensional systems. i phase transition of a van der waals gas. *Progress of Theoretical Physics*, 65(5):1542–1564, 1981.
- [118] Kazuyosi Ikeda and Takehiko Takano. Statistical mechanics of one-dimensional systems. ii. multicomponent gas with intermolecular potentials of infinite range

- and of infinitesimal depth. *Progress of Theoretical Physics*, 67(6):1675–1686, 1982.
- [119] Takehiko Takano and Kazuyosi Ikeda. Statistical mechanics of one-dimensional systems. iii multicomponent gas with kac potential. *Progress of Theoretical Physics*, 69(2):415–430, 1983.
- [120] Joel L Lebowitz and Oliver Penrose. Rigorous treatment of the van der waals-maxwell theory of the liquid-vapor transition. *Journal of Mathematical Physics*, 7(1):98–113, 1966.
- [121] PH Van Konynenburg and RL Scott. Critical lines and phase equilibria in binary van der waals mixtures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 298(1442):495–540, 1980.
- [122] Joon Chang Lee. *Thermal physics*. World Scientific, 1 edition, 2002.
- [123] Oliver Penrose and Joel L Lebowitz. Rigorous treatment of metastable states in the van der waals-maxwell theory. *Journal of Statistical Physics*, 3(2):211–236, 1971.
- [124] John C Wheeler. Geometric constraints at triple points. *The Journal of Chemical Physics*, 61(11):4474–4489, 1974.
- [125] Walter Rudin. *Principles of mathematical analysis*. McGraw-Hill, 1 edition, 1953.
- [126] J Dieudonne. *Fundamentos de analisis moderno*. Reverte, 1 edition, 1966.
- [127] F. R Gantmakher. *The theory of matrices*. Chelsea Pub. Co, 1 edition, 1959.
- [128] E. M Landau, L. DLifshits. *Statistical physics*. Pergamon Press, 1 edition, 1958.