

UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Francisco Miguel da Costa Júnior

CONTRIBUIÇÃO ANISOTRÓPICA DA INTERAÇÃO DE VAN DER WAALS PARA A TRANSIÇÃO DE FASE LÍQUIDO-LÍQUIDO

> Juazeiro-BA 2015

CONTRIBUIÇÃO ANISOTRÓPICA DA INTERAÇÃO DE VAN DER WAALS PARA A TRANSIÇÃO DE FASE LÍQUIDO-LÍQUIDO

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Vale do São Francisco – UNIVASF, Campus Juazeiro, como requisito da obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Pazetti

Juazeiro – BA 2015 Costa Júnior, Francisco Miguel. C837c Contribuição anisotrópica da interação de Van der Waals para a transição de fase líquido-líquido/ Francisco Miguel da Costa Júnior.--Juazeiro-Ba, 2015. xiii, 53 f. : il. ; 29 cm. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2015. Orientador (a): Prof. Dr. Márcio Pazetti 1. Van der Waals. 2. Transição Líquido-Líquido. 3. Anisotropia. I. Título. II. Pazetti, Márcio. III. Universidade Federal do Vale do São Francisco. CDD 536.7 Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Integrado de Biblioteca SIBI/UNIVASF

Bibliotecário: Renato Marques Alves



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO Avenida Antônio Carlos Magalhães, 510 - Santo Antônio. CEP: 48902-300 Juazeiro/BA Tel/Fax: (74)3614-1932, <u>www.univasf.edu.br/~cpgcm</u> COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Mestrando: Francisco Miguel da Costa Junior

Título da dissertação

Contribuição anisotrópica da interação de Van der waals para a transição de fase líquido-líquido

A banca examinadora, composta pelos professores Márcio Pazetti (Presidente e Orientador), Aníbal Livramento da Silva Netto, da Universidade Federal do Vale do São Francisco e Rodolfo Alvan Casana Sifuentes, da Universidade Federal do Maranhão, consideram o candidato:

(X) Aprovado

()Reprovado

Secretaria do Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco ao sexto dia do mês de março de 2015.

Prof. Márcio Pazetti

Rrøf. Aníbal Livramento da Silva Netto

Anital d. S. Ne

Prof. Rodolfo Alvan Casana Sifuentes

Dedico com saudosa lembrança, à memória de minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ser a base em que me firmo e por permitir que esse trabalho fosse possível.

Agradeço à meu pai, um estudante de verdade que inspira-me a ser melhor, e a toda minha família por ser um alicerce fundamental.

Agradeço ao meu orientador, Márcio Pazetti, um profissional ímpar, paciente para guiar-me nesse trabalho e sempre solicito. Um exemplo.

Agradeço a Newton Pionorio (e em memoria a seu pai, professor Inácio) um amigo que a Física me proporcionou.

Agradeço aos mestres que tive no decorrer da minha formação, em especial: Paulo Peixoto, Alberto Bertuola, Pedro Campos, Samuel Gomes, Aléssio Tony, Bruno Gomes e Márcio Pazetti.

Agradeço à minha esposa, Bruna Pinheiro, que tem sido uma benção em minha vida, sendo o tesouro que Deus me concebeu.

"A cada dia que vivo, mais me convenço que o desperdicio da vida está no amor que não damos, nas forças que não usamos, na prudência egoísta que nada arrisca, e que, esquivando-se do sofrimento, perdemos também a felicidade. A dor é inevitavel . O sofrimento é opcional." Carlos Drummond de Andrade

RESUMO

A equação de estado de Van der Waals pode ser utilizada numa série de modelos termodinâmicos que necessitem de aprimoramento. Para descrever a transição de fase líquido-líquido, bem como a transição de fase gás-líquido utilizamos esta equação de estado em forma de uma expansão de Virial, usando a função canônica de partição e a relacionamos ao potencial de interação anisotrópica, usado para um par de moléculas elípticas. O modelo Formulado está em função de dois parâmetros, cujas variações combinam duas abordagens, num único formalismo de campo médio, as quais destacam dois aspectos distintos da mesma transição de fase, sendo gerenciadas separadamente como abordagens Maier-Saupe e Onsager.

Palavras - chaves: Van der Waals. Transição líquido-líquido. Anisotropia.

ABSTRACT

The state equation of van der Waals provides great power generally being very useful in the convection thermodynamic models that need refinement. We found this equation in the form of an expansion Virial, using the canonical partition function and relate to the potential for anisotropic interaction. Formulated then, a model using two parameters, whose variations combine both approaches in a single formalism mean field, which stand two different aspects of the same phase transition, being managed separately as Maier-Saupe and Onsager approaches, and show that this can be used to study the transition from liquid-liquid phase.

Keywords: Van der Waals. Liquid-liquid transition. Anisotropy.

Lista de Figuras

Figura 2.1 Diagrama de fases da água17
Figura 2.2 Diagrama de fases da água18
Figura 3.1 Diagrama de fases do fósforo22
Figura 3.2 Diagrama de fases PT da água e estrutura das duas fases LDA (baixa densidade) e HDA (alta densidade)23
Figura 3.3Estrutura em 3D do nitrogênio24
Figura 3.4(a)Temperatura de fusão vs pressão para o carbono e (b) resistividade elétrica do carbono líquido vs pressão25
Figura 3.5 Estrutura em 3D do dióxido de carbono25
Figura 4.1 Representação de duas moléculas elipsoidais27
Figura 5.1 Representação gráfica da parte angular do potencial de interação para $\alpha > 0$
Figura 5.2 Representação gráfica da parte angular do potencial de interação para $\alpha < 0$
Figura 5.3 Soluções para altas temperaturas correspondentes a configuração não alinhada ($lpha < 0$)
Figura 5.5 Temperatura critica em função da própria temperatura37
Figura 5.6 A dependência da temperatura nos extremos da energia
Figura 5.7 Dependência da posição do ponto de transição de fase líquido-líquido no parâmetro γ
Figura A.1 Ângulos de Euler. Disponível em http://math.stackexchange.com/questions/539702/known-conversion-between-euler-angle-sequences > acessado em 15 de fevereiro de 2015

SUMÁRIO

Capítulo 1	12
INTRODUÇÃO	12
Capítulo 2	14
FUNDAMENTOS TÉORICOS	14
2.1 Interações de Van der Waals	14
2.1.2 Contribuições a equação de Van der Waals	15
2.2 Transições de fase	16
2.3 Modelos para a fase nematica	19
2.3.1 Teoria de Onsager	19
2.3.2 Teoria de Maier-Saupe	20
Capítulo 3	21
TRANSIÇÃO DE FASE LÍQUIDO-LÍQUIDO	21
3.1 Transição líquido-líquido: aspectos gerais	20
3.2 Evidencias teórico experimentais	22
3.2.1 Fósforo	22
3.2.2 Água	23
3.2.3 Silício	23
3.2.4 Nitrogênio	24
3.2.5 Carbono	24
3.2.6 Dióxido de carbono	25
Capítulo 4	26
CONTRIBUIÇÃO ANISOTROPICA DA EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS	26
4.1 Fundamentos do modelo	26
4.2 Expansão de Virial	29
Capítulo 5	33
APLICAÇÃO NA TRANSIÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO	33
5.1 Resultados	33
5.2 Conclusões e perspectivas futuras	40
APÊNDICE A	41
APÊNDICE B	44
APÊNDICE C	46
Bibliografia	51

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

O entendimento das transições líquido-líquido está fortemente ligado com atividades experimentais a altas temperaturas e altas pressões, cujo discernimento aprimorado dos mecanismos que circundam essa transição de fase poderá levar ao esboço e a produção de novos materiais [1, 2, 3, 4,5].

Fizemos uso da equação de estado de Van der Waals que, além de descrever a transição líquido-gás, mostra-se útil na construção de modelos termodinâmicos que necessitem de aprimoramento, principalmente considerando a contribuição dada por Lennard-Jones, em 1931, que ajustou sua equação empírica, adotando a origem quântica para o termo atrativo de Van der Waals [6].

Neste trabalho, buscamos elucidar a contribuição dada pelos potenciais anisotrópicos, considerando um conjunto de moléculas que assumem forma de bastões que podem ser aproximados por elipsoides. Para isso, as principais linhas de abordagem são as que se baseiam em interação de volume excluídos entre as moléculas – teoria de Onsager sobre cilindros rígidos– e as teorias de campo molecular efetivo para analisar as interações entre elementos mais próximos, na linha do trabalho pioneiro de Maier e Saupe [7]. Essas abordagens possuem um caráter de campo médio, e predizem corretamente a transição de 1º ordem entre as fases de liquido isotrópico e cristal líquido nemático. Como a transição líquido-líquido ocorre dentro do estado liquido, encoberta pela transição gasosa-líquida, inferimos que uma expansão de campo médio seria uma boa abordagem.

Nesta dissertação, no capitulo 2, vamos primeiramente apresentar uma breve visão relativa as interações de Van der Waals, enfatizando a importância da equação de estado de Van der Waals para o desenvolvimento de modelos termodinâmicos mais consistentes, norteando as principais contribuições para que isso fosse possível. Apresentamos também o que é uma transição de fase, em particular a transição de fase de 1º ordem e, ainda uma introdução aos modelos de Maier-Saupe e Onsager, necessários para compreender a fase nemática, uma vez que nosso objetivo é trabalhar com moléculas de formato elipsoidal.

No capítulo 3, apresentamos a transição de fase líquido-líquido. O número de trabalhos referentes a essa nova transição de fase tem aumentado muito, principalmente porque seu estudo está relacionado com a questão fundamental de quais fatores físicos controlam as propriedades de um líquido.

No capítulo 4, expomos os fundamentos do modelo proposto. Colocamos a equação de Van der Waals em função dos coeficientes de Virial, e estes, em função do potencial de interação anisotrópica. Minimizamos o potencial em função de dois parâmetros relacionados com o alinhamento molecular e com a força de interação entre o par de moléculas. As abordagens de Maier-Saupe e Onsager são gerenciadas pela variação destes parâmetros.

No capítulo 5, utilizamos os resultados obtidos para estudar a transição de fase líquido-líquido, mostrando que a generalização da equação de Van der Waals juntamente com as abordagens de Maier-Saupe e Onsager podem ser usadas para seu entendimento. Por fim, as perspectivas de trabalhos futuros são expostas.

Foram incluídos apêndices para detalhar alguns passos no desenvolvimento do trabalho. O apêndice A trata dos ângulos de Euler; o apêndice B descreve a conexão da função de partição com a termodinâmica; e o apêndice C elucida o desenvolvimento das principais equações que aparecem ao longo do texto.

CAPÍTULO 2

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo apresentamos a fundamentação teórica do trabalho. Fazemos uma breve revisão das interações de Van der Waals. Explanamos o que é uma transição de fase, em particular uma transição de fase de 1ºordem, como também expomos sucintamente os modelos para o tratamento da fase nemática.

2.1 INTERAÇÕES DE VAN DER WAALS

As forças de Van der Waals ou forças de dispersão como também são conhecidas permitem que moléculas e átomos neutros atraíam-se ou sejam atraídos por cargas elétricas, originando fenômenos fundamentais como a condensação de vapores e a cristalização de moléculas, sendo largamente estudadas [8]. Nessa linha, vale destacar as contribuições dadas por:

<u>Willem Hendrik Keesom</u>, responsável pelo tratamento matemático das interações entre dipolos permanentes, permitindo entender moléculas com dipolo permanente a baixas temperaturas em termo das forças de Van der Waals;

Peter Debye, que examinou a interação entre dipolos permanentes e dipolos induzidos, cujas observações denotaram o caráter universal das forças de Van der Waals e sua constância em elevadas temperaturas; ressaltando o fato de que as moléculas são distribuições deformáveis de carga e tornam-se polarizadas em presença de campo externo;

<u>Fritz London</u>, usando tratamento quântico revelou a existência de uma força geral de atração entre duas moléculas mesmo não havendo nenhum momento de dipolo permanente, apontando uma conexão entre sua natureza e os processos de dispersão ótica [9,10].

Por seu trabalho sobre "A EQUAÇÃO DE ESTADO PARA GASES E LIQUIDOS", Van der Waals ganhou o prêmio Nobel de Física em 1910[11], resultado de sua tese de doutoramento publicada em 1873. Sua equação de estado trazia significativos avanços com relação à lei geral dos gases perfeitos, prevendo que a pressão num gás real seria menor do que num gás ideal, resultado da existência de

forças atrativas intermoleculares, e ainda considerando o fato que moléculas reais têm volume, fazendo uso na interação do volume efetivo decorrente das forças intermoleculares de repulsão [12].

2.1.2 CONTRIBUIÇÕES A EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS ENCONTRADAS NA LITERATURA

A equação de Van der Waals representa uma transformação da equação de estado do gás ideal ($pV = Nk_bT$), acrescendo a mesma o volume das moléculas ($v \rightarrow v - b$) e a força de coesão ($p \rightarrow p + \frac{a}{v^2}$), tendo a seguinte forma:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_b T \tag{2.1}$$

onde a e b são constantes positivas, características de cada substância.

Kamerlingh Onnes [13], em 1902, expressou os resultados de suas observações sobre diversos gases na forma da equação de estado empírica,

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8}.$$
 (2.2)

Os coeficientes *A*, *B*, *C*, *D*, *E* e *F* são função da temperatura, e podem ser relacionados às constantes de Van der Waals: $A = k_b T e B = bk_b T - a$. Estes coeficientes são denominados de coeficientes de virial ou coeficientes de energia.

Os coeficientes de virial possibilitam escrever a equação de Van der Waals numa base matemática aprimorada, em termos da mecânica estatística [14,15]. Desse modo, o segundo virial pode escrito como:

$$B = \frac{2\pi}{\beta} \int_0^\infty dr \, r^2 \{1 - \exp[-\beta u(r)]\}\,.$$
(2.3)

Um dos principais potenciais utilizados para resolver o segundo virial é o potencial de Lennard-Jones (LJ), usual na literatura para modelar a interação entre moléculas. Este potencial descreve interações entre forças atrativas e repulsivas, no qual o resultado final da competição é a formação e a coesão da molécula.

A forma desse potencial foi proposta em 1931, na qual foi adotada a origem quântica para o termo atrativo de Van der Waals $1/r^6$ [7], e empiricamente baseando-se no ajuste de dados experimentais via propriedades termodinâmicas de gases nobres, determinou-se a parte repulsiva, chegando a seguinte equação:

$$u(r) = \mu_0 \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right)$$
(2.4)

O segundo termo corresponde as forças atrativas de VdW, e o primeiro termo representa as forças repulsivas que dominam a curtas distâncias.

Vale salientar que este potencial considera as moléculas como sendo pontuais, o que seria um caso ideal. Para o modelo que será proposto, no qual serão consideradas moléculas anisotrópicas, a forma deste potencial deverá ser alterada.

2.2 TRANSIÇÕES DE FASE

O modelo da equação de estado proposto por Van der Waals foi o primeiro modelo analítico que previa uma mudança de fase, uma vez que, o modelo do gás ideal não previa. Mas, o que é uma mudança ou transição de fase?

Todos nós já vimos uma mudança de fase ocorrer. A mudança mais comum de vermos no nosso cotidiano é o que acontece com a água. Sabe-se que água pode se apresentar aparentemente sob três formas distintas: a forma sólida, que chamamos de gelo; a forma líquida e, a forma gasosa, que chamamos vapor de água. As mudanças que ocorrem com a água são mudanças descontínuas no sentido de que as suas propriedades aparentes nessas três fases são bastante diferentes. Essa mudança está associada a uma mudança microscópica que acontece na organização das moléculas da água.

Na fase de vapor essas moléculas estão distantes uma das outras e tem interação muito fraca entre si. Se a densidade desse vapor for suficientemente pequena, então será bem descrito pelo modelo do gás ideal, que pressupõe que a interação entre as moléculas seja desprezível. Evidente que essa interação não é de fato desprezível, porque se mudarmos as condições do ambiente, em algum

momento esse vapor vai se transformar num líquido, o que significa que está havendo uma atração entre essas moléculas para torna-las mais próximas. Mas essa atração só se torna dominante quando as circunstâncias são apropriadas.

Da mesma maneira, a água líquida adquire o formato do recipiente que a contém, o mesmo não acontece com o gelo, uma vez que não muda de forma. Esse fato tem a ver com a organização das moléculas. As moléculas do gelo estão dispostas numa rede cristalina e não tem liberdade de se mover uma em relação as outras, nos estados líquido e gasoso há essa possibilidade de moverem-se uma com relação as outras.

Assim, podemos dizer que as fases são diferentes formas que uma substância pode assumir. Mais de uma variável pode afetar esse fenômeno. Se aumentarmos a temperatura, por exemplo, podemos fazer a água passar da fase líquida para fase gasosa, ao chegar em 100°C, à pressão ambiente ao nível do mar. Se alterarmos a pressão desta vez, também terá uma mudança nesse comportamento. Quando a temperatura for elevada para que a água ferva, só que em altas altitudes, notaremos que a mudança irá ocorrer em temperaturas inferiores a 100°C. Vemos que a mudança de fase depende dessas duas variáveis intensivas, da temperatura e da pressão.

Uma maneira de representarmos as fases que uma substância pura pode assumir é através do que chamamos diagrama de fases, que é um gráfico da pressão versus a temperatura, ou vice-versa. Esse gráfico mostra que a cada par de valores (P, T) qual é o estado que a substância vai se apresentar. Vejamos o diagrama de fases da água:



Fig. 2.1 Diagrama de fases da água [55]

As curvas descritas acima são as fronteiras de fase, então, um diagrama de fase é uma representação das diversas fronteiras entre as fases que uma substância pode assumir num diagrama P x T. Nos pontos de fronteira, existe a coexistência de duas ou mais fases. Dizer que essas duas fases coincidem em determinado ponto, é dizer que naquele ponto nada acontece, pois há equilíbrio entre as fases, isto é, não vai haver mudança nem para um lado nem para o outro, as duas coexistem pacificamente. Existe um ponto nesse diagrama onde as diversas fronteiras de fase se cruzam, chamado de ponto triplo, no qual as três fases da água coexistem em equilíbrio. Agora, vamos analisar outro diagrama de fases, o do dióxido de carbono:



Fig. 2.2 Diagrama de fases do dióxido de carbono [56]

As características dos dois diagramas são bastante semelhantes. Vale destacar em ambos os diagramas que a fronteira de fases entre o líquido e o gás termina num ponto que é chamado de ponto critico. Isto está associado ao fato de que a diferença entre o aspecto sólido e líquido da mesma substância pura é uma diferença qualitativa, ao passo que a diferença entre o líquido e o gás é uma diferença apenas quantitativa. Quando ultrapassa-se esse ponto critico já não há diferença entre o líquido e o gás. A partir desse ponto então, nos referimos a um fluido, pois as duas fases tornam-se indistinguíveis.

As mudanças de fase que acontecem nesse diagrama, por exemplo, estando o dióxido de carbono na fase líquida, em dada temperatura e pressão, aumentarmos a temperatura (até chegar à fronteira com o gás). Ao atravessar a fronteira de fases faremos a conversão total da amostra que esta sendo manipulada da fase líquida para a fase gasosa. Ao alcançar a fronteira as duas coexistem onde ocorrera uma mudança descontínua entre a organização microscópica de um e organização microscópica do outro. Se fizermos a mesma coisa passando pelo ponto critico, essa transformação não é mais descontinua, pois ao redor e acima do ponto critico não existe mais diferença entre o líquido e o gás.

Uma transição descontinua é comumente chamada de transição ou mudança de 1º ordem ou descontinua. Já as mudanças de fase que ocorrem na vizinhança do ponto critico é uma mudança chamada de contínua.

2.3 MODELOS PARA A FASE NEMÁTICA

Trabalhos teóricos de fluidos atômicos simples [16] mostram que a fase líquida pode ser descrita, efetivamente, usando potenciais intermoleculares de Lennard-Jones, isto é, contendo potenciais repulsivos de curto alcance e atrativos de longo alcance.

Para compreender a contribuição devido aos potenciais anisotrópicos, as principais linhas de abordagem são as que se baseiam em interação de volume excluídos entre as moléculas – teoria de Onsager sobre cilindros rígidos– e as teorias de campo molecular efetivo para analisar as interações entre elementos mais próximos, na linha do trabalho pioneiro de Maier e Saupe [6].

Essas abordagens possuem um caráter de campo médio, e predizem corretamente a transição de 1º ordem entre as fases de liquido isotrópico e cristal líquido nemático. No presente trabalho, fizemos uso destas teorias para mostrar que a transição de fase líquido-líquido pode ser predita principalmente para moléculas que podem ser aproximados por elipsoides ou bastões.

2.3.1 TEORIA DE ONSAGER

O modelo de esferas duras pode ser empregado para descrever a estrutura de fase de um fluido atômico simples, levando em conta para isso só a parte repulsiva do potencial de par [17]. Lars Onsager em 1949 [18] foi o pioneiro na extensão deste princípio em um estudo de partículas coloidais. Sua teoria oferece um tratamento em que as moléculas líquido-cristalinas são consideradas rígidas e na forma de bastões de comprimento L e diâmetro D, estando firmada em três hipóteses: 1. As interações entre as N moléculas de um sistema líquido cristalino é apenas do tipo caroço duro.

2. É muito pequena a concentração dos nematógenos no sistema.

3. Para facilitar o cálculo do volume excluído em um tipo de aproximação de campo médio os bastões são longos e finos, com $L \gg D$.

2.3.2 TEORIA DE MAIER-SAUPE

A componente anisotrópica do potencial de par é responsável pelas transições de ordem-desordem na fase nemática [19]. Essa conclusão foi obtida por Born no início do século 20. Fazendo uso desta conclusão, Maier e Saupe expandiram essa ideia e propuseram a assim chamada Teoria de Maier-Saupe [20]. Postularam que a orientação de cada molécula é influenciada pela orientação média de todo o sistema, não havendo qualquer influência de flutuações locais.

A priori considera-se que a interação entre duas partículas nemáticas se deve exclusivamente as forças de Van der Waals, mas por se tratar de uma teoria de campo médio, não há a necessidade de ir a fundo à complexidade das interações entre partículas assimétricas, tornando a teoria de Maier e Saupe muito geral e de grande aplicabilidade [20]. Para a implementação da teoria de Maier-Saupe, o procedimento geral segue abaixo:

- Escolhe-se o termo anisotrópico do potencial de par.
- Implementa-se a aproximação de campo médio.
- Determina-se o potencial médio.
- Deduz-se a função de distribuição de uma única partícula.

 Usa esta função para calcular a entropia, a energia livre de Helmholtz e o parâmetro de ordem.

CAPÍTULO 3

3. TRANSIÇÃO DE FASE LÍQUIDO-LÍQUIDO

Neste capitulo fazemos uma discussão sobre a transição de fase líquidolíquido, buscando entender o que norteia essa transição, a fim de compreendermos como o modelo que será proposto se aplica.

3.1 TRANSIÇÕES LÍQUIDO-LÍQUIDO: ASPECTOS GERAIS

Um líquido de um único componente pode ter mais do que dois tipos de estados líquidos isotrópicos e a transição entre estes diferentes estados é denominada transição de fase líquido-líquido [21]. O entendimento das transições líquido-líquido está fortemente ligado com atividades experimentais a altas temperaturas e altas pressões, cujo discernimento aprimorado dos mecanismos que a circundam poderá levar ao esboço e a produção de novos materiais.

A existência desta transição em uma substância pura é um dos mais complicados problemas no estudo dos líquidos, e tem despertado considerável atenção. Sugestivas provas experimentais foram propostas para provar a existência desta transição de fase [22]. Por exemplo, uma transição líquido-líquido no carbono a alta pressão é sugerida experimentalmente e prevista teoricamente [23-27].

Recentemente, Katayama e outros [28] estudaram uma transição líquidolíquido de primeira ordem no fósforo usando difração de raios X, sendo até então, a mais contundente evidência de uma transição líquido-líquido. Outra descoberta experimental recente bem relevante foi reportada por Aasland e McMillan [29], na qual observou diretamente com microscopia óptica em um estado super-resfriado de Al₂O₃-Y₂O₃, a coexistência de dois líquidos vítreos, que apresentam densidades distintas, mas mesma composição química.

Apesar das evidências, a transição líquido-líquido ainda não é amplamente aceita como uma transição universal estando aberta continuamente a prova. Esta condição deve-se a contraditória natureza dos fenômenos e das dificuldades experimentais, uma vez que a maioria dos casos ou acontece a altas pressões e temperaturas ou é oculta pela solidificação [30, 31, 32,33].

3.2 EVIDÊNCIAS TEÓRICO-EXPERIMENTAIS

A possibilidade da existência de uma transição líquido-líquido tem sido previstas a altas temperaturas e pressões (para líquidos atômicos) ou camuflada pela cristalização, o que atrapalha os detalhes experimentais.

Apresentamos abaixo as evidências teórico-experimentais de algumas moléculas. As escolhas se deram, ou pela grande quantidade de trabalhos na literatura, ou pela peculiar forma de "bastão" que sua estrutura apresenta, significando interesse nesse trabalho, já que buscamos mostrar que o modelo proposto adiante se aplica principalmente para moléculas que podem ser aproximadas por elipsoides.

3.2.1 FÓSFORO

A mais aguda prova da existência de uma transição líquido-líquido foi obtida por Katayama [28] em altas temperaturas e pressões com a utilização de espalhamento de raios X. Foram notadas modificações estruturais abruptas para variações da pressão em torno de 1GPa numa temperatura de 1050°C. A modificação reversível envolve uma transição de uma forma molecular a baixa pressão para uma forma polimérica a altas pressões. Durante a transformação, as duas formas de líquido podem coexistir, sendo características sugestivas de uma transição de fase líquido-líquido de primeira ordem.



Fig. 3.1 Diagrama de fases do fósforo. (Adaptado de [28])

3.2.2 ÁGUA

Trabalhos teóricos sugerem a ocorrência da transição líquido-líquido na água, apesar da acessibilidade ao ponto crítico no qual ocorre à transição ser complicada [35,36]. Mishima aponta uma transição do gelo amorfo de baixa densidade a um amorfo de alta densidade, correspondendo à linha de transição líquido-líquido [37].



Fig3. 2 Diagrama de fases PT da água e estrutura das duas fases LDA (baixa densidade) e HDA (alta densidade). (Adaptado de [37])

3.2.3 SILÍCIO

Resultados clássicos e de primeiros princípios predizem a existência da transição líquido-líquido no silício, tendo destaque os trabalhos de Sastry [38], Ashwin [39] e Jakse [40].

Entretanto, encontramos na literatura divergências experimentais. Ansell [41] e Jakse [42] sugerem uma transição líquido-líquido com medidas de raios X num intervalo de 1767K a 1458K, descobrindo uma variação na coordenação de 6.3 a 5.6. Porém, Kimura [34] reporta um incremento na coordenação de 5.5 em 1793K a 6.1 em 1403K. Por outro lado, Higuchi [43] e Kim [44] não reportam variações na coordenação com a temperatura.

3.2.4 NITROGÊNIO

Devido à semelhança que apresenta com o fósforo, por estarem na mesma família de elementos na tabela periódica, é de esperar que o nitrogênio apresente transição de fase líquido-líquido.

Ross e Rogers [45] preveem um diagrama de fase para o nitrogênio análogo ao diagrama do fósforo, o qual tem um máximo na curva de fusão e uma transição líquido-líquido a altas temperaturas e pressões. Mukherjee e Boehler [46] estabelecem a curva de fusão para o nitrogênio até uma pressão de 71GPa, localizando uma temperatura máxima de 1920K a 50GPa onde a inclinação (dT/dP) tem uma forte variação. Isto indica a existência de uma transição líquido-líquido principiando em 50GPa a 1920K e passando através de 90GPa a 7000K.

Segue abaixo uma representação da estrutura em 3D do nitrogênio:



Fig. 3.3 Estrutura em 3D do nitrogênio que pode ser aproximado por um bastão.

3.2.5 CARBONO

Trabalhos com dinâmica molecular feitos para o carbono fundamentados em potenciais semi-empiricos de Brenner [47,48] exibem uma linha de coexistência líquido-líquido iniciando na linha de fusão do grafite a 5133K e 1.88GPa (ponto triplo) e findando em um ponto crítico em 8801K e 10.56GPa. Na simulação desenvolvida por Glosli [25] o líquido menos denso tem uma estrutura local diferente do líquido mais denso. Porém outras simulações de primeiros princípios e clássicas com potenciais empíricos aperfeiçoados não acham evidencia para isso [49, 50,51]. Tais divergências exibem as complicações dos potenciais empíricos para descrever os efeitos eletrônicos nas fases condensadas de carbono.



Fig. 3.4(a)Temperatura de fusão vs pressão para o carbono e (b) resistividade elétrica do carbono líquido vs pressão.(Adaptado de [26])

3.2.6 DIÓXIDO DE CARBONO

Muitos trabalhos confirmam a existência de uma transição de fase líquidolíquido também para o CO_2 , dentre estes, ressaltamos as evidências fornecidas por Brian Boatesa e seus colaboradores [52], no qual destacam a transição de fase de primeira ordem líquido-líquido com um ponto crítico próximo de 48 GPa e 3200 K, que intersecta o manto geotérmico.

No trabalho são respondidas questões sobre a estabilidade do CO_2 em condições termodinâmicas relevantes para os processos geoquímicos, mapeando o diagrama de fases por uma série de primeiros princípios de dinâmica molecular. Observam que, as pressões diminuem à medida que a temperatura é reduzida, indicando uma transição de primeira ordem de fase líquido-líquido a temperaturas mais baixas, realizando detalhadas avaliações das propriedades termodinâmicas e estruturais em toda a transição.

Segue abaixo estrutura em 3D da molécula de dióxido de carbono.



Fig.3.5 Estrutura em 3D do dióxido de carbono que pode ser aproximado por um bastão.

CAPÍTULO 4

Neste capitulo apresentamos as ferramentas básicas para formulação do modelo que será proposto. Introduzimos as abordagens de Maier-Saupe e Onsager para o estudo de moléculas anisotrópicas. Em seguida obteremos: a função de partição canônica, fazendo a conexão com a Termodinâmica através da energia livre de Helmholtz para obter a equação de Van der Waals escrita em função de coeficientes atrelados ao segundo virial; o potencial que descreve a interação entre as moléculas nemáticas.

4.1- FUNDAMENTOS DO MODELO

O modelo proposto, além de descrever a transição líquido-gás, descreve também a transição líquido-líquido, levando em consideração não um conjunto de moléculas pontuais e esféricas, mas sim as que assumem forma de bastões que podem ser tidos como elipsoides. Isto é, a fim de que as propriedades dinâmicas sejam aproximadas por um corpo com simetria elipsoidal com três momentos de inércia, I_1 , I_2 e I_3 ($I_1 = I_2$). A energia cinética de cada uma destas moléculas é dada por [57]

$$K(p, p_{\theta}, p_{\phi}, p_{\Psi}) = \frac{p^2}{2m} + \frac{p_{\theta}^2}{2I_1} + \frac{p_{\Psi}^2}{2I_3} + \frac{(p_{\phi} - p_{\Psi} \cos\theta)^2}{2I_1 \sin^2\theta}.$$
(4.1)

onde, θ , ϕ , $e \Psi$ são os ângulos de Euler; p_{θ} , p_{ϕ} , $e p_{\Psi}$ são seus momentos canônicos conjugado, $I_1 e I_3$ são os momentos de inércia principais do cilindro; m e p são respectivamente a massa e o momento linear do cilindro (Apêndice A). Também considera-se que estas moléculas interagem através de uma interação de dois corpos

$$u = \sum_{i>j} u(r_i - r_j; \theta_i - \theta_j) = \sum_{i>j} U(r_i - r_j)\Theta(\theta_i - \theta_j)$$
(4.2)

cuja energia potencial do sistema depende simultaneamente da coordenada radial r e da coordenada angular θ , como mostrado na figura 4.1:



Fig.4.1 Representação de duas moléculas elipsoidais

Para o termo do potencial que depende da distância entre o centro de massa molecular habitualmente considera-se a interação de Lennard-Jones,

$$U(r) = \mu_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \tag{4.3}$$

enquanto que o termo dependente da direção será tomado como

$$\Theta(\theta_i - \theta_j) = \Theta[\varepsilon cos2(\theta_i - \theta_j)].$$
(4.4)

A expressão $\varepsilon cos2(\theta_i - \theta_j)$ foi introduzida pela equação (4.4) para tornar explicita a periodicidade rotacional da interação e da simetria através da rotação de π de cada molécula individual. Nesta aproximação, é inserida a abordagem de Maier-Saupe desse potencial, como vemos na equação (4.6) abaixo. Além disso, ε dá a força de acoplamento orientacional entre as moléculas [20]. Deste modo, com $\varepsilon = 0$, a interação entre quaisquer duas partículas é esfericamente simétrica, enquanto com $\varepsilon \neq 0$ a interação induz uma correlação entre a direção do eixo longo das moléculas.

Por outro lado, a existência de um núcleo duro repulsivo caracteriza o local de interação molecular dos líquidos e, devido ao formato anisotrópico de moléculas que

podem apresentar transição líquido-líquido, também deve ser considerado a direção dependente. Neste ponto fazemos uso da abordagem de Onsager, descrito pelo parâmetro r_0 , representado por

$$r_0 = \rho(\theta_i - \theta_j) = \rho[\varepsilon \cos 2(\theta_i - \theta_j)].$$
(4.5)

Assim, com as equações (4.4) e (4.5) introduzimos em nosso modelo as principais características das abordagens de Maier-Saupe e Onsager. Consequentemente, fazendo uma expansão temos

$$\Theta = \Theta_0 + \frac{\partial \Theta}{\partial \varepsilon} \varepsilon cos2(\theta_i - \theta_j) = \Theta_0 + \alpha cos2(\theta_i - \theta_j), \qquad (4.6)$$

Onde $\Theta_0 = \Theta(0)$ e $\alpha = \varepsilon \frac{\partial \Theta}{\partial \varepsilon}$. Analogamente

$$r_0 = \rho_0 - \alpha \gamma \cos 2(\theta_i - \theta_i), \tag{4.7}$$

Onde $\rho_0 = 0$ e

$$\gamma = -\frac{\frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon}}{\frac{\partial \Theta}{\partial \varepsilon}}$$
(4.8)

A expressão (4.7) está relacionada com o volume de exclusão formado por duas moléculas, donde observa-se que tal volume aumenta quando elas estão formando um ângulo de $\pi/2$ e diminui quando este ângulo é π . O sinal negativo na expressão (4.8) está relacionado justamente com o volume de exclusão por par de moléculas, conforme a expressão (4.7). Então, segundo a expressão (4.8), se a força de interação entre o par de moléculas for grande o fator γ é pequeno e, se a força de interação for pequena o fator γ é grande. Assim, se o $|\gamma|$ aumenta, a contribuição do volume excluído tende a ser dominante e o limite de Onsager é atingido. Contudo, sempre que o valor de $|\gamma|$ diminui, é o alinhamento potencial que

se torna dominante, e o limite Maier-Saupe pode ser utilizado.

Finalmente, ao usar as aproximações acima, teremos o hamiltoniano resultante abaixo:

$$H = \sum_{i} K(p_i, p_{\theta_i}, p_{\theta_i}, p_{\Psi_i}) + \sum_{i>j} U(r_i - r_j)\Theta(\theta_i - \theta_j).$$
(4.9)

Na próxima seção, vamos explorar a expansão de Virial para entender algumas propriedades termodinâmicas deste sistema.

4.2- A EXPANSÃO DE VIRIAL

Um excelente resultado da Física de muitos corpos é que hipóteses simples são suficientes para explicar o comportamento aproximado da transição gasosolíquido. Como a transição líquido-líquido ocorre dentro do estado liquido, inferimos que uma expansão de campo médio seria uma boa abordagem [53]. Expandiremos então o hamiltoniano que descreve o sistema e obteremos os coeficientes viriais, relacionando-os com as constantes de van der Waals.

A função canônica de partição para um sistema clássico é

$$Z = \int D[\vec{p}] D[\vec{r}] exp[-\beta H(\vec{p},\vec{r})], \qquad (4.10)$$

onde $\beta = 1/k_BT$. Vemos assim que a função de partição canônica se fatoriza em uma parte que depende dos momentos e outra parte que depende das posições, respectivamente. Ou seja,

$$Z = Z_p Z_r, \tag{4.11}$$

onde a função de partição do momento tem a forma

$$Z_{p} = \int D[\vec{p}] exp\left[-\beta \sum_{i} K(p_{i}, p_{\theta_{i}}, p_{\psi_{i}}, p_{\Psi_{i}})\right], \qquad (4.12)$$

e a função de partição configuracional

$$Z_r = \int D[\vec{r}, \theta] \exp\left[-\beta \sum_{i>j} U(r_i - r_j)\Theta(\theta_i - \theta_j)\right].$$
 (4.13)

Calculando a função de partição do momento obtemos,

$$Z_p = (64\pi^6 k_B^6 T^6 l_1^2 l_3 m^3)^{\frac{N}{2}} \prod_{i=1}^N sen\theta_i$$
(4.14)

em que N é o número de partículas. A combinação da eq.(4.13) e da (4.14) leva a

$$Z = \tau \int \prod_{i=1}^{N} d^{3}r_{i}\delta\theta_{ij}sen\theta_{i} exp\left[-\beta \sum_{i>j} U(r_{i} - r_{j})\Theta(\delta\theta_{ij})\right], \quad (4.15)$$

onde $\tau = (64\pi^6 k_B^6 T^6 I_1^2 I_3 m^3)^{\frac{N}{2}}$ e $\delta \theta_{ij} = \theta_i - \theta_j$.

Com os coeficientes viriais, a função de partição pode ser escrito como

$$Z = \tau \left[V^N + \frac{N}{2!} (N-1) V^{N-1} B_2(T) + \cdots \right],$$
(4.16)

Com

$$B_2(T) = \frac{1}{2} \int d^3 r_i \delta \theta_{12} \cos(\delta \theta_{12}) \{1 - \exp[-\beta U(\vec{r_{12}})\Theta(\delta \theta_{12})\}$$
(4.17)

Assim, nesta aproximação, tudo que é necessário é o cálculo da integral na eq.(4.17). Para isso, faremos uso do potencial de Sutherland que, assim como o potencial de Lennard-Jones, tem uma forma universal, tratando a repulsão de curta distância de uma forma diferente [14], isto é,

$$U(r) \approx \begin{cases} +\infty & para \ r < r_0 \\ -u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & para \ r > r_0 \end{cases}$$
(4.18)

Com base nesse modelo iremos propor, para um par de moléculas elípticas, o seguinte potencial, com r_0 dado pela eq.(4.7):

$$U(r) = \begin{cases} +\infty \quad para \, r_{12} < r_0 [1 - \gamma \alpha \cos(2|\theta_1 - \theta_2|)] \\ -\mu_0 \left(\frac{r_0 [1 - \gamma \alpha \cos(2|\theta_1 - \theta_2|)]}{r_{12}} \right)^6 [1 - \alpha \, \cos(2|\theta_1 - \theta_2|)] \quad para \, r_{12} > r_0 [1 - \gamma \alpha \cos(2|\theta_1 - \theta_2|)] \end{cases}$$
(4.19)

Pode-se observar que $U(r, \delta\theta, \gamma, \alpha)$. Antes de prosseguir com essa analise, vale notar que para $\alpha = 0$, o potencial proposto recai no potencial de Sutherland, que descreve a interação de caroço duro. Substituindo este potencial no segundo coeficiente de virial, 4.17, obtemos (apêndice C):

$$B_2(T) = \frac{V_m}{8} \left(C_0 - \beta \mu_0 C_1 - \frac{\beta^2 \mu_0^2}{6} C_2 \right), \qquad (4.20)$$

onde $V_m = 4\pi \rho_0^3 / 3$, e

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_{0} &= -\frac{1228}{3675} \gamma^{3} \alpha^{3} - \frac{4}{3} \gamma \alpha + \frac{452}{75} \gamma^{2} \alpha^{2} + 4, \\ \mathcal{C}_{1} &= -\frac{1228}{3675} \alpha^{3} \gamma^{3} + 4 - \frac{4}{3} \alpha \gamma + \frac{1228}{1225} \alpha^{3} \gamma^{2} + \frac{452}{75} \alpha^{2} \gamma^{2} + \frac{4}{9} \alpha - \frac{452}{75} \alpha^{2} \gamma - \frac{149732}{99225} \alpha^{4} \gamma^{3} \\ \mathcal{C}_{2} &= 4 + \frac{8}{9} \alpha + \frac{452}{75} \alpha^{2} \gamma^{2} - \frac{4}{3} \alpha \gamma + \frac{452}{225} \alpha^{2} - \frac{904}{75} \alpha^{2} \gamma + \frac{2456}{1225} \alpha^{3} \gamma^{2} - \frac{1228}{3675} \alpha^{3} \gamma^{3} + \frac{149732}{33075} \alpha^{4} \gamma^{2} \\ &- \frac{669524}{2401245} \alpha^{5} \gamma^{3} - \frac{299464}{99225} \alpha^{4} \gamma^{3} - \frac{1228}{1225} \alpha^{3} \gamma. \end{aligned}$$
(4.21)

A conexão com a termodinâmica se dá através da energia livre de Helmholtz. Desta conexão temos a seguinte equação para pressão (Apêndice B):

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial lnZ}{\partial V} \tag{4.22}$$

Utilizando os resultados calculados acima, a correspondente equação de Van der Waals tem a seguinte forma

$$\frac{pv}{k_B T} \approx 1 + \frac{V_m}{8v} \left(C_0 - \beta \mu_0 C_1 - \frac{\beta^2 \mu_0^2}{6} C_2 \right)$$
(4.23)

Observe que se $\alpha = 0$, a equação de Van der Waals retorna a forma encontrada na literatura, uma vez que $C_0 = C_1 = C_2 = 4$. Da mesma forma, o valor médio do potencial que descreve a interação entre as moléculas nemáticas, dado na eq.(4.2), toma a seguinte forma:

$$\langle u \rangle = -\frac{V_m}{4V} \left(\mu_0 C_1 + \frac{\mu_0^2}{3k_B T} C_2 \right).$$
 (4.24)

No próximo capitulo usaremos estes resultados para estudar a transição de fase líquido-líquido.

CAPÍTULO 5

Neste capítulo os resultados obtidos são utilizados para estudar a transição de fase líquido-líquido. Obtemos parâmetros que minimizam a energia potencial que descreve a interação anisotrópica e, mostramos que a variação destes parâmetros podem ser gerenciadas separadamente como abordagens Maier-Saupe e Onsager.

5.1 RESULTADOS

Observamos primeiramente que a interação entre duas moléculas anisotrópicas, eq.(4.19), é composta de dois termos: potencial de Sutherland eq.(4.18) e o potencial de orientação, dada pela eq.(4.4) e eq.(4.6). O potencial de Sutherland tem um proposito duplo: comandar o caráter atrativo de longo alcance da interação molecular e, também cuidar da interação repulsiva de curto alcance que proíbe qualquer aproximação das moléculas. Em segundo lugar o potencial dado pela 4.4, reflete a interação anisotrópica das moléculas conforme descreveremos abaixo. Estes potenciais descrevem a agregação molecular que caracteriza a transição gás-liquido e a transição líquido-líquido, com sua respectiva mudança de densidade, que pode ser reconhecida através da transformação que provoca nas isotermas do diagrama PV da equação de Van der Waals [54]. Desta maneira, na maioria das vezes [12], através dos pontos de inflexão

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T=T_c} = 0 \quad \mathbf{e} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0,$$
 (5.1)

encontramos os pontos críticos,

$$v_{c} = \frac{3V_{m}C_{0}}{8},$$

$$T_{c} = \frac{4\mu_{0}C_{1}}{27C_{0}k_{B}} \left[1 \pm \left(1 + \frac{9C_{0}C_{2}}{4C_{1}^{2}} \right)^{1/2} \right],$$

$$p_{c} = \frac{16\mu_{0}C_{1}}{27V_{m}C_{0}^{2}} + \frac{4k_{B}w}{V_{m}C_{0}} - \frac{8\mu_{0}C_{1}}{9V_{m}C_{0}^{2}} - \frac{8\mu_{0}^{2}C_{1}}{8\mu_{0}V_{m}C_{0}C_{1} + 54V_{m}k_{B}C_{0}^{2}w},$$
(5.2)

onde
$$w = \frac{4\mu_0}{18k_B} \left[\frac{4}{9} (C_1/C_0)^2 + C_2/C_0 \right]^{1/2}$$
.

Como a posição destes pontos críticos depende dos valores de C_0 , C_1 e C_2 , o estado do alinhamento das moléculas introduz alterações no posicionamento de transição líquido-líquido. Para $\alpha = 0$, o modelo descreve um sistema isotrópico, e os pontos críticos dados na eq.(5.2) tornam-se

$$v_{c} = \frac{3V_{m}}{2},$$

$$T_{c} = \frac{4\mu_{0}C_{1}}{27k_{B}} [1 + (13)^{1/2}],$$

$$p_{c} = 0,1038 \frac{\mu_{0}}{V_{m}}.$$
(5.3)

Uma vez que $C_0 = C_1 = C_2 = 4$, obtemos com esta análise a transição gás-liquido. A fim de obter a transição líquido-líquido, as configurações que dão o mínimo de $\langle u \rangle$, eq.(4.22), serão determinadas. Como, através do parâmetro α , este potencial depende da interação angular entre as moléculas, começaremos por estabelecer as características desta dependência. Conforme mencionado, o potencial é esfericamente simétrico quando $\alpha = 0$, estando o sistema na fase isotrópica. Mas, para $\alpha \neq 0$, temos duas possibilidades, ou $\alpha < 0$ ou $\alpha > 0$. Na figura 5.1 e na figura 5.2, um gráfico do potencial angular para cada uma destas possibilidades é mostrado.

Para $\alpha > 0$:



FIG. 5.1 Representação gráfica da parte angular do potencial de interação para $\alpha > 0$. Para este valor de α há dois mínimos para o potencial de alinhamento, uma em $\delta \theta = 0$ e outra $\delta \theta = \pi$. Eles correspondem as duas possíveis configurações alinhadas das moléculas da transição líquido-líquido.

Para $\alpha < 0$:



FIG. 5.2 Representação gráfica da parte angular do potencial de interação para $\alpha < 0$. Para este valor de α os mínimos são para $\delta \theta = \pi/2$. Eles correspondem a uma alinhamento antiparalelo para as moléculas nemáticas.

Observar que para $\alpha < 0$, o potencial tem dois mínimos, em $\delta \theta = 0$ e $\delta \theta = \pi$, separados por um máximo em torno de $\delta \theta = \pi/2$. Do mesmo modo, para $\alpha > 0$, o papel destes extremos são invertidos e existem dois máximos para $\delta \theta = \pi$ e $\delta \theta = \pi/2$. Portanto, para $\alpha > 0$, a interação angular impulsiona as moléculas para que fiquem alinhadas, enquanto para $\alpha < 0$, as moléculas são impelidas a tornaremse perpendiculares. Concluímos então que α é o parâmetro que controla o alinhamento molecular e, assumiremos que o sistema procura o equilíbrio termodinâmico através do ajuste deste parâmetro. Usando esta prescrição, minimizamos a energia eq.(4.22) em relação ao parâmetro α :

$$\frac{\partial \langle u \rangle}{\partial \alpha} = 0, \tag{5.4}$$

que leva à

$$\frac{\partial C_1}{\partial \alpha} + \frac{\mu_0}{3k_B T} \frac{\partial C_2}{\partial \alpha} = 0.$$
 (5.5)

Esta equação gera um polinômio de quarta ordem em α , e suas soluções foram encontradas numericamente. Um exemplo de uma destas soluções são apresentadas na figura 5.3, onde foi assumido que $\gamma = 1$.



FIG. 5.3 Para altas temperaturas só existem duas soluções e corresponde a configuração não alinhada ($\alpha < 0$).

De acordo com esses estudos numéricos, só há duas soluções reais com valores negativos de α para altas temperaturas. Por conseguinte, como indicado na análise anterior, ambos correspondem a um alinhamento perpendicular, interpretado como uma desordem. Além disso, quando a temperatura é reduzida, com valores inferiores a $T \approx 0.14$ (nas unidades apresentadas na figura), duas novas soluções surgem. Estas soluções têm $\alpha > 0$, portanto, correspondem aos estados alinhados. Estes resultados mostram claramente que há um limite superior (temperatura) bem definido para a aceitabilidade dos estados alinhados, uma vez que para temperaturas maiores, eles não podem sobreviver.

Escrevemos a temperatura critica em função da temperatura T, encontrando o ponto no qual elas são iguais, as curvas se tocam em uma temperatura próxima do ponto 0.14. As temperaturas são iguais no ponto que o gás passa para o estado líquido, e deste para o estado líquido-líquido.



Figura 5.5 Temperatura critica em função da própria temperatura

A análise anterior revelou que, no âmbito da aproximação utilizada, existem soluções que a altas temperaturas são compatíveis com uma configuração desordenada e, que a baixas temperaturas descrevem configurações alinhadas.

De acordo com a figura 5.3, existem algumas possibilidades para a configuração que o sistema pode assumir a cada temperatura, a configuração assumida pelo sistema é a que tem um mínimo de energia. Na figura 5.6 a energia para cada uma das quatro soluções na figura 5.3 são mostradas.



Fig.5.6 Observa-se que a altas temperaturas apenas existem duas soluções e a configuração correspondente ao α_2 dá o mínimo de energia. À medida que a temperatura é reduzida duas novas soluções correspondentes ao estado alinhado surgir. No entanto, apenas no ponto de transição fase líquido-líquido as moléculas tornam-se termodinamicamente alinhadas.

Como esperado em altas temperaturas, a solução mais estável é a que corresponde à da configuração não alinhada. Mas à medida que a temperatura é reduzida, há um ponto, indicado na figura como o ponto de transição líquido-líquido, em que a energia de um dos estados alinhados torna-se menor do que a energia da configuração isotrópica. Este deve ser certamente, o ponto da transição de fase líquido-líquido (LLPT). Quando os resultados mostrados na figura 5.6 são comparados com os resultados na eq.(5.2) nosso modelo pode prever, pelo menos, dois pontos de transição; aquele da transição gás-líquido e aquele da transição LLPT. Estes valores foram encontrados assumindo $\gamma = 1$.

Para ganhar mais conhecimentos sobre o significado da transição de fase líquido-líquido, a posição do ponto de LLPT foi calculada para muitos valores de γ .

Os resultados correspondentes são apresentados na figura 5.7, onde a posição LLPT é fortemente dependente de γ . Esta mudança no ponto da LLPT pode ser facilmente interpretado considerando o significado de γ dado na eq.(5.3). Quando $\gamma > 1$, a anisotropia molecular prevalece sobre o potencial de alinhamento, enquanto para $\gamma < 1$, é o potencial de alinhamento que ultrapassa a anisotropia molecular. Consequentemente, γ mede a contribuição relativa das abordagens de Maier-Saupe e de Onsager para o LLPT.

Portanto, a mudança de posição do ponto desta transição expressa à mudança do seu peso relativo para a transição de fase. Quando γ é reduzido, o potencial de alinhamento torna-se mais forte, as temperaturas criticas aumentam e o limite Maier-Saupe é aproximado. Por outro lado, quando γ é aumentado, a contribuição da forma anisotrópica das moléculas para o volume excluído torna-se dominante, a temperatura crítica é reduzida e, o limite Onsager é aproximado.



Fig.5.7 Quando γ é diminuído, o potencial de alinhamento torna-se mais forte, o limite de Maier-Saupe é abordado e ocorrem os aumentos das temperaturas críticas. Quando γ é aumentada a contribuição devida à forma anisotrópica das moléculas (e consequente volume excluído) tornarem-se dominante, o limite Onsager é aproximado e a temperatura crítica é reduzida.

5.2 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Assumimos que a transição de fase líquido-líquido pode ser induzida por dois tipos diferentes de interações; a interação de longo alcance que, através de um campo médio, estimula o alinhamento global sobre as moléculas, e a interação de curta distância que, pressupõe que a energia livre do sistema torna-se reduzida quando as moléculas se aproximam em conjunto num arranjo paralelo.

Formulamos um modelo usando dois parâmetros: um que, controla o alinhamento molecular e determina como o sistema deve procurar o equilíbrio termodinâmico e, outro que, mede a força de interação entre o par de moléculas e das contribuições do volume excluído e do alinhamento potencial. Estas variações foram combinadas em duas abordagens, num único formalismo de campo médio, as quais destacam dois aspectos distintos da mesma transição de fase, sendo separadamente abordagens Maier-Saupe gerenciadas como е Onsager, respectivamente, enfatizando uma ou outra dependendo dos valores assumidos pelos parâmetros. Mostramos que, quando o cenário é dominado pelo longo alinhamento de campo médio, a posição do ponto de transição de fase é deslocada para a transição gás-liquido. No entanto, quando as interações são de curto alcance, responsáveis pelo volume excluído, a posição do ponto de transição de fase é deslocado para o ponto de transição líquido-líquido.

Consequentemente, as conclusões deste estudo tem mostrado que, a generalização da equação de Van der Waals leva não só a transição gás-líquido, mas também a transição líquido-líquido. Além disso, mostramos que as abordagens Maier-Saupe e Onsager são limites de interações que levam em consideração também a anisotropia das interações moleculares, as quais misturam alguns aspectos físicos das transições de fases vizinhas.

Pretendemos estudar gases que possuem mais de uma fase, para mostrar que nosso modelo pode ser usado para todos os materiais que exibem essa característica, com os parâmetros descritos provando que a forma das moléculas é fundamental na interação. Como uma molécula não está isolada, ela está no meio de outras que provocam deformação em sua forma, almejamos ainda, relacionar estes parâmetros com a polarizabilidade, a fim de termos uma medida do quanto à energia orientacional contribui para a energia translacional. Isso implica melhorar o modelo considerando as interações com o campo elétrico.

Apêndice A

Este apêndice traz uma breve discussão referente aos ângulos de Euler, para maiores detalhes consultar Symon, Keith R.; Mecânica, que serviu como referência.

ÂNGULOS DE EULER

Os ângulos de Euler θ , $\phi e \psi$, mostrados na figura, são usados na especificação da posição dos eixos do corpo, 1, 2 e 3, em relação aos eixos espaciais x, y e z. Se o corpo tiver um eixo de simetria (no caso de moléculas elípticas, por exemplo) ele será escolhido como o 3. A interseção do plano 1, 2 com o plano xy chama-se linha de nodos, identificados por ξ no diagrama.

Como pode visto na figura, o ângulo ϕ é medido no plano xy a partir do eixo x até a linha de nodos. O ângulo ψ é medido no plano 1, 2 a partir da linha de nodos até o eixo 1, na suposição de que ambos os sistemas de eixos, x, y, z e 1,2,3, sejam orientados segundo a regra da mão direita. Será conveniente introduzir um terceiro sistema de coordenadas, ξ , η e ς (orientados segundo a mão direita), das quais ξ é a linha de nodos, ς coincide com o eixo 3 do corpo e η está no plano 1, 2.

Suponha que um corpo se mova de tal forma que θ , $\phi e \psi$ variem com o tempo Se somente θ variar, enquanto $\phi e \psi$ permanecem fixos, o corpo girará em torno de uma linha de nodos com velocidade angular $\dot{\theta}\hat{\xi}$. Se somente ψ variar, o corpo girará em torno de seu eixo 3 com velocidade angular $\dot{\psi}\hat{e}_3$. Considerando-se agora um sistema de coordenadas com linha girando com velocidade angular $\dot{\phi}\hat{z}$ em torno do eixo z, e que o sistema ξ , η e ς gire com velocidade angular $\dot{\theta}\hat{\xi}$ em relação ao sistema com linha, então, de acordo com o teorema que segue abaixo, a velocidade do sistema será $\dot{\theta}\hat{\xi} + \dot{\phi}\hat{z}$.

Teorema: Dado um sistema de coordenada com linha que gira com velocidade angular w_1 , em relação a um sistema sem linha, e um sistema de coordenadas com asterisco, com velocidade angular w_2 , em relação ao sistema com linha, a velocidade angular do sistema com asterisco em relação ao sistema sem linha, será $w_1 + w_2$. (Para demonstração deste teorema, veja: Symon, Keith R.; Mecânica: Capitulo-11, página 496).

Os eixos 1, 2 e 3 giram com velocidade angular $\psi \hat{e}_3$ em relação à ξ , η e ς ; então, a velocidade angular do corpo será:

$$w = \dot{\theta}\hat{\xi} + \dot{\phi}\hat{z} + \dot{\psi}\hat{e}_3 \tag{A.1}$$

Da figura tiram-se as seguintes relações:

$$\hat{\xi} = \hat{e_1} \cos\psi - \hat{e_2} \sin\psi \qquad (A.2.1)$$

$$\hat{\eta} = \hat{e_1}sen\psi + \hat{e_2}cos\psi \tag{A.2.2}$$

 $\hat{\varsigma} = \hat{e_3} \tag{A.2.3}$

е

$$\hat{z} = \hat{\xi} \cos\theta + \hat{\zeta} \sin\theta = \hat{e}_1 \sin\theta \sin\psi + \hat{e}_2 \sin\theta \sin\psi + \hat{e}_3 \cos\theta \qquad (A.3)$$

Expressa-se, portanto, *w* em termos de suas componentes ao longo dos eixos principais:

$$w_{1} = \theta \cos \psi + \phi \sin \theta \sin \psi$$

$$w_{2} = -\dot{\theta} \sin \psi + \dot{\phi} \sin \theta \cos \psi \qquad (A.4)$$

$$w_{3} = \dot{\psi} + \dot{\phi} \cos \theta$$

A energia cinética *K* de um corpo em rotação pode ser expressa convenientemente em termos do tensor de inércia. Usando-se as regras da álgebra vetorial, tem-se

$$K = \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{2} m_j v_j^2 = \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{2} m_j (\vec{w} \ge \vec{r}) (\vec{w} \ge \vec{r}) =$$

$$\sum_{j=1}^{N} \frac{1}{2} m_j \vec{w} [\vec{r} \ge (\vec{w} \ge \vec{r})] = \frac{1}{2} \vec{w} . \vec{L}$$
(A.5)

Portanto, *K* pode ser escrito na forma:

$$K = \frac{1}{2}Iw^2 \tag{A.6}$$

Assim, a energia será dada por

$$K = \frac{1}{2}I_1w_1^2 + \frac{1}{2}I_2w_2^2 + \frac{1}{2}I_3w_3^2$$
(A.7)

No caso em questão, de um corpo simétrico ($I_1 = I_2$), a expressão para *K* pode ser simplificada assumindo a seguinte forma:

$$K = \frac{1}{2}I_1\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}I_1\dot{\phi}^2 sen^2\theta + \frac{1}{2}I_3(\dot{\psi} + \dot{\phi}cos\theta)^2$$
(A.8)

No caso de uma molécula elíptica girando em torno de um ponto fixo no eixo de simetria, e considerando que as forças externas sejam nulas, a função lagrangeana será:

$$L = K = \frac{1}{2}I_1\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}I_1\dot{\phi}^2 sen^2\theta + \frac{1}{2}I_3(\dot{\psi} + \dot{\phi}cos\theta)^2$$
(A.9)

Os momentos canônicos conjugados são:

$$P_{\psi} = I_{3}(\dot{\psi} + \dot{\phi}cos\theta)$$

$$P_{\phi} = I_{1}\dot{\phi}^{2}sen^{2}\theta + I_{3}cos\theta(\dot{\psi} + \dot{\phi}cos\theta)$$

$$P_{\theta} = I_{1}\dot{\theta}$$
(A.10)

Assim, a energia cinética ou a lagrangeana em termos do momento será:

$$K = \frac{P_{\theta}^2}{2I_1} + \frac{P_{\psi}^2}{2I_3} + \frac{(P_{\phi} - P_{\psi} \cos\theta)^2}{2I_1 \sin^2\theta}$$
(A.11)



Fig.A.1 Ângulos de Euler

Apêndice B

Nesse apêndice fazemos uma breve discussão da função de partição com a termodinâmica, a fim de obter a equação de Van der Waals. Para maiores detalhes o livro: S.R.A. Salinas, Introdução à Física Estatística, Edusp, pode ser consultado, uma vez que serve de referência para o exposto abaixo.

A conexão com a termodinâmica se faz através da energia livre de Helmhotz, que é:

$$f = \frac{F}{N} = -\frac{1}{\beta} \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \ln Z, \qquad (B.1)$$

Onde Z é a função canônica de partição.

Da termodinâmica temos:

$$p = -\frac{\partial f}{\partial v},\tag{B.2}$$

Como

$$f \equiv \frac{F}{N} \qquad e \qquad v \equiv \frac{V}{N},\tag{B.3}$$

Obtemos:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} \tag{B.4}$$

Substituindo (B.4) em (B.1) obtemos:

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial lnZ}{\partial V} \tag{B.5}$$

Apêndice C

Neste apêndice mostramos alguns desenvolvimentos importantes para o entendimento do trabalho.

A energia cinética de uma molécula de formato elíptico é da seguinte forma:

$$K(p, p_{\theta}, p_{\phi}, p_{\Psi}) = \frac{p^2}{2m} + \frac{p_{\theta}^2}{2I_1} + \frac{p_{\Psi}^2}{2I_3} + \frac{\left(p_{\phi} - p_{\Psi} \cos\theta\right)^2}{2I_1 \sin^2\theta}$$
(C.1)

A função canônica de partição fica:

$$Z = \int \prod_{i=1}^{N} d^{3} \vec{q_{i}} d^{3} \vec{p_{i}} exp[-\beta K(\vec{p_{1}}, \dots, \vec{p_{N}})] exp[-\beta U(\vec{q_{1}}, \dots, \vec{q_{N}})]$$
(C.2)

Fatorando:

$$z = \int \prod_{i=1}^{N} d^{3} \mathbf{r}_{i} d\theta_{i} d\phi_{i} d\Psi_{i} \exp[-\beta U(\overrightarrow{q_{1}}, \dots, \overrightarrow{q_{N}})]$$
$$\int \prod_{i=1}^{N} d^{3} \mathbf{p}_{i} dp_{\theta_{i}} dp_{\psi_{i}} dp_{\Psi_{i}} \exp[-\beta K(\overrightarrow{p_{1}}, \dots, \overrightarrow{p_{N}})]$$
(C.3)

Pela definição de valor médio, a energia potencial média do sistema é:

$$\langle U(r_1, \dots, r_N; \theta_1, \dots, \theta_N) \rangle = \frac{\int \prod_{i=1}^N d\phi_i d\Psi_i \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i d\theta_i U \operatorname{sen} \theta_i \exp(-\beta U)}{\int \prod_{i=1}^N d\phi_i d\Psi_i \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i d\theta_i \operatorname{sen} \theta_i \exp(-\beta U)}, \qquad (C.4)$$

onde $U \equiv U(r_1, ..., r_N; \theta_1, ..., \theta_N)$. Esta expressão pode ser reescrita como:

$$\langle U(r_1, \dots, r_N; \theta_1, \dots, \theta_N) \rangle = \frac{\int \prod_{i=1}^N d^3 r_i d\theta_i U \operatorname{sen} \theta_i \exp(-\beta U)}{\int \prod_{i=1}^N d^3 r_i d\theta_i \operatorname{sen} \theta_i \exp(-\beta U)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q_N, \qquad (C.5)$$

Definindo:

$$Q_N = \int \prod_{i=1}^N d^3 \mathbf{r}_i d\theta_i \, \operatorname{sen}_i \, \exp[-\beta U(r_1, \dots, r_N; \theta_1, \dots, \theta_N)], \qquad (C.6)$$

que corresponde a parte configuracional da função canônica de partição. Integrando a equação (C.5) em relação a β temos:

$$-\int_{0}^{\beta'} \langle U(r_1, \dots, r_N; \theta_1, \dots, \theta_N) \rangle d\beta = \int_{0}^{\beta'} \frac{\partial}{\partial \beta} ln Q_N(\beta) - ln Q_N(0).$$
(C.7)

Usando a equação (C.6) determinamos $lnQ_N(0)$:

$$lnQ_N(0) = ln\left[\int \prod_{i=1}^N d^3 r_i d\theta_i \, sen\theta_i \, exp(0)\right] = ln\left(\int_0^\pi \int_0^V d^3 r d\theta \, sen\theta\right)^N = ln(2V)^N. \quad (C.8)$$

Assim:

$$lnQ_N(\beta) = ln(2V)^N - \int_0^{\beta'} \langle U(r_1, \dots, r_N; \theta_1, \dots, \theta_N) \rangle d\beta$$
 (C.9)

Por outro lado, o valor médio da energia potencial do sistema pode ser aproximado para:

$$\langle U(r_1, \dots, r_N; \theta_1, \dots, \theta_N) \rangle \simeq \frac{N(N-1)}{2} \langle u(|\vec{r_1} - \vec{r_2}|; |\theta_1 - \theta_2|) \rangle \simeq \frac{N^2}{2} \langle u(|\vec{r_1} - \vec{r_2}|; |\theta_1 - \theta_2|) \rangle \quad (C.10)$$

A energia potencial média por par de moléculas é dado por:

$$\langle u \rangle = \frac{\int d^3 r_1 d^3 r_2 sen\theta_1 sen\theta_2 d\theta_1 d\theta_2 u(|\vec{r_1} - \vec{r_2}|; |\theta_1 - \theta_2|) exp[-\beta u(|\vec{r_1} - \vec{r_2}|; |\theta_1 - \theta_2|)]}{\int d^3 r_1 d^3 r_2 sen\theta_1 sen\theta_2 d\theta_1 d\theta_2 exp[-\beta u(|\vec{r_1} - \vec{r_2}|; |\theta_1 - \theta_2|)]}, \quad (C.11)$$

onde definimos $\langle u \rangle = \langle u(|\overrightarrow{r_1} - \overrightarrow{r_2}|; |\theta_1 - \theta_2|) \rangle.$

Efetuando uma mudança de variáveis obtemos:

$$\langle u(|\overrightarrow{r_{12}}|;|\theta_1 - \theta_2|) \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} lnQ_2.$$
 (C.12)

Onde definimos

$$Q_2 = \int d^3 r_{12} sen\theta_1 sen\theta_2 d\theta_1 d\theta_2 exp[-\beta u(|\overrightarrow{r_{12}}|; |\theta_1 - \theta_2|)]. \qquad (C.13)$$

Temos ainda que:

$$Q_2 = 4V + I = 4V\left(1 + \frac{I}{4V}\right).$$
 (C.14)

Onde I é dado por:

$$I = \int d^3 r_{12} sen\theta_1 sen\theta_2 d\theta_1 d\theta_2 \{ exp[-\beta u(|\overrightarrow{r_{12}}|; |\theta_1 - \theta_2|)] - 1 \}, \qquad (C.15)$$

A energia potencial média fica então da seguinte forma:

$$\langle U(r_1, \dots, r_N; \theta_1, \dots, \theta_N) \rangle \simeq -\frac{N^2}{2} \frac{1}{4V} \frac{\partial I}{\partial \beta}.$$
 (C.16)

Substituindo a equação (C.16) na equação (C.9) obtemos:

$$\ln Q_N(\beta') = \ln(2V)^N + \frac{N^2 I}{8V}.$$
 (C.17)

Da conexão com a termodinâmica temos:

$$\frac{pv}{k_B T} = 1 - \frac{I}{8v} \tag{C.18}$$

Comparando com a equação de Van der Waals,

$$\frac{pv}{k_BT} = a_1 + \frac{a_2}{v},$$

Temos

$$a_1 = 1 \quad e \quad a_2 = -\frac{l}{8}$$
 (C.19)

Com I dado pela equação (C.15) obtemos:

$$a_{2} = \frac{1}{8} \int d^{3}r_{12} sen\theta_{1} sen\theta_{2} d\theta_{1} d\theta_{2} \{1 - exp[-\beta u(|\vec{r_{12}}|; |\theta_{1} - \theta_{2}|)]\}$$
(C.20)

 $a_1 e a_2$ são chamados coeficientes de Virial.

Para resolver (C.20) usaremos um potencial, que para partículas pontuais tem a forma:

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & para \ r < r_0 \\ -u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & para \ r > r_0 \end{cases}$$
(C.21)

Já quando as moléculas forem elípticas, este potencial que irá depender, além da coordenada radial entre seus centros de massa, do ângulo que cada molécula faz uma em relação à outra, assumindo a seguinte forma:

$$u(r) = \begin{cases} +\infty \quad para \, r_{12} < r_0 [1 - \gamma \alpha \cos(2|\theta_1 - \theta_2|)] \\ -\mu_0 \left(\frac{r_0 [1 - \gamma \alpha \cos(2|\theta_1 - \theta_2|)]}{r_{12}} \right)^6 [1 - \alpha \, \cos(2|\theta_1 - \theta_2|)] \quad para \, r_{12} > r_0 [1 - \gamma \alpha \cos(2|\theta_1 - \theta_2|)] \end{cases}$$
(C.22)

Substituindo (C.22) em (C.20), obtemos o coeficiente de Virial para moléculas elípticas:

$$a_2 = \frac{V_m}{8} \left(C_0 - \beta \mu_0 C_1 - \frac{\beta^2 \mu_0^2}{6} C_2 \right), \qquad (C.23)$$

onde

$$C_{0} \equiv \int_{0}^{\pi} \int_{0}^{\pi} (1 - \gamma \alpha \cos(2|\theta_{1} - \theta_{2}|))^{3} sen\theta_{1} sen\theta_{2} d\theta_{1} d\theta_{2}$$
$$= -\frac{1228}{3675} \gamma^{3} \alpha^{3} - \frac{4}{3} \gamma \alpha + \frac{452}{75} \gamma^{2} \alpha^{2} + 4$$

$$\begin{split} C_1 &= \int_0^\pi \int_0^\pi (1 - \gamma \alpha \cos(2|\theta_1 - \theta_2|))^3 (1 + \alpha \cos(2|\theta_1 - \theta_2|)) sen\theta_1 sen\theta_2 d\theta_1 d\theta_2 \\ &= -\frac{1228}{3675} \alpha^3 \gamma^3 + 4 - \frac{4}{3} \alpha \gamma + \frac{1228}{1225} \alpha^3 \gamma^2 + \frac{452}{75} \alpha^2 \gamma^2 + \frac{4}{9} \alpha - \frac{452}{75} \alpha^2 \gamma \\ &- \frac{149732}{99225} \alpha^4 \gamma^3 \end{split}$$

$$\begin{split} C_{2=} \int_{0}^{\pi} \int_{0}^{\pi} (1 - \gamma \alpha \cos(2|\theta_{1} - \theta_{2}|))^{3} (1 + \alpha \cos(2|\theta_{1} - \theta_{2}|))^{2} sen\theta_{1} sen\theta_{2} d\theta_{1} d\theta_{2} &= 4 + \frac{8}{9} \alpha \\ &+ \frac{452}{75} \alpha^{2} \gamma^{2} - \frac{4}{3} \alpha \gamma + \frac{452}{225} \alpha^{2} - \frac{904}{75} \alpha^{2} \gamma + \frac{2456}{1225} \alpha^{3} \gamma^{2} - \frac{1228}{3675} \alpha^{3} \gamma^{3} \\ &+ \frac{149732}{33075} \alpha^{4} \gamma^{2} - \frac{669524}{2401245} \alpha^{5} \gamma^{3} - \frac{299464}{99225} \alpha^{4} \gamma^{3} - \frac{1228}{1225} \alpha^{3} \gamma, \end{split}$$

A equação de Van der Waals toma a seguinte forma:

$$\left[p + \frac{v_m \mu_0}{4v^2} \left(C_1 + \frac{\beta \mu_0}{24} C_2\right)\right] \left[v - \frac{v_m C_0}{4}\right] = k_b T \qquad (C.24)$$

Para encontrarmos os pontos críticos, fazemos:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{v=v_c} = 0 \tag{C.25}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{v=v_c} = 0 \tag{C.26}$$

Bibliografia

[1] P.G. Debenedetti and M. C. D'Antonio, AIChE. J. 34, 447 (1988).

[2] P.G.Debenedetti- Metastable Liquids (Princeton, 1996).

[3] P. F. McMillan, Nature Mater. 1, 19-24 (2002).

[4] R. B. Bulman, "Effective Rainfall", Bushby, Carlisle, England (1969).

[5] A.T.J. Hayaward, "Negative pressure in Liquids: Can it Harnessed to Serve Man?" Am. Scientist, 59, 434 (1971).

[6] J.E. Lennard-Jones, "Cohesion", Proc.Phys. Soc.43(1931)461.

[7] F. Barmes, Computer Simulation of Confined and Flexoelectric Liquid Crystalline Systems, (Tese de Doutoramento, Sheffield, 2003).

[8]J.C.Slater, J.G. Kirkwood, "The Van der Waals Forces in Gases", Phys. Rev. 37(1931) 682.

[9]J.D.M. Vianna, A. Fazzio, S.Canuto, Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos, Editora Livraria da Fisica, 2004.

[10]J.N.Israelachvili, Intermolecular and Surface forces with applications colloid and biological system (academic press, London, 1985).

[11]J.D. van der Waals, Over de Continuïteit van den Gasen Vloeistoftoestand, Thesis, Leiden, 1873.

[12]H. B. Callen, termodinamics (John Wiley, New York, 1960).

[13]J.E. Lennard-Jones, "On the Determination of Molecular Fields. I From the Equation of State of a Gas", Proc. Roy. Soc. A 106(1924)463.

[14]S.R.A. Salinas, Introdução à Física Estatística, Edusp, 1999.

[15] Do Ik Lee, J.KIChE, vol.7, setembro de 1969.

[16]J. P. Hansen and I. R. Mc-Donald, Theory of Simple Liquids, (Academic Press, NY, 1986).

[17]J. A. Barker and D. Henderson, Rev. Mod. Phys. 48, 587 (1976).

[18]L. Onsager, Ann. N. Y. Acad. Sci. 51, 627 (1949).

[19]G. R. Luckhurst and G. W. Gray, The Molecular Physics of Liquid Crystals, (Academic Press, NY, 1979).

[20]S. Chandrasekhar, Liquid Crystals, (Cambridge University Press, 1992).

[21] H. Tanaka, Phys. Rev. E 62, 6968 (2000).

[22] P. H. Poole, T. Grande, C.A.Angell, and P.F. McMillan, Science 275, 322 (1997).

[23] F.P.Bundy, J.Chem. Phys. 38,618(1963)

[24] N.S.Fateeva and L.F.Vereshchagin, Pis'ma Zh. Éksp. Teor. Fiz. 13,168 (1971) [JETP Lett.13,110(1971)].

[25] J.H. Glosli, F.H. Ree, Phys. Rev. Lett. 82,4659 (1999).

[26] M.Togaya, Phys. Rev.Lett. 79,2474 (1997).

[27] M.P.Grumbach and R.M.Martin, Phys. Rev. B 54,15730 (1996)

[28] Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, and K. I. Funakoshi, Nature (London) 403, 170 (2000). [35] S. Aasland and P.F.McMillan, Nature (London) 369, 633 (1994).

[29] S. Aasland and P.F.McMillan, Nature (London) 369, 633 (1994)

[30]K.Tsuji, J.Noncryst. Solids 117-118,27(1990).

[31]V.V.Brazhkin, R.N.Voloshin, S.V.Popova, and A.G.Umnov, Phys. Lett, A 154,413(1991).

[32] V.V.Brazhkin, R.N.Voloshin, S.V.Popova, and A.G.Umnov, High Press. Res.6, 363(1992).

[33]K. Yaoita et al., ibid. 156-158, 157(1993); 150, 25(1992).

[34] A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, G. Franzese, G. Malescio3, H. E. Stanley, Phys. Rev. E 69, 061206 (2004).

[35] V.V. Brazhkin, E.L. Gromnitskaya, O.V. Stalgorova, A.G. Lyapin, Rev. High Pressure Sci. Tech. 7 (1998) 1129-1131.

[36] H. E. Stanley, S. V.Buldyrev, M. Canpolat, O. Mishima, M. R. Sadrlahijany, A. Scala, and F. W. Starr, Phys. Chem. 2, 1551 (2000).

[37] O. Mishima, H.E. Stanley. Nature 392, 164 (1998).

[38] S.Sastry, C.A. Angell, Nat. Mat. 2, 739 (2003).

[39]S.S. Ashwin, U.V.Waghmare and Sastry., Phys.Rev.Lett, 92, 175701 (2004).

[40] N.Jakse, A. Pasturel. Phys. Rev. Lett. 99, 205702 (2007).

[41] S. Ansell, S. Krishnan, J.J.Felten, D.L. Price, J.Phys. Condens. Matter 10, L73 (1998).

[42] N. Jakse, L. Hennet, D.L.Price, S.Krishnan, T. Key, E.Artacho, B.Glorieux, A. Pasturel, M-L. Saboungi, Appl. Phys. Lett. 83, 4734 (2003).

[43] K.Higuchi, K.Kimura, A. Mizuno, M.Watanabe, Y. Katayama, and K. Kuribayashi, Meas. Sci. Techonl. 16, 381 (2005).

[44] T. H. Kim, G. W. Lee, B. Sieve, A. K. Gangopadhyay, R. W. Hyers, T. J. Rathz, J. R. Rogers, D. S. Robinson, K.F. Kelton, A. I. Goldman. Phys. Rev. Lett. 95, 085501 (2005).

[45]M.Ross and F.Rogers, Phys. Rev. B 74,024103(2006)

[46] G.D Mukherjee, R. Boehler, Phys. Rev. Lett. 99, 225701 (2007).

[47] D. W. Brenner, Phys. Rev. B 42, 9458 (1990); 46, 1948 (1992).

[48] D. W. Brenner, J.H. Harrison, C. T.White, and R. J. Colton, Thin Solid Films 206, 220 (1991).

[49] C.J. Wu, J.N. Glosli, G.Galli, F.H.Ree, Phys. Rev. Lett. 89, 135701 (2002).

[50] X. Wang, S. Scandolo, R. Car, Phys. Rev. Lett. 95, 185701 (2005).

[51] L. M. Ghiringhelli, J.H.Los, E. J. Meijer, A. Fasolino, and D. Frenkel, Phys. Rev. B 69, 100101 (2004).

[52] Brian Boates, Amanuel M.Teweldeberdan, and Stanimir A.Bonev, PNAS. 109,14808-14812 (2012).

[53] PATHRIAR, K. Statistical Mechanics. Ontaria, Canada: Pergamon Press, 1977.

[54]H.E.Stanley, Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena (Claredon

Press, Oxford, 1971).

- [55] Colégio web, disponível em: <u>http://www.colegioweb.com.br/propriedades-</u> <u>coligativas/ponto-triplo.html-diagrama</u>. Acesso em 24 de outubro de 2016.
- [56] Os Fundamentos da Física, disponível em: <u>http://osfundamentosdafisica.blogspot.com.br/2013/04/cursos-do-blog-</u> <u>termologia-optica-e-ondas_23.html</u>. Acesso em 24 de outubro de 2016.

[57]G.Vertogen and W.H.de Jeu, Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals (Springer-Verlag, Berlin, 1988).