

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO ACADÊMICO DO AGRESTE
FÍSICA - LICENCIATURA

JEFFERSON STÊNIO GONÇALVES BEZERRA

**EXEMPLIFICANDO AS TRANSIÇÕES DE FASES E FENÔMENOS
CRÍTICOS ATRAVÉS DE UM MODELO DE PERCOLAÇÃO DE
SÍTIOS UNIDIMENSIONAL**

CARUARU

2016

JEFFERSON STÊNIO GONÇALVES BEZERRA

**EXEMPLIFICANDO AS TRANSIÇÕES DE FASES E FENÔMENOS
CRÍTICOS ATRAVÉS DE UM MODELO DE PERCOLAÇÃO DE
SÍTIOS UNIDIMENSIONAL**

Trabalho de Conclusão de Curso,
apresentado à disciplina de Trabalho De
Conclusão de Curso II, do Curso Superior de
Física - Licenciatura do Núcleo de Formação
Docente - NFD - da Universidade Federal de
Pernambuco - UFPE, como requisito parcial
para obtenção do título de Licenciado em
Física.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Camelo Neto

CARUARU

2016

Catálogo na fonte:

B574e Bezerra, Jefferson Stênio Gonçalves.
Exemplificando as transições de fases e fenômenos críticos através de um modelo de percolação de sítios unidimensional. / Jefferson Stênio Gonçalves Bezerra. – 2016.
48f.: il. ; 30 cm.

Orientador: Gustavo Camelo Neto.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal de Pernambuco, Licenciatura em Física, 2016.
Inclui Referências.

1. Transformações de fase. 2. Percolação. 3. Física – Estudo e ensino. I. Camelo Neto, Gustavo. (Orientador). II. Título.

371.12 CDD (23. ed.) UFPE (CAA 2016-374)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
GRADUAÇÃO EM FÍSICA – LICENCIATURA

PARECER DA COMISSÃO EXAMINADORA DE DEFESA NA
DISCIPLINA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

JEFFERSON STÊNIO GONÇALVES
BEZERRA

Título

*“Exemplificando as Transições de Fases e Fenômenos
Críticos através de um Modelo de Percolação de Sítios
Unidimensional”*

A comissão examinadora composta pelos professores: **GUSTAVO CAMELO NETO**, NICIT/UFPE; **JOÃO FRANCISCO LIBERATO DE FREITAS**, NICIT/UFPE e **SÉRGIO DE LEMOS CAMPELLO** sob a presidência do segundo, consideram o graduando **JEFFERSON STÊNIO GONÇALVES BEZERRA APROVADO**.

PAULO HENRIQUE RIBEIRO PEIXOTO
Coordenador do curso de Física-Licenciatura.

GUSTAVO CAMELO NETO
Orientador e 1º Examinador

**JOÃO FRANCISCO LIBERATO DE
FREITAS**
2º Examinador

SÉRGIO DE LEMOS CAMPELLO
3º Examinador

Caruaru, 16 de dezembro de 2016.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais Amaro Gonçalves Bezerra e Maria Risomá Bezerra por todas as oportunidades que me propuseram e o apoio em todos os momentos de dificuldade.

Agradeço a minha namorada Bruna Rafaela por todo apoio nos momentos em que precisei e companheirismo que me demonstra todos os dias.

Gostaria de agradecer também ao meu professor e orientador Gustavo Camelo Neto pela sua disposição em me ajudar a percorrer meu caminho durante a graduação, em especial nesse momento de conclusão.

Agradeço à todos os meus professores, pois eu sei que com certeza não estaria aqui sem eles. Em especial gostaria de agradecer ao professor Augusto Cesar pela oportunidade de participar do PIBID o que com certeza engradeceu minha experiência na universidade.

Agradeço também a todos os meus amigos e colegas pelo apoio e pelos momentos de descontração.

RESUMO

Uma proposta de introdução à Teoria da Percolação como exemplo de sistema físico que apresenta uma transição de fases é apresentada. As transições de fases e os fenômenos críticos são abordados formalmente numa disciplina de Termodinâmica nos cursos de graduação em Física, Química, Engenharia, etc. A Teoria de Percolação, por outro lado, apesar de possuir ampla aplicação tecnológica e acadêmica, como por exemplo, na determinação do comprometimento de uma peça metálica por ferrugem, na construção de filtros, na extração de petróleo de suas jazidas, etc. pouco aparece nos livros didáticos em geral. Neste trabalho, a Teoria das Transições de Fases de primeira e de segunda ordem será discutida, sendo analisados seus principais aspectos, tais como as descontinuidades das densidades termodinâmicas, no caso das transições de primeira ordem e os expoentes críticos, no caso dos fenômenos críticos. O exemplo mais comum encontrado nos livros textos, o gás de van der Waals, é, também, explorado. É, então, introduzida a Teoria de Percolação e o modelo de percolação de sítios em uma rede unidimensional é resolvido exatamente. São obtidos os expoentes críticos da transição entre a fase percolante e não-percolante e os resultados comparados com aqueles obtidos na Teoria de van der Waals. A solução exata do modelo representa uma oportunidade para exemplificar as transições de segunda ordem.

Palavras-chave: Transições de fases. Exemplos didáticos. Percolação.

ABSTRACT

An introduction to Percolation Theory as an example of a physical system that presents a phase transition is proposed. Phase transitions and critical phenomena are formally addressed in a discipline of thermodynamics in undergraduate courses in Physics, Chemistry, Engineering, and so forth. Percolation Theory, on the other hand, despite having wide technological and academic applications, as for example, in determining how rust is able to jeopardise a metal piece, in the construction of filters, in the extraction of oil from its deposits, and so forth, little about it appears in basic textbooks. In this work, the Theory of First and Second Order Phase Transitions will be discussed and its main features will be analysed, such as the discontinuities of thermodynamic densities, in the case of first order transitions and critical exponents, in the case of critical phenomena. The most common example found in basic textbooks, the van der Waals gas, is also explored. Percolation Theory is introduced and the site percolation model in one-dimensional networks is solved exactly. The critical exponents of the transition between the percolating and non-percolating phases are obtained and the results compared to those obtained by the van der Waals Theory. The exact solution of the model represents an opportunity to exemplify second-order transitions.

Key-words: Phase transitions. Didactic examples. Percolation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	08
2 TRANSIÇÕES DE FASES E CRITICALIDADE.....	11
2.1 TRANSIÇÕES DE FASES DE PRIMEIRA ORDEM EM SUBSTÂNCIAS PURAS.....	11
2.1.1 Fases da matéria e diagrama de fases.....	11
2.1.2 Representações em termodinâmica, densidades e campos.....	13
2.1.3 Variação do volume.....	14
2.1.4 Variação da Entropia e Calor Latente.....	16
2.1.5 Transição de Fases.....	17
2.1.6 Equação de Clausius-Clapeyron.....	19
2.2 CRITICALIDADE.....	20
2.2.1 Teoria de van der Waals.....	23
2.2.2 Expoentes críticos.....	28
3 PERCOLAÇÃO.....	30
3.1 AGLOMERADOS E FUNÇÕES DE ESTADO.....	34
3.2 AGLOMERADO INFINITO.....	36
3.3 EXPOENTES CRÍTICOS E SOLUÇÃO DO MODELO UNIDIMENSIONAL.....	39
4 CONCLUSÕES.....	46
REFERÊNCIAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

Diversas ferramentas para o ensino podem ser utilizadas, dentre elas os exemplos. Exemplos são ferramentas comumente usadas por professores ou orientadores para facilitar a compreensão do que está sendo transmitido, pois muitas vezes trazem ao aluno uma noção mais palpável da teoria [1]. Podemos dizer que, nas ciências, os exemplos estão muito presentes seja nas salas de aula ou nos diversos manuais didáticos. Desse modo, vê-se naturalmente que a explicação de uma teoria abstrata através de um exemplo de complexidade razoável pode facilitar a assimilação pelo aluno.

Transições de fases podem ser observadas em diversas situações, desde um simples ato do dia-a-dia, como ferver água para fazer café, até o caso mais complexo de um sistema ferromagnético sujeito a um campo magnético variável. Esta área da Termodinâmica é de grande importância e estuda o comportamento de um sistema que ao ter as condições externas alteradas passa de uma fase termodinâmica à outra [2]. Foi largamente estudada durante o século XVIII e recebeu contribuições de diversos pesquisadores renomados como Lorde Kelvin, James Clerk Maxwell e van der Waals.

A teoria das transições de fases está baseada nas propriedades matemáticas das funções termodinâmicas que descrevem o sistema físico, contribuindo para o esclarecimento de diversos problemas, revelando grande abrangência e, portanto, sendo aplicada a diversos ramos das Ciências. Dentre diversas aplicações na Física [2], na Química [3], na Biologia [4] e até na Economia [5], será utilizado como exemplo de contextualização da teoria das transições de fases, neste trabalho, o problema da percolação de sítios, um problema teoricamente simples e de grande aplicabilidade tecnológica.

O desenvolvimento da teoria de percolação é atribuído à Broadbent e Hammersley por seu trabalho, publicado em 1957, intitulado “Percolation Processes I. Crystals and Mazes” onde é apresentado um modelo estocástico para estudar as propriedades de um fluido determinístico permeando um meio poroso. Em seu trabalho, Broadbent e Hammersley nomeiam a teoria como percolação e tratam o fenômeno matematicamente usando conceitos geométricos e probabilísticos [3,6-8]. Como aponta Stauffer [3] menções a esse tipo de fenômeno surgem durante a segunda guerra mundial nos trabalhos de Flory e Stockmayer que descreviam como pequenas moléculas se ramificavam para formar macromoléculas quando

ligações moleculares são formadas entre as moléculas originais. Apesar disso, o desenvolvimento da teoria é atribuído ao trabalho de Broadbent e Hammersley devido ao tratamento matemático mais preciso empregado pelos pesquisadores.

A teoria de percolação foi criada inicialmente para estudar a propagação de um fluido determinístico em um meio poroso aleatório, porém pode ser aplicada a diversas situações onde tenhamos a passagem de um ente que detenha informação por um meio aleatório. Esta teoria apresenta alguns modelos de soluções simples, assim como, modelos que detêm certo grau de complexidade o que torna a teoria muito abrangente e bastante poderosa para solução de problemas. Podemos citar a título de exemplo sua aplicação na extração de petróleo [9], em sistemas de distribuição de energia elétrica [10], na construção de filtros de ar [3], etc.

Devido a grande aplicabilidade da teoria de percolação e aos diversos modelos encontrados na literatura, este trabalho objetiva apresentar de uma forma simples a teoria das transições de fases de segunda ordem através da teoria de percolação. Para tanto, será apresentada a solução exata do modelo de percolação unidimensional, indicando a existência de uma transição entre uma fase percolante e uma fase não percolante. Será mostrado, também, como os expoentes críticos, parâmetros termodinâmicos que caracterizam a transição de fases, podem ser obtidos diretamente. Este exemplo pode mostrar de forma simples para estudantes de uma disciplina de termodinâmica em nível de graduação a importância destes expoentes. O modelo de percolação unidimensional detém grau de complexidade baixo e possui solução analítica, o que facilita sua aplicação em sala de aula e facilita ao aluno sua compreensão.

Com este trabalho esperamos que o exemplo apresentado possibilite ao aluno uma visão mais próxima do que é a teoria de transição de fases, a significação de seus parâmetros e onde podemos aplicá-la, assim como possibilitar uma breve noção da teoria de percolação que pode futuramente tornar-se um facilitador à compreensão de diversos fenômenos devido a sua vasta gama de aplicações.

Este trabalho está dividido da seguinte maneira, no capítulo 2 será tratada a teoria das transições de fases e fenômenos críticos no contexto de uma disciplina de Termodinâmica, principalmente de acordo com os textos dos professores Mário de Oliveira e Hebert Callen [2,11]. No capítulo 3 será introduzida a teoria de percolação, sendo dada especial atenção às definições das grandezas físicas necessárias para o reconhecimento da transição de fases e da determinação dos expoentes críticos. É válido observar que embora o tratamento das

transições de fases seja realizado no contexto da Termodinâmica, o modelo de percolação de sítios tratado aqui está no campo da Mecânica Estatística, haja vista tratar-se de um modelo microscópico, entretanto, pela simplicidade e contextualização do modelo não haverá sacrifícios ao desenvolvimento didático. No capítulo 4 serão discutidas as principais conclusões e perspectivas futuras.

2 TRANSIÇÕES DE FASES E CRITICALIDADE

2.1 TRANSIÇÕES DE FASES DE PRIMEIRA ORDEM EM SUBSTÂNCIAS PURAS

2.1.1 Fases da matéria e diagrama de fases

As fases da matéria estão relacionadas a diferentes propriedades das substâncias encontradas na natureza, muitas vezes dependendo da temperatura. Por exemplo, partindo de uma visão macroscópica podemos verificar as fases sólida, líquida e gasosa de uma substância, quando analisamos seu grau de agregação. A fase sólida é mais facilmente encontrada em baixas temperaturas, a líquida em temperaturas medianas e a gasosa em altas temperaturas. Podemos distinguir os gases por sua baixa densidade e alta compressibilidade, os líquidos por sua baixa compressibilidade e alta densidade e os sólidos por sua baixa compressibilidade, alta densidade e resistência a deformações [2].

Dizemos que um sistema contendo uma substância pura é homogêneo quando neste encontramos apenas uma fase, por outro lado, dizemos que um sistema é heterogêneo quando neste encontram-se duas ou mais fases [2]. Por exemplo, um recipiente fechado totalmente preenchido com água destilada é um sistema homogêneo, enquanto, um recipiente fechado preenchido com água e gelo é um sistema heterogêneo.

Para representar as fases da matéria em um amplo espectro usamos representações em um espaço de parâmetros apropriados chamados diagramas de fases [2]. Por exemplo, o diagrama pressão p versus temperatura T , ou diagrama p - T , para esse tipo de representação, porém outros espaços de parâmetros podem ser mais viáveis, como, o diagrama pressão p versus volume V que é muito útil para denotar como o volume de uma substância varia com a pressão.

O fenômeno de transformação de uma fase em outra é chamado de transição de fases, a qual pode ser de vários tipos, dependendo de como as grandezas físicas relacionadas à substância variam durante a transição.

A figura 2.1 apresenta o diagrama de fases p - T da água, é possível notar a presença de linhas e pontos separando regiões do espaço de parâmetros onde fases homogêneas são

encontradas. As linhas são chamadas linhas de coexistência, representando os possíveis valores de pressão e temperatura onde duas ou mais fases coexistem, ou seja, nessas condições podemos encontrar um sistema heterogêneo formado por duas fases em equilíbrio termodinâmico. O círculo vazio representado no diagrama no final da linha de coexistência entre as fases água e vapor é chamado de ponto crítico. O ponto crítico representa o valor de temperatura e pressão para o qual duas fases se tornam indistinguíveis [12], neste caso trata-se do ponto (217,7 atm, 374 °C) onde a água e o vapor de água se tornam indistinguíveis [2]. O círculo preenchido indica o ponto triplo, que representa as condições de temperatura e pressão onde podemos encontrar três fases em equilíbrio termodinâmico, neste diagrama encontra-se em (0,006037 atm, 0,01 °C) onde teremos a presença de gelo, água e vapor de água em equilíbrio térmico [11,2].

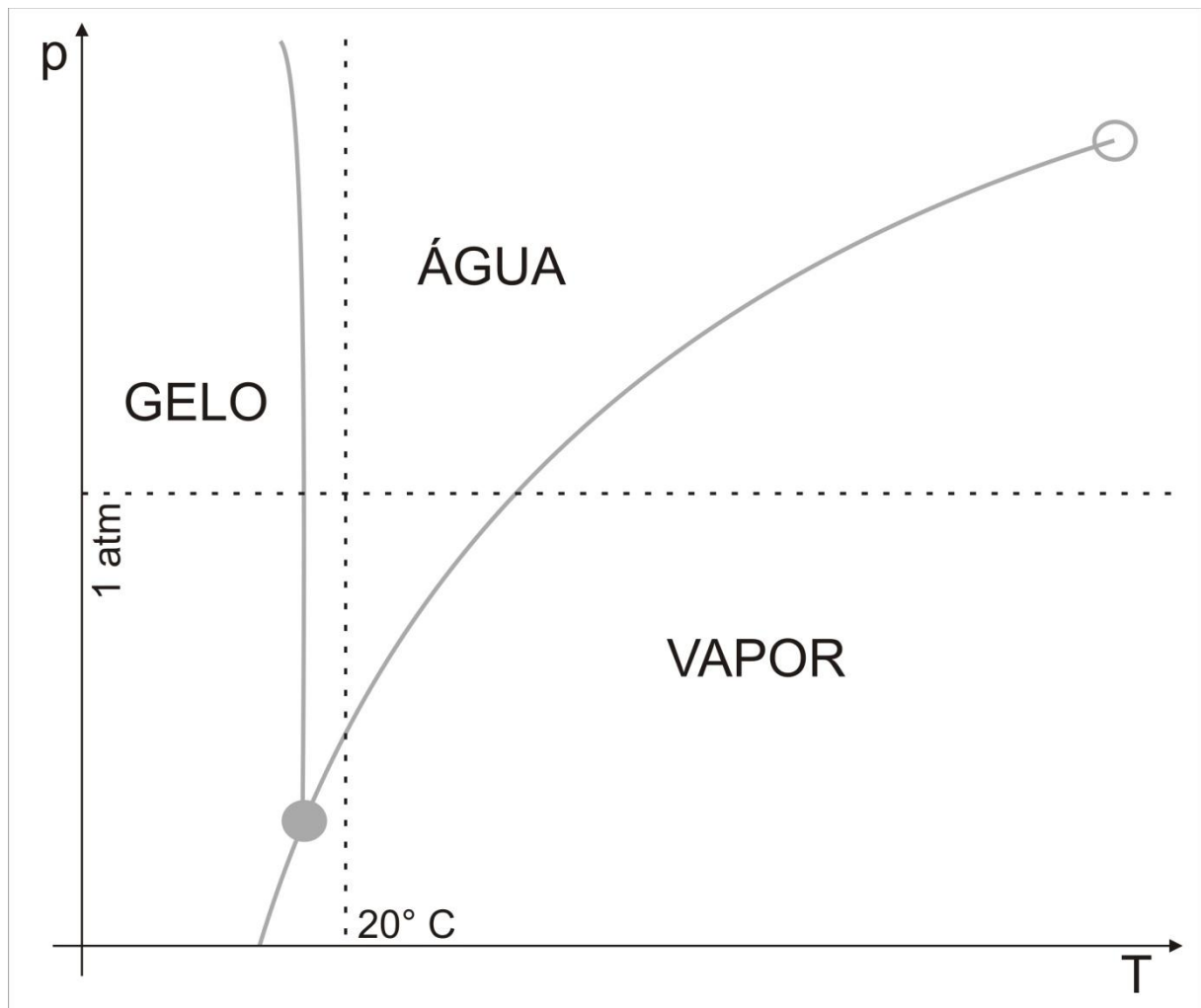


Figura 2.1: Representação esquemática do diagrama pressão versus temperatura da água.

FONTE: Elaborada pelo autor baseando-se em Oliveira, 2005, p.119.

2.1.2 Representações em termodinâmica, densidades e campos

Um sistema termodinâmico pode ser descrito de forma satisfatória a partir de relações matemáticas. Podem haver várias relações equivalentes, originando diferentes representações [2]. Historicamente é mais comum a utilização da representação da energia interna $U(S, V, N)$, relacionando as variáveis independentes entropia S , volume V e número de moles N . Em muitas situações de interesse, a quantidade de matéria, N , é constante, de maneira que a energia interna, U , varia apenas devido às variações da entropia, S , e do volume, V . É mais conveniente, portanto, eliminar o parâmetro N através da definição de grandezas molares, tais como $u = U/N$, $s = S/N$ e $v = V/N$, a energia, a entropia e o volume molar, respectivamente. Assim, utilizando o fato de que a energia, a entropia e o volume são grandezas extensivas, a energia deve ser uma função homogênea de primeiro grau de seus parâmetros, logo, dividindo U , S , V e N por N , obtemos que $u = u(s, v)$. Além da representação da energia, também é usualmente utilizada a representação da entropia, ou seja, utilizando uma relação $S(U, V, N)$, onde, agora, a energia interna é um parâmetro independente e S é um parâmetro dependente. Ambas as representações são equivalentes, pois as relações são bijetoras em relação a U e S , logo $U(S)$ e $S(U)$ são funções inversas. Outras podem ser obtidas através de transformadas de Legendre sobre a energia interna $U(S, V, T)$. Por exemplo, algumas das possíveis transformadas de Legendre da energia interna molar são a da energia livre de Helmholtz molar $f(T, v)$, Entalpia molar $h(s, p)$ e energia livre de Gibbs molar $g(T, p)$, todas levando a descrições equivalentes do sistema termodinâmico, podendo ser escolhidas de acordo com a conveniência. Assim, em qualquer representação escolhida, haverá uma relação denominada relação fundamental [2].

A relação fundamental possui propriedades matemáticas bem definidas, sendo uma função contínua e diferenciável de seus parâmetros em uma fase homogênea. As derivadas de primeira ordem da relação fundamental são denominados campos termodinâmicos, definindo as equações de estado do sistema. Por exemplo, na representação da energia interna molar a derivada com respeito à entropia molar definirá a temperatura e a derivada com respeito ao volume molar definirá a pressão.

$$T = \partial u / \partial s \qquad p = -\partial u / \partial v \qquad (2.1)$$

Temperatura e pressão são grandezas denominadas intensivas, ou seja, seus valores se ajustam para que o equilíbrio termodinâmico aconteça, não dependendo do tamanho do sistema. Assim, um sistema heterogêneo em equilíbrio termodinâmico possui a mesma temperatura e pressão em cada uma das fases em coexistência. Por outro lado, a entropia molar e o volume molar são, na mesma representação da energia, denominados densidades termodinâmicas, possuindo valores distintos para cada fase termodinâmica, mesmo essas estando em equilíbrio. Assim, por exemplo, em um sistema heterogêneo formado por uma fase líquida e uma fase gasosa o volume molar da fase líquida v_L é distinto do volume molar da fase gasosa v_G . Cada representação possuirá um conjunto próprio de variáveis e campos termodinâmicos, por isso é comum identificar na notação de derivação, quais são as variáveis que se mantêm constantes.

2.1.3 Variação do volume

Quando um gás é mantido em banho térmico e, então, é comprimido quase estaticamente, seu volume diminui, num processo termodinâmico denominado compressão isotérmica. Enquanto o gás permanece em uma fase homogênea, sua pressão aumenta como consequência dessa compressão e o ponto que representa o estado do sistema caminha ao longo de uma curva no diagrama de fases. Entretanto, ao atingir uma linha de coexistência, líquido-gás por exemplo, a pressão do sistema se mantém constante, com valor p^* , enquanto o volume continua a variar. Isso se dá porque toda a pressão externa adicionada sobre o sistema é totalmente utilizada para transformar o gás em líquido, ou seja, o acréscimo de pressão externa forma pequenas gotículas da substância no estado líquido. Como todo o trabalho mecânico exercido sobre o sistema está sendo utilizado para transformar a substância, a pressão do sistema não é alterada. Dado que o volume molar entre as fases é diferente, a variação do volume total ocorre devido à variação do número de moles entre as fases. Por exemplo, se N moles do gás se transformam em líquido, haverá uma variação de volume dada por $\Delta V = Nv_L - Nv_G$ ou $\Delta v = v_L - v_G$. No ponto em que a substância está totalmente liquefeita, o volume do sistema continua a diminuir e a sua pressão recomeça a aumentar, pois agora o trabalho exercido sobre o sistema, que antes era utilizado na transformação, está favorecendo o aumento da pressão [2].

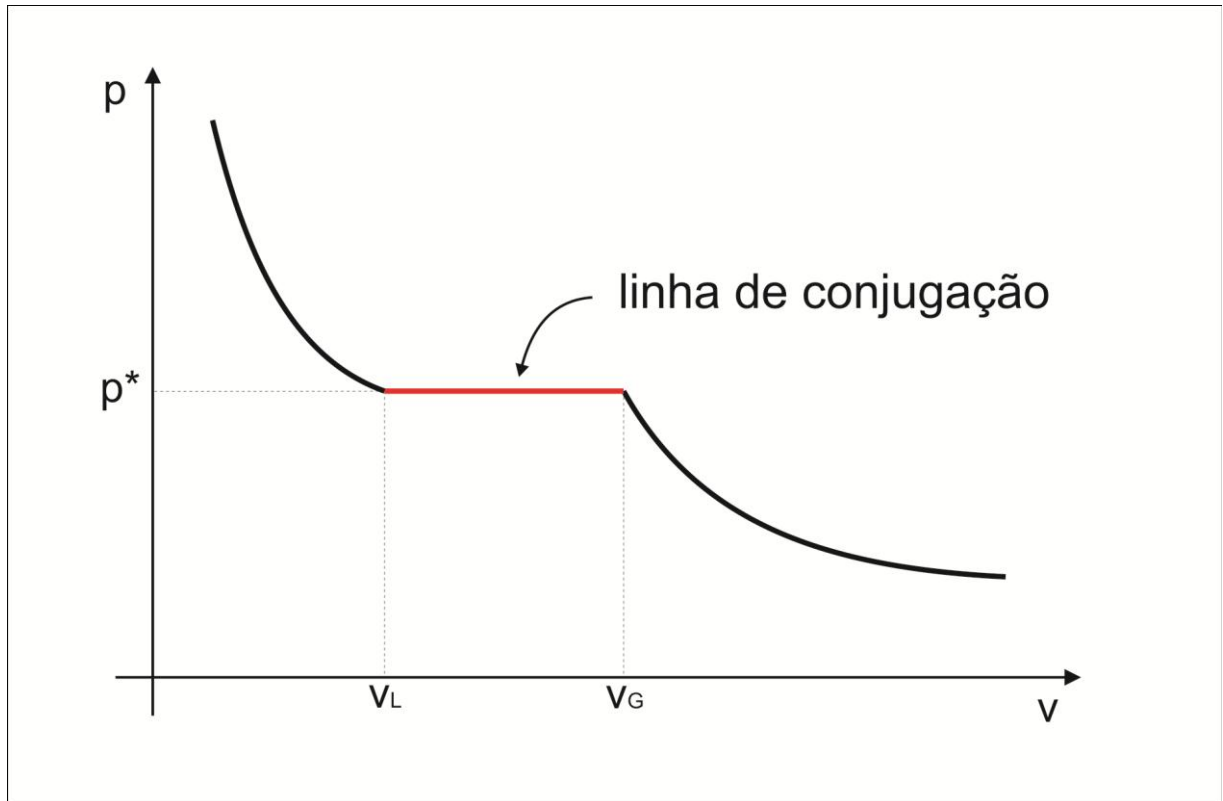


Figura 2.2: Representação esquemática do comportamento da pressão versus temperatura em uma compressão isotérmica através de uma transição de fases líquido-gás.

Um gráfico da pressão versus volume molar para essa compressão isotérmica é apresentado esquematicamente na figura 2.2. É observado que a curva se divide em três regiões: uma curva monótona decrescente até o ponto (p^*, v_L) , representando a fase líquida da substância; uma linha horizontal de (p^*, v_L) até (p^*, v_G) , representando a liquefação da substância, sendo denominada “linha de conjugação”; e, finalmente, uma curva monótona decrescente a partir de (p^*, v_G) , representando a fase gasosa da substância [2].

Observando que o volume total da substância é a soma dos volumes do gás e do líquido, obtemos uma equação chamada “regra de alavanca” [2], dada por

$$v = v_L r_L + v_G r_G, \quad (2.2)$$

onde $r_L = N_L/N$ é a fração molar do líquido e $r_G = N_G/N$ é a fração molar do gás. A regra da alavanca é uma expressão que relaciona os volumes molares e suas respectivas frações molares. Como a soma das frações molares deve ser igual a um, e usando a regra da alavanca temos que

$$r_L = \frac{v_G - v}{v_G - v_L} \quad \text{e} \quad r_G = \frac{v - v_L}{v_G - v_L}, \quad (2.3)$$

com $v_L < v < v_G$, onde se pode observar o comportamento linear das frações molares com o volume molar da mistura. Assim, se o volume molar aumenta, a fração molar do líquido diminui na mesma proporção que a fração molar do gás aumenta, representando a conversão de líquido em gás. O oposto acontece se o volume diminuir.

2.1.4 Variação da Entropia e Calor Latente

De maneira análoga, quando um líquido é aquecido com pressão constante, sua temperatura aumenta, num processo termodinâmico denominado aquecimento isobárico. Enquanto o líquido permanece em uma fase homogênea, sua entropia também aumenta como consequência do aquecimento. Uma curva correspondente a esse processo é formada no espaço de fases. Quando uma linha de coexistência é alcançada, sua temperatura torna-se constante, igual T^* mas sua entropia continua a crescer. Neste ponto o sistema está sofrendo uma transição de fases em que pequenas bolhas de gás são formadas, em um processo chamado ebulição. Durante a transição, todo o calor cedido ao sistema é utilizado para transformar o líquido em gás, assim, a temperatura do sistema não se altera. A entropia total da mistura varia durante a transição, pois as entropias de cada fase são diferentes. Dessa maneira, se N moles do líquido se transformam em gás, a entropia sofre uma variação $\Delta S = Ns_G - Ns_L$, de modo que a entropia molar é variada em $\Delta s = \Delta S/N = s_G - s_L$. O calor cedido durante a transição de fases é chamado *calor latente* [11,2], neste caso, *calor latente de ebulição*. Como o sistema encontra-se sobre uma isoterma, podemos obter o calor latente de ebulição por $L_e = T^* \Delta S$ e o calor latente molar por $l_e = L_e/N = T^* \Delta s$. Após todo o líquido se transformar em gás a entropia e a temperatura aumentam.

Um gráfico da temperatura versus entropia para esse aquecimento isobárico é apresentado esquematicamente na figura 2.3. É observado que a curva se divide em três regiões. Na primeira região, à esquerda, é observada uma curva monótona crescente que se encerra no ponto (T^*, s_L) , representando a fase líquida. Na segunda região, é observada uma linha de conjugação de (T^*, s_L) até (T^*, s_G) , representando a transição de fases. Finalmente, na terceira região, à direita, é observada uma curva monótona crescente à partir de (T^*, s_G) , representando a fase gasosa.

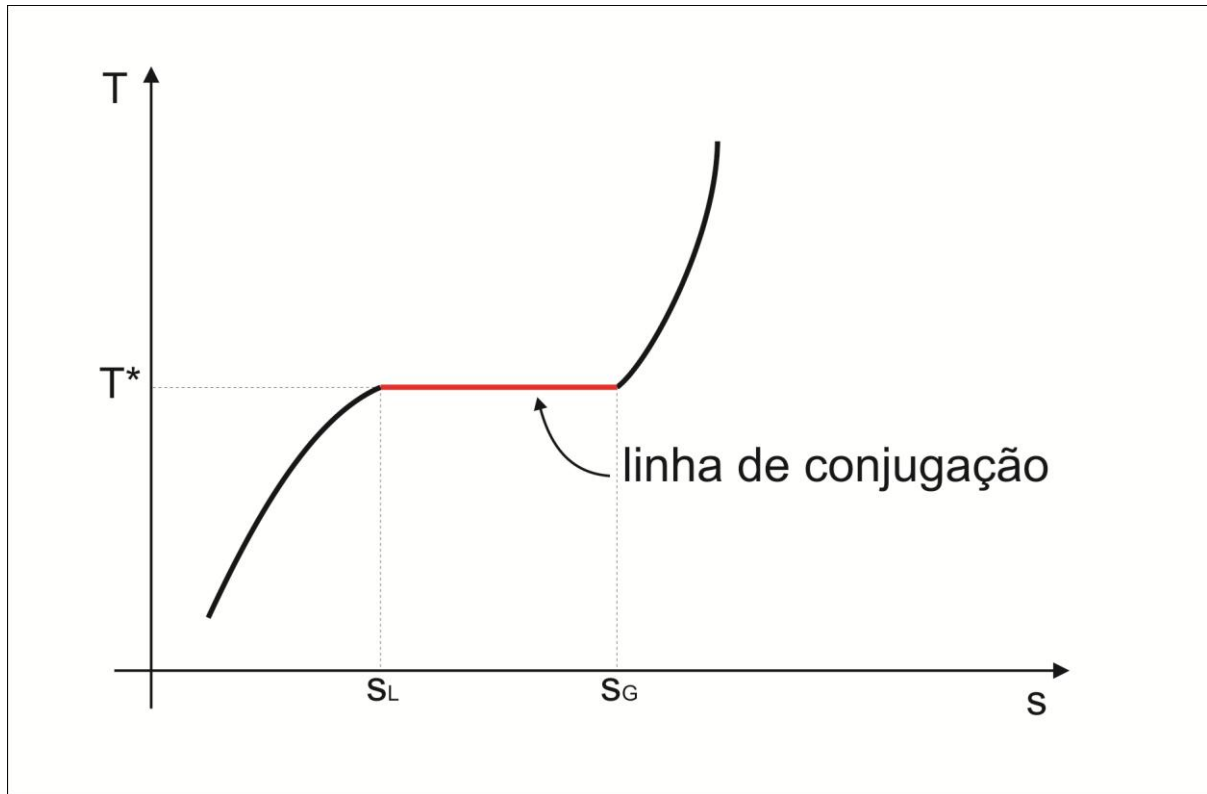


Figura 2.3: Representação esquemática do comportamento da temperatura versus entropia molar em um aquecimento isobárico, através de uma transição de fases líquido-gás.

Visto que a entropia total do sistema é igual à soma das entropias de cada fase, a regra da alavanca, para essa transição será,

$$s = s_L r_L + s_G r_G, \quad (2.4)$$

onde as respectivas frações molares são dadas por,

$$r_L = \frac{s_G - s}{s_G - s_L} \quad \text{e} \quad r_G = \frac{s - s_L}{s_G - s_L}. \quad (2.5)$$

onde $s_L < s < s_G$.

2.1.5 Transição de Fases

Como visto nos processos apresentados anteriormente, durante uma transição de fases as densidades termodinâmicas volume e entropia, respectivamente, apresentam uma

descontinuidade como função dos correspondentes campos termodinâmicos como pode ser observado nos diagramas volume molar versus pressão e entropia molar versus temperatura apresentados na figura 2.4. É possível observar claramente as descontinuidades no volume e na entropia molar em p^* e T^* , respectivamente, durante a transição de fases, devido às diferenças das densidades em cada fase.

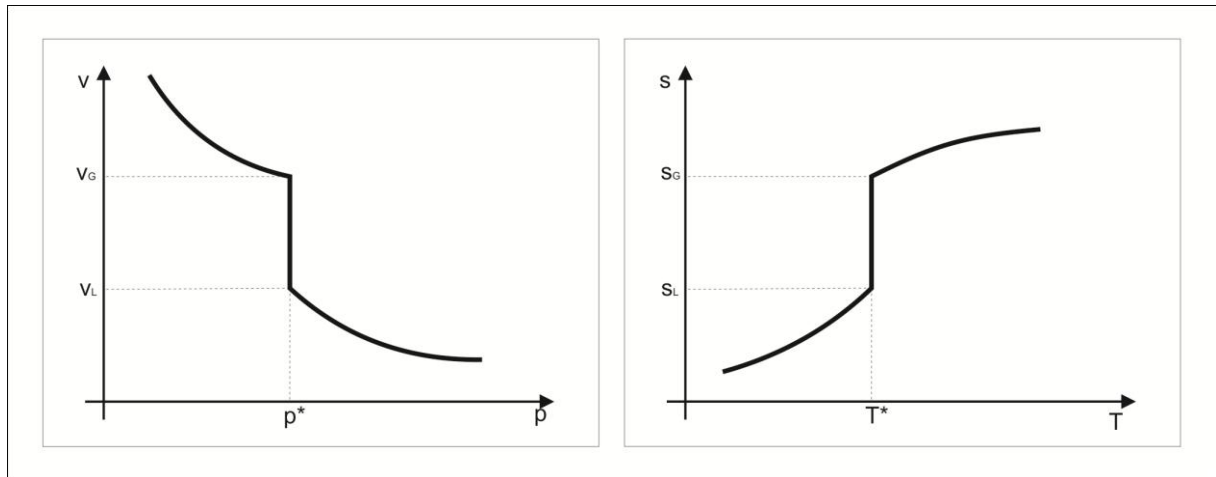


Figura 2.4: Representação esquemática dos diagramas volume molar versus pressão e entropia molar versus temperatura durante uma compressão (a) e um aquecimento isobárico (b) através de uma transição de fases.

Essas descontinuidades nas densidades são refletidas como singularidades nos potenciais termodinâmicos, como pode ser observado na figura 2.5. A energia livre de Helmholtz $f(T, v)$ molar versus volume v observada na figura 2.5(A), por exemplo, apresenta uma região linear, com inclinação $-p^*$, entre v_L e v_G visto que $\partial f / \partial v = -p = -p^*$ na transição de fases. Analogamente, a entalpia molar $h(s, p)$ versus entropia molar s , observada na figura 2.5(B), apresenta uma região linear, com inclinação T^* entre s_L e s_G pois $\partial h / \partial s = T = T^*$ na transição de fases. A energia livre de Gibbs molar $g(T, p)$ versus temperatura T , no entanto, apresenta uma cúspide em T^* como observado na figura 2.5(C), pois $s = -\partial g / \partial T$ apresenta diferentes valores quando $T \rightarrow T^*$, s_L para T aumentando e s_G para T diminuindo. E, finalmente, da mesma maneira, a energia livre de Gibbs $g(t, p)$ versus pressão p apresenta uma outra cúspide em p^* , uma vez que $v = \partial g / \partial p$ apresenta dois valores diferentes quando $T \rightarrow T^*$.

Podemos dizer, portanto, que as transições de fase representam singularidades nos potenciais termodinâmicos $u(s, v)$, $f(T, v)$, $h(s, p)$ e $g(T, p)$ em relação a suas variáveis

dependentes. No caso em que essas singularidades representam descontinuidades nas densidades termodinâmicas em relação aos respectivos campos, visto que essas densidades são derivadas de primeira ordem de algum potencial termodinâmico, as transições são denominadas transições de fases de primeira ordem. Quando a descontinuidade se dá nos coeficientes termodinâmicos, que são derivadas de segunda ordem de algum potencial, ou em derivadas de ordem superior, a transição é dita de segunda ordem, ou crítica. [11,2].

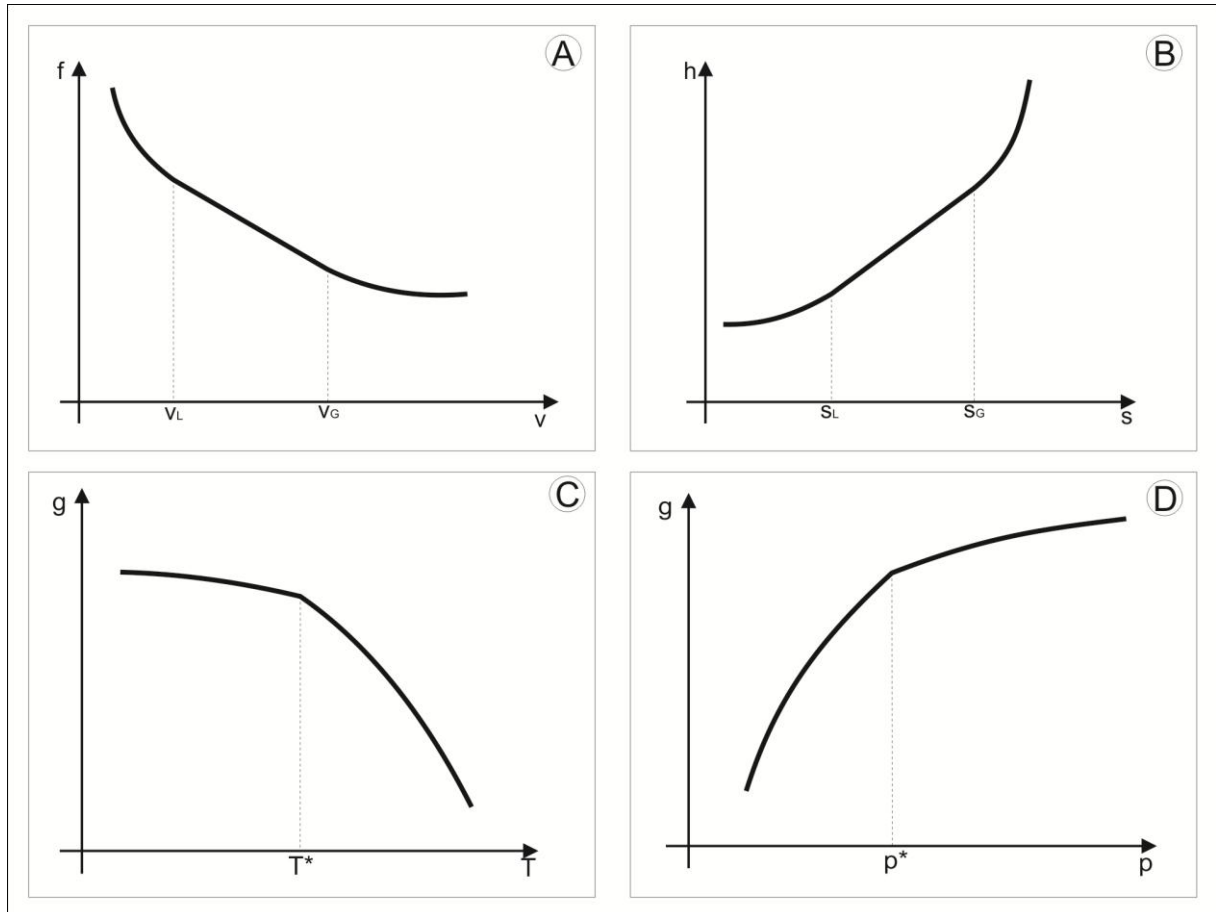


Figura 2.5: Diagramas esquemáticos apresentando as singularidades nos potenciais termodinâmicos durante uma transição de fases. (A) Energia livre de Helmholtz molar versus volume molar. (B) Entalpia molar versus entropia molar. (C) Energia livre de Gibbs molar versus temperatura. (D) Energia livre de Gibbs molar versus pressão.

2.1.6 Equação de Clausius-Clapeyron

Clausius e Clapeyron [2,11] mostraram que a inclinação da curva de coexistência está relacionada com as descontinuidades da entropia e do volume molar entre as duas fases.

Assim, comparando as diferenças entre os valores da energia livre de Gibbs molar imediatamente de um lado e do outro da linha de coexistência, é observado que,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_G - s_L}{v_G - v_L}, \quad (2.6)$$

expressão conhecida como equação de Clausius-Clapeyron.

A equação de Clausius-Clapeyron permite mostrar que as linhas de conjuração são perpendiculares às linhas de coexistência em cada ponto. De fato, a inclinação da linha de coexistência de uma transição líquido-gás é dada por,

$$\lambda = \frac{v_G - v_L}{s_L - s_G}, \quad (2.7)$$

logo, comparando com (2.6), é fácil ver que,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{-1}{\lambda}, \quad (2.8)$$

que é a condição de perpendicularidade entre duas retas.

2.2 CRITICALIDADE

Como visto anteriormente, se a temperatura de uma substância líquida é aumentada mantendo a sua pressão constante, a substância, em condições apropriadas, entra em ebulição, ou seja, a curva de coexistência líquido-vapor é encontrada. Fechando-se o recipiente de modo a manter seu volume constante e continuando o aquecimento, a pressão deverá se ajustar de modo que seja possível caminhar sobre a linha de coexistência. Ao longo desse processo, no entanto, as diferenças entre os volumes e as entropias molares de cada fase tendem a diminuir, até que em algum ponto não é mais possível distinguir as fases da substância, ou seja, sua entropia e seu volume molar se tornarão idênticos [2]. A figura 2.6 ilustra esquematicamente o processo descrito acima para se atingir o ponto crítico da água, seguindo as setas da linha pontilhada.

A vizinhança do ponto crítico é chamada de região crítica ou criticalidade, onde vários fenômenos interessantes são observados, como, por exemplo, o fenômeno da “opalescência crítica” [11,2]. A opalescência crítica é o fenômeno no qual uma substância incolor adquire

um aspecto visual leitoso, perdendo toda sua transparência. O fenômeno ocorre por causa do espalhamento da luz em vários comprimentos de onda. A figura 2.7, ilustra o fenômeno da opalescência na criticalidade, o menisco entre líquido e vapor começa a desaparecer à medida que o sistema se aproxima do ponto crítico ficando mais indefinido, até desaparecer no ponto crítico não podendo mais ser determinado e a substância tornando-se totalmente esbranquiçada.

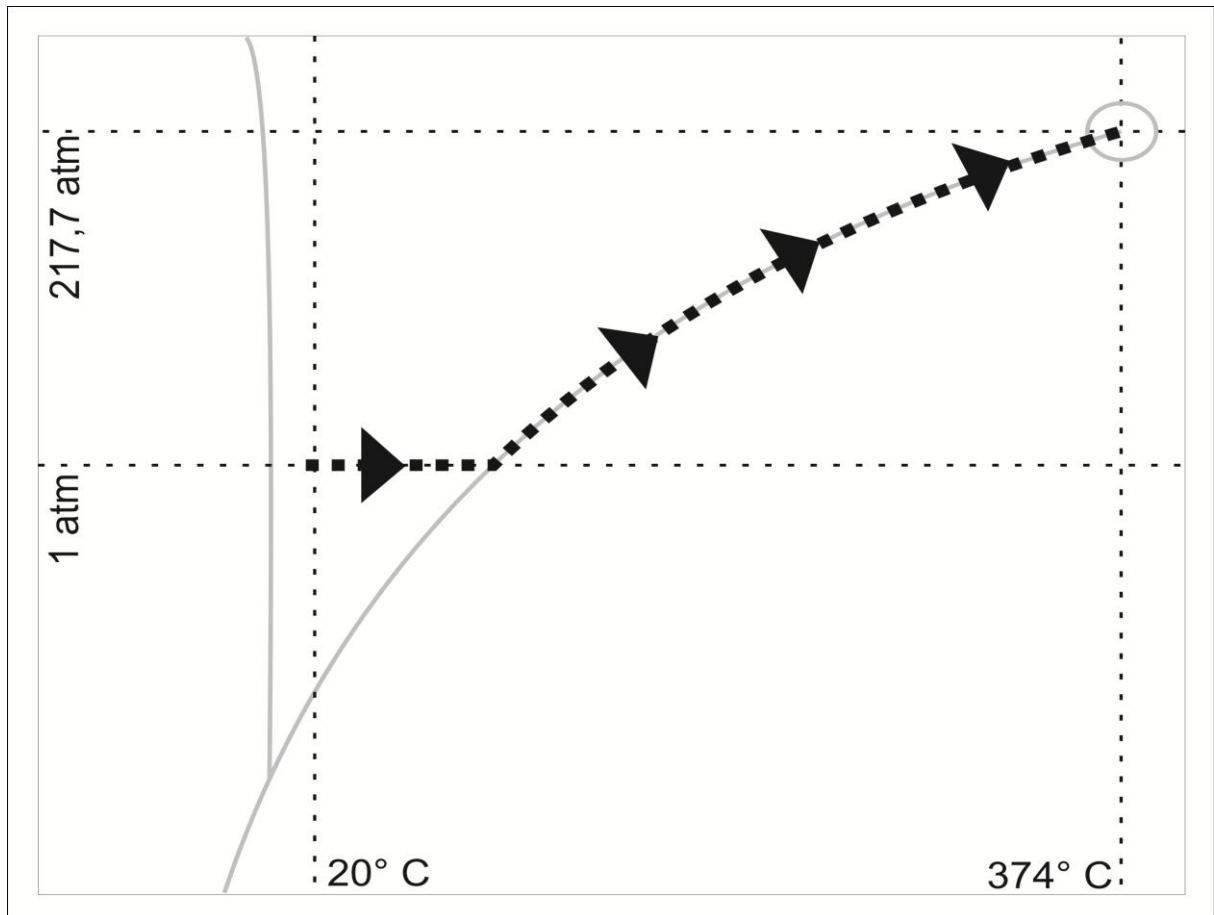


Figura 2.6: Esquematização de um método para alcançar o ponto crítico. O exemplo traz especificamente a obtenção do ponto crítico da água e seus respectivos valores de pressão e temperatura.

O ponto crítico é representado graficamente por um ponto no diagrama pressão versus temperatura no qual duas fases tornam-se indistinguíveis, ou seja, seus valores de entropia molar e volume molar tornam-se idênticos. Nesse ponto dizemos que a substância sofre uma transição de fases de segunda ordem, a transição entre as fases tornam-se contínuas em relação a suas densidades, porém se apresenta na forma de divergências ou descontinuidades em derivadas de segunda ou de ordem superior de alguma relação fundamental ou potencial

termodinâmico, como, por exemplo, nos coeficientes termodinâmicos, tais como o calor específico ou a compressibilidade [13].

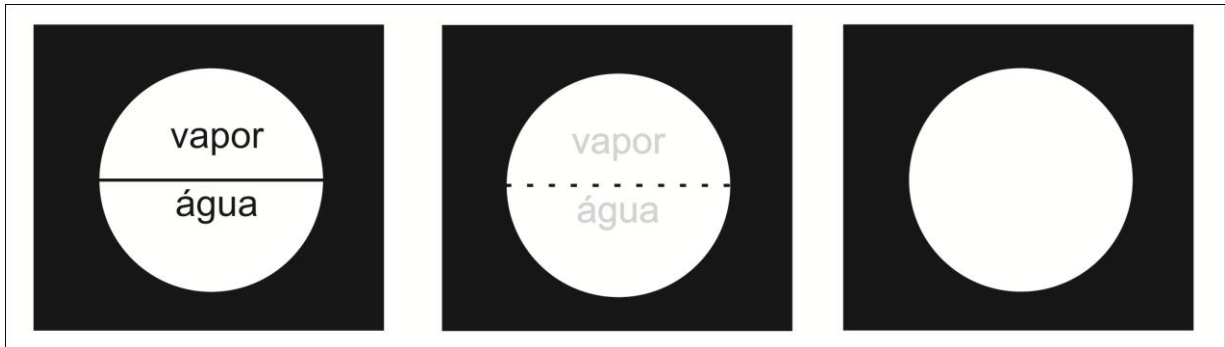


Figura 2.7: Representação esquemática do fenômeno da opalescência crítica.

Como apontado por Oliveira e Tomé (2001) “para a descrição das transições de fases, é importante introduzir a noção de parâmetro de ordem, cuja propriedade mais importante é assumir o valor nulo na fase desordenada [...], e o valor não nulo na fase ordenada...” [12]. O parâmetro de ordem indica se o sistema encontra-se em fase ordenada ou desordenada que por sua vez identifica se o sistema encontra-se em estado crítico. Por exemplo, podemos tomar como parâmetro de ordem a diferença entre os volumes molares do gás e do líquido.

Como dito acima o ponto crítico representa divergências ou descontinuidades o que dificulta bastante seu estudo. Com isso, torna-se vantajoso investigar as proximidades do ponto crítico, ou seja, a região de criticalidade [11]. A partir do estudo da região de criticalidade é possível determinar o comportamento das grandezas no ponto crítico.

Na região de criticalidade, podemos expandir o comportamento da pressão versus temperatura em primeira ordem, obtendo,

$$p - p_c = A(T - T_c), \quad (2.9)$$

onde $A = (\partial p / \partial T)_v(p_c, T_c)$ é constante e estritamente positiva. Aplicando a equação de Clausius-Clapeyron em 2.9, obtemos

$$(s_G - s_L) = A(v_G - v_L). \quad (2.10)$$

O ponto crítico representa, também, o fim da linha de coexistência, assim, embora em condições normais seja possível liquefazer uma substância aumentando sua pressão, como

discutido na seção em 2.1.3, porém quando o sistema está acima da temperatura crítica o gás não se liquefaz independentemente da pressão exercida sobre a substância [2], pois a linha de coexistência líquido-gás não existe mais. Como exemplo, o oxigênio (O_2) não se liquefaz a temperatura ambiente ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$), pois sua temperatura crítica é $-118,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2], abaixo da temperatura ambiente.

2.2.1 Teoria de van der Waals

Uma descrição teórica para a transição gás-líquido pode ser obtida a partir da equação de estado proposta empiricamente em 1873 por van der Waals, para explicar o comportamento de gases reais [11]. Embora a equação de van der Waals não seja quantitativamente precisa, ela é capaz de descrever qualitativamente bem o comportamento de um gás real em temperaturas acima da temperatura crítica, embora falhe em baixas temperaturas. É observado que abaixo da temperatura crítica o comportamento da pressão versus o volume molar em uma isoterma é fisicamente inaceitável em uma determinada região do espaço, contudo, esse comportamento atípico pode ser corrigido através de um processo que ficou conhecido como construção de Maxwell [2]. Algumas dessas isotermas são apresentadas na figura 2.8, acima da temperatura crítica o comportamento da pressão é monotonamente decrescente com o volume molar, entretanto abaixo da temperatura crítica se observa uma região onde as isotermas não são monótonas, ocorrendo um crescimento do volume como resposta a um aumento da pressão. A construção de Maxwell indica a existência de uma transição de fases de primeira ordem abaixo da temperatura crítica, além da existência do ponto crítico.

A construção de Maxwell consiste em traçar um segmento de reta paralelo ao eixo dos volumes nas isotermas de van der Waals dividindo a isoterma em dois segmentos acima e abaixo deste e conseqüentemente formando duas áreas iguais A e B como pode ser visto na figura 2.8 representado pelas áreas de cor cinza. A linha traçada desse modo é uma linha de conjugação como a linha apresentada na figura 2.2, ou seja, a construção de Maxwell nos dá uma outra maneira de encontrarmos as linhas de conjugação.

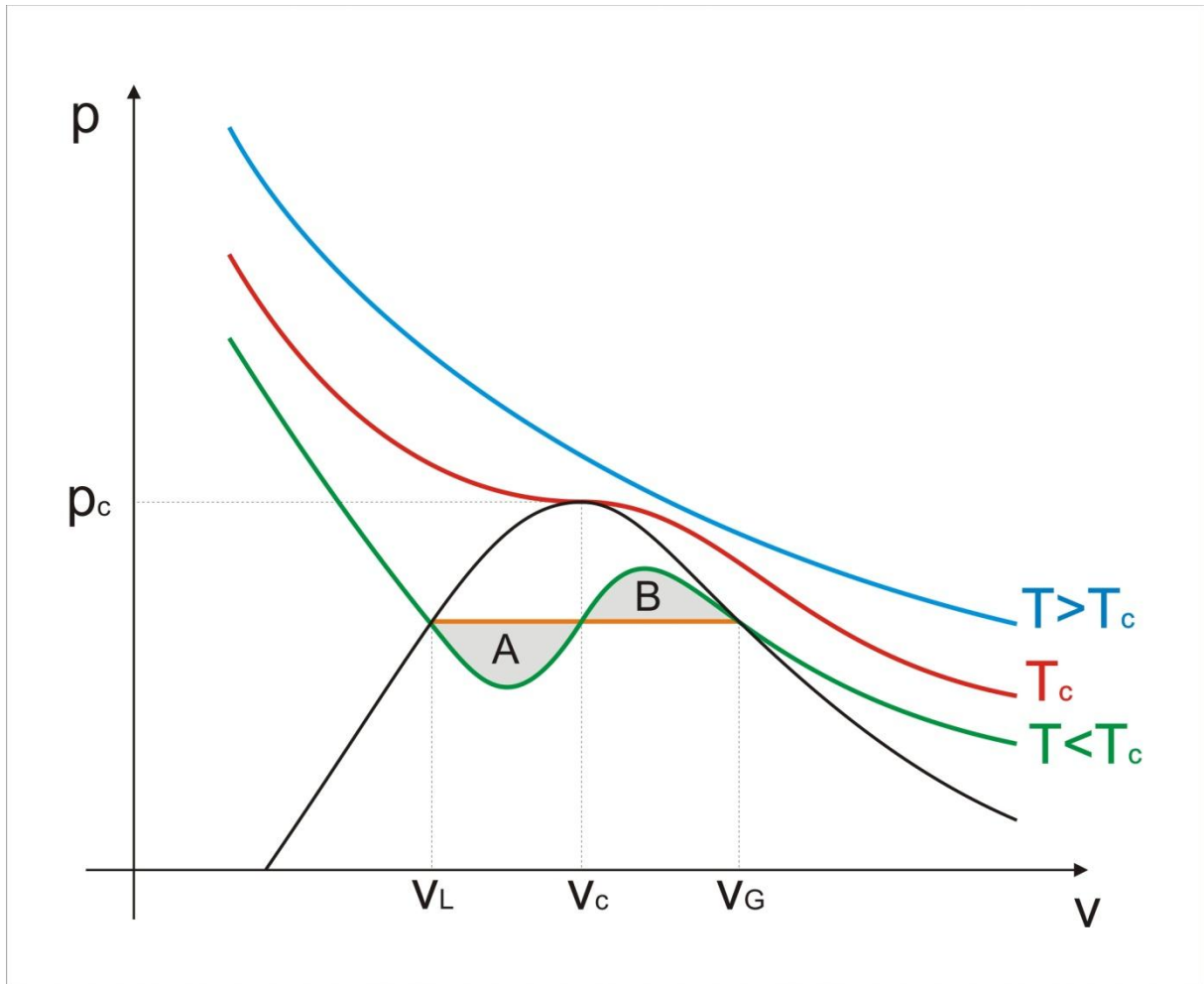


Figura 2.8: Representação esquemática das curvas de pressão versus volume a diferentes temperaturas.

A equação de van der Waals pode, portanto, ser utilizada para a obtenção de alguns resultados e exemplificar qualitativamente a ocorrência de transições de fases de primeira e de segunda ordem. Os argumentos que levaram a construção da equação de van der Waals são os de que, diferentemente do que acontece para um gás ideal, cada mol de moléculas de um gás real ocupa em média um volume b , restando um volume por mol $v - b$ disponível para o movimento das moléculas em relação ao que seria para um gás ideal. Além disso, a interação intermolecular é, em geral, atrativa para distâncias superiores às dimensões das moléculas, se essas forem eletricamente neutras, assim, as moléculas próximas ao centro do recipiente são atraídas para todas as direções, de maneira que a força média sobre elas seja nula. Contudo, moléculas próximas às paredes do recipiente recebem uma força média no sentido do centro, fazendo com que a pressão exercida sobre as paredes seja reduzida por um fator proporcional

ao quadrado da densidade molar, ou seja, a/v^2 , em relação à pressão que seria exercida por um gás ideal. Portanto, a equação é dada por

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (2.2)$$

onde R é a constante universal dos gases, a é uma constante que determina o grau de atração entre as partículas e b é uma constante que representa o volume molar das partículas.

Como pode ser observado na figura 2.8, a isoterma que corresponde à temperatura crítica apresenta um ponto de inflexão, este ponto representa o ponto crítico. Assim, aplicando as condições para um ponto de inflexão $\partial p / \partial v = 0$ e $\partial^2 p / \partial v^2 = 0$ na equação de van der Waals obtêm-se os valores críticos p_c , v_c e T_c .

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \quad (2.3)$$

e

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \quad (2.4)$$

donde, obtemos

$$v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad (2.14)$$

os valores do volume molar crítico, da temperatura crítica e pressão crítica.

Próximo ao ponto de inflexão da isoterma crítica os valores dos volumes molares das partes líquidas e gasosas tornam-se muito próximas, assim, podemos expandir $p(v)$ em torno do ponto de inflexão para obter uma relação entre os volumes [2]. Assim, expandindo $p(v)$ encontramos os valores de p e v próximos ao ponto crítico. Dos quais podemos obter

$$p^*(T) = p_c \left(1 + 4 \frac{T - T_c}{T_c} \right), \quad (2.5)$$

verificando que a pressão se aproxima linearmente da pressão crítica nas imediações do ponto crítico.

Dada a expressão acima temos que no ponto crítico $p^* = p_c$, assim podemos usar a expansão de $p(v)$ para determinarmos v_G e v_L , para relacioná-los. Com isso obtemos

$$v_G - v_L = v_c \sqrt{\frac{T_c - T}{T_c}} \text{ processo isobárico com } p = p_c \quad (2.6)$$

e

$$v_G - v_L = 2v_c \sqrt{\frac{p_c - p^*}{p_c}} \text{ processo isotérmico com } T = T_c. \quad (2.7)$$

De modo que o parâmetro de ordem se anula no ponto crítico conforme uma lei de potências com expoente 1/2.

Tendo obtido o ponto crítico e o comportamento do parâmetro de ordem na região de criticalidade, é possível verificar também o comportamento dos coeficientes termodinâmicos na proximidade do ponto crítico.

A compressibilidade isotérmica $\kappa_T = -(1/v)(\partial v/\partial p)$, por exemplo, pode ser obtida através da expansão de $p(v)$ na região de criticalidade. Assim, para $T > T_c$,

$$\kappa_T = -\frac{1}{6p_c} \left(\frac{T_c}{T - T_c} \right), \quad (2.8)$$

e para $T < T_c$, temos

$$\kappa_T = -\frac{1}{12p_c} \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right), \quad (2.9)$$

de modo que, em ambos resultados κ_T diverge no ponto crítico e tem seu comportamento dado por (figura 2.9)

$$\kappa_T = A_{\pm} |T_c - T|^{-1} \quad (2.20)$$

onde A_+ e A_- são constantes positivas que diferem por um fator de 2.

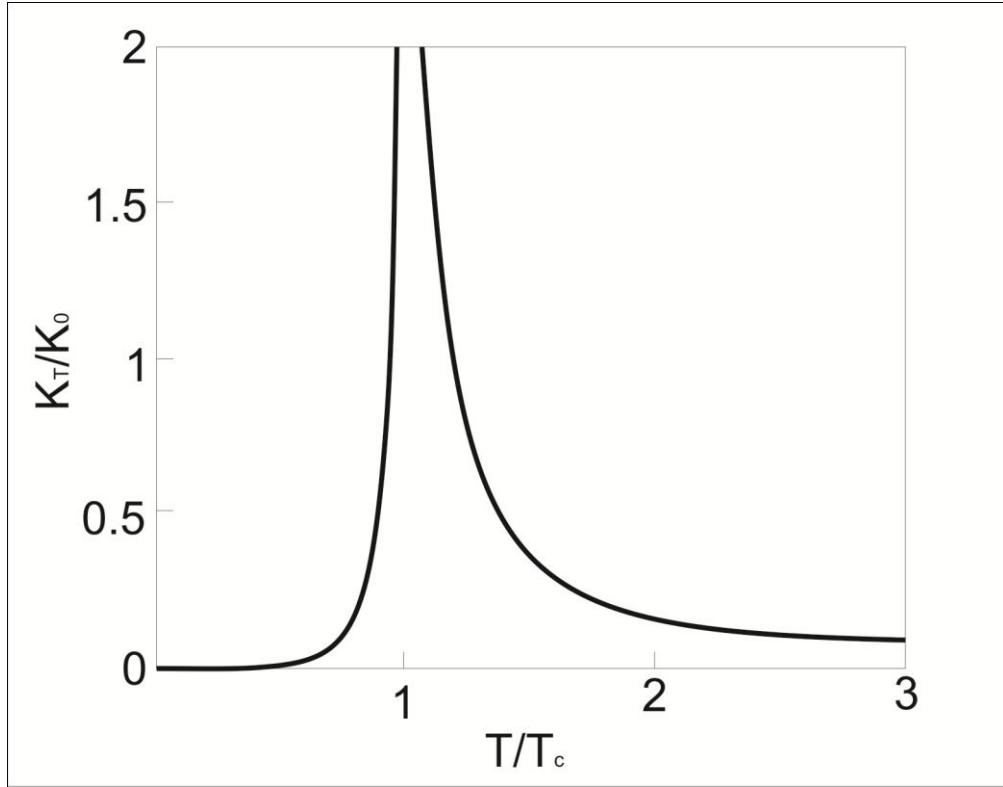


Figura 2.9: Representação de compressibilidade de um fluido ao longo da isocórica crítica.

A partir da definição de capacidade térmica isocórica $c_v = (\partial u / \partial T)$ o seu comportamento pode ser determinado na região de criticalidade. Para a região acima do ponto crítico a energia interna se comporta segundo $u = cT - a/v$ na teoria de van der Waals. Assim para $T > T_c$,

$$c_v = c. \quad (2.21)$$

Para a região abaixo do ponto crítico ocorre a coexistência de duas fases, assim a energia interna na isocórica é crítica dada por,

$$u = \left(\frac{v_G - v_c}{v_G - v_L} \right) \left(cT - \frac{a}{v_L} \right) + \left(1 - \frac{v_G - v_c}{v_G - v_L} \right) \left(cT - \frac{a}{v_G} \right), \quad (2.10)$$

de modo que para $T < T_c$,

$$c_v = c + \frac{9}{2}R + c^*(T - T_c), \quad (2.11)$$

onde em $T = T_c$ há uma descontinuidade de $9R/2$ como mostra a figura 2.10.

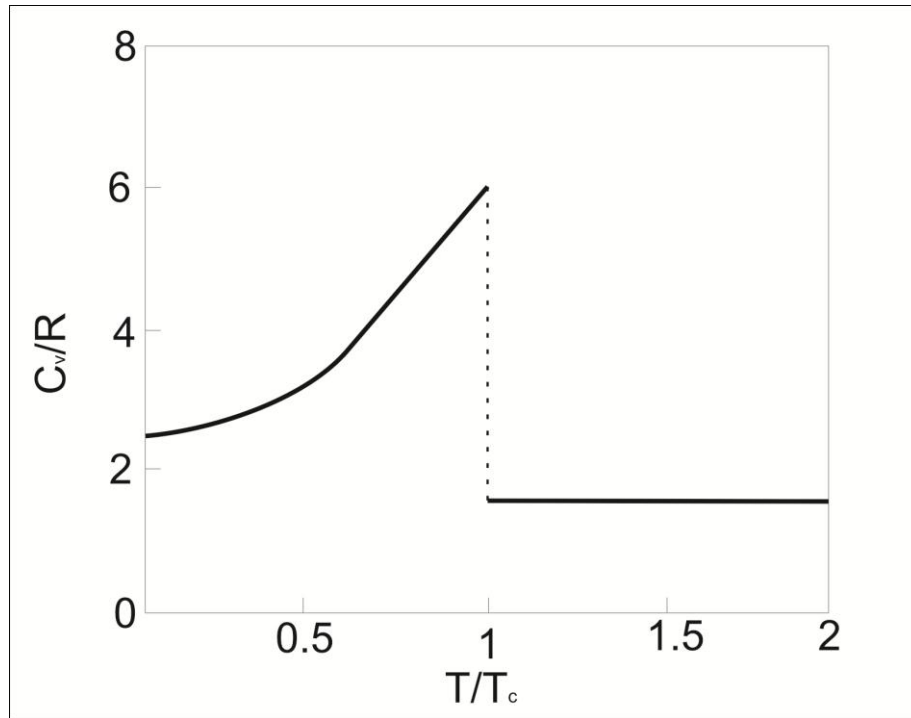


Figura 2.10: Capacidade térmica molar isocórica c_v ao longo da isocórica crítica.

2.2.2 Expoentes críticos

Como observado na seção anterior, o parâmetro de ordem e os coeficientes termodinâmicos relacionados ao sistema possuem comportamento singular, seja tendendo à zero, ao infinito ou a uma descontinuidade no ponto crítico. A forma como essas grandezas físicas se comportam é, no entanto, simples na região de criticalidade, sendo representado na forma de leis de potência em função dos desvios da temperatura e pressão em relação ao ponto crítico. Assim, é razoável que seja definido um conjunto de expoentes, chamados expoentes críticos, que descrevem o comportamento em termos de leis de potência para o parâmetro de ordem e para os coeficientes termodinâmicos relevantes do sistema na vizinhança do ponto crítico [11].

Assim, para as grandezas termodinâmicas relacionadas ao fluido de van der Waals podemos definir as seguintes leis de potência, como algumas das que foram encontradas anteriormente

$$v_G - v_L \sim (T_c - T)^\beta \quad (2.12)$$

$$|p - p_c| \sim |v - v_c|^\delta \quad (2.13)$$

$$\kappa_T \sim |T - T_c|^{-\gamma} \quad (2.14)$$

$$c_v \sim |T - T_c|^{-\alpha} \quad (2.15)$$

Para a teoria de van der Waals temos os valores $\beta = 1/2$, $\delta = 3$, $\gamma = 1$. O expoente α não foi determinado para a teoria de van der Waals, pois encontramos que para esta teoria c_v comporta-se como uma função degrau.

Dado a determinação dos expoentes críticos podemos classificar a forma como se comportam e se correlacionam as grandezas físicas na região de criticalidade e, desse modo, designá-los em classes de universalidade [11]. As classes de universalidade agrupam os fenômenos físicos críticos segundo os expoentes críticos que determinam o comportamento das grandezas envolvidas. Por exemplo, o comportamento das grandezas termodinâmicas de uma substância na região de criticalidade líquido-vapor é semelhante ao comportamento da magnetização de um material ferromagnético na região crítica.

A ideia de universalidade surgiu à partir da teoria de Landau para os fenômenos críticos, segundo a qual haveria um comportamento universal para todos os sistemas físicos. Essa teoria, no entanto, não se mostrou verdadeira, contudo, ainda é possível agrupar sistemas dentro de classes de universalidade distintas. Os expoentes determinados pela teoria de Landau são hoje conhecidos como “expoentes de campo médio” [13].

Os expoentes críticos não são independentes, satisfazendo algumas relações, são elas:

a relação de Rushbrooke

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (2.16)$$

a relação de Griffiths

$$\alpha + \beta(\delta + 1) = 2 \quad (2.17)$$

e a relação de Widom

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad (2.30)$$

Veremos, no próximo capítulo, como a transição de fases de um modelo microscópico simples para Percolação pode ser determinada e como os expoentes críticos obtidos.

3 PERCOLAÇÃO

Percolação se refere à passagem de um fluido através de um meio, normalmente para filtrar o fluido ou extrair algo do meio [14]. Por exemplo, a filtragem para se retirar partículas sólidas da água, a passagem de água quente através de café em pó para preparação do café líquido ou, até mesmo, elétrons atravessando um meio condutor. A teoria de percolação estuda como as propriedades aleatórias estruturais de um meio influenciam na passagem de um fluido, focalizando nas propriedades aleatórias do meio e assumindo o movimento do fluido como determinístico. Por outro lado, a teoria da difusão está focalizada nas propriedades do fluido, tratando o movimento de suas moléculas como aleatório, enquanto as propriedades do meio são determinísticas [8,15].

Em teoria de percolação o meio é representado por uma rede, ou seja, um tipo particular de grafo, cujos vértices são denominados sítios e as arestas denominadas ligações. As redes de interesse em Física são regulares, também denominadas redes de Bravais [16], possuindo a propriedade de serem invariantes por algum tipo de translação. As redes de Bravais são utilizadas na descrição do estado sólido da matéria, que por definição deve possuir uma estrutura cristalina; os sítios da rede representam as posições médias dos núcleos atômicos, enquanto as ligações especificam a geometria da rede. As diferentes formas geométricas são definidas pelo grupo de simetria de translação ao qual a rede é invariante, ou seja, pelo conjunto de vetores linearmente independentes que adicionados a uma posição qualquer da rede leva a uma posição fisicamente equivalente. A rede de percolação é formada à partir do preenchimento aleatório dos sítios ou das ligações; quando são preenchidos os sítios, dizemos que o problema é de percolação de sítios, quando são preenchidas as ligações o problema é de percolação de ligações; pode haver, também, a forma mista, percolação de sítios e ligações. Neste trabalho serão analisados modelos de percolação de sítios [16].

Muitas teorias têm por base simplificações da natureza para que os problemas encontrados tornem-se matematicamente tratáveis como, por exemplo, ao não considerarmos a força de arrasto em alguns modelos de lançamento de projéteis. Assim como as demais teorias físicas, a teoria de percolação introduz simplificações. Os meios naturais são bastante complexos, possuindo características únicas como, por exemplo, a irregularidade do tamanho ou localização dos poros no material. A simplificação na teoria de percolação se dá por meio da padronização dos tamanhos e alinhamento dos possíveis poros em organizações chamadas

de redes. Embora a matéria no estado sólido de fato possua uma estrutura cristalina identificada com uma rede, os materiais porosos são agregados de materiais sólidos, dispostos de forma praticamente aleatória, sem forma bem definida, por isso podem ser chamados amorfos. Porém, quando o tamanho da rede é muito grande, esse alinhamento microscópico se torna menos relevante, sendo esperado maior concordância experimental.

No exemplo tratado neste trabalho é utilizada a rede unidimensional, porém há outros exemplos de rede (figura 3.1), como as redes bidimensionais: quadrada (figura 3.1 a), hexagonal (figura 3.1 b), favo de mel (figura 3.1 c), etc. além das redes tridimensionais, onde cada uma se adequa melhor a cada situação que se apresenta.

É importante notar que a rede favo de mel não é rigorosamente uma rede de Bravais, embora os pontos da rede estejam localizados em posições regulares, não há invariância orientacional, ou seja, indo de um sítio para seu vizinho mais próximo através de uma ligação, é observado que a orientação das ligações mudam, sendo necessária uma rotação de 180° para restaurar as mesmas propriedades.

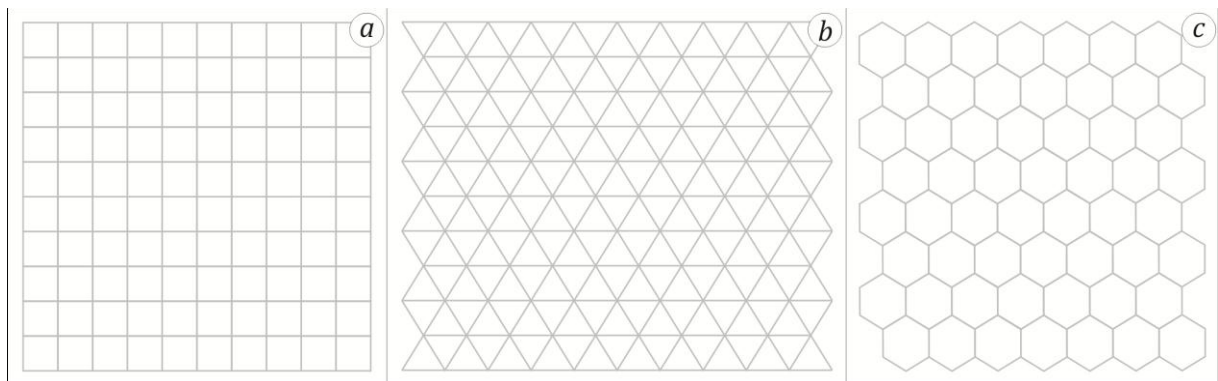


Figura 3.1: Exemplos de rede bidimensionais. a) rede quadrada. b) rede hexagonal. c) rede favo de mel.

Para produzir uma rede de percolação, os seus sítios devem ser preenchidos aleatoriamente com uma probabilidade p , geralmente uniforme. Nesse texto estamos tratando por sítio o interior dos quadrados (figura 3.2 a) para uma exemplificação gráfica mais didática, porém rigorosamente os sítios são os encontros das linhas ou vértices (figura 3.2 b). Podemos mudar o modo como vemos os sítios na rede quadrada, dado a propriedade de autodualidade que a rede quadrada possui, assim, o mesmo não pode ser aplicado a todos os exemplares de rede. Para exemplificar vamos usar o exemplo de uma rede bidimensional quadrada preenchida (figura 3.2), essa rede foi preenchida aleatoriamente, com uma

probabilidade igual a 50%. Na representação tratada aqui estamos considerando os sítios dotados de um ponto como ocupados por um poro ou permissivos, ou seja, sítios que permitem a passagem de um fluido. E os sítios que não possuem um ponto como vazios ou intransponíveis, ou seja, sítios que não permitem a passagem de um fluido.

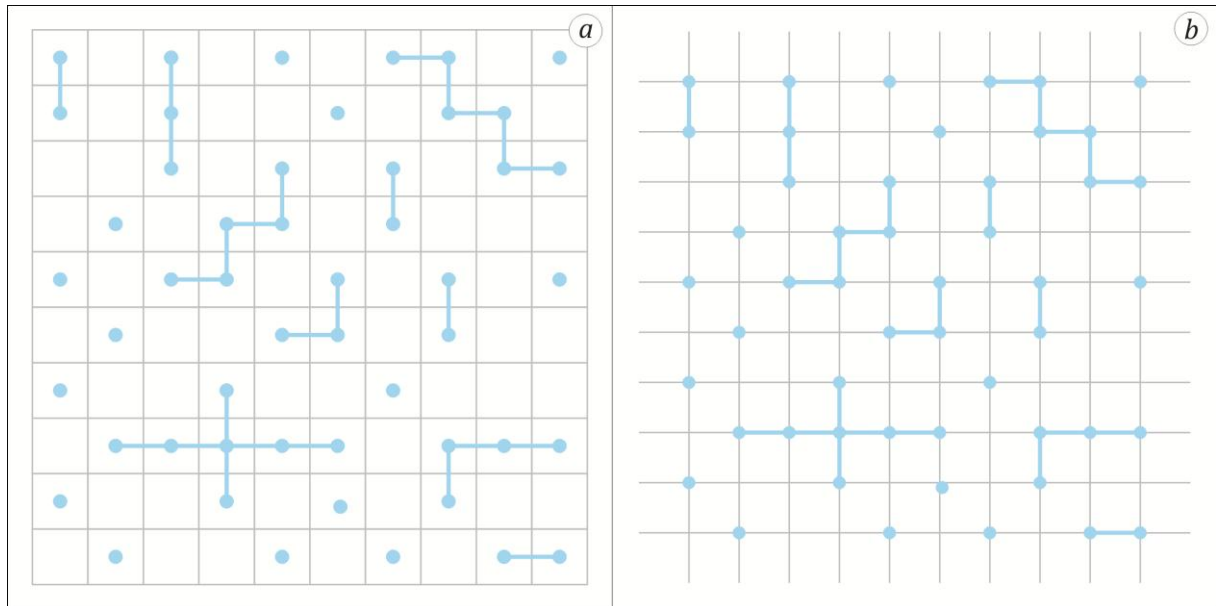


Figura 3.2: Rede 10x10 preenchida aleatoriamente com probabilidade de ocupação $p = 0,5$. A figura também demonstra a autodualidade da rede quadrada que permite: a) Sítios no centro dos quadrados. b) Sítios nos vértices.

Pode-se notar na figura 3.2 a existência de pontos e linhas que os ligam, dizemos que dois pontos ligados por uma linha são vizinhos. Os critérios de como as ligações são feitas entre os pontos variam entre os diversos modelos, no modelo tratado aqui chamamos de vizinhos os sítios preenchidos que se tocam por uma das laterais dos quadrados. Um grupo de pontos interligados por ligações é chamado aglomerado; o tamanho do aglomerado é dado pelo número de pontos interligados. Se um ponto não está conectado a nenhum outro, dizemos que ele forma um aglomerado de tamanho unitário.

Nos modelos aqui tratados utilizaremos apenas o modo de preenchimento aleatório no qual atribuímos aos elementos da rede uma probabilidade de ocupação p uniforme, pertencente ao intervalo $0 < p < 1$, sendo uma probabilidade $q = 1 - p$ do sítio estar vazio [3]. Este é o modo mais simples de preenchimento, porém há outros que levam em consideração a localização do sítio na rede e os sítios vizinhos. Dada uma configuração $\eta = (\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_i, \dots, \eta_N)$ com N sítios, onde η_i assume o valor 1 quando seu respectivo sítio

está ocupado e o valor 0 quando está vazio, temos a ela associada a probabilidade de ocorrência da configuração η

$$\mathcal{P}(\eta) = p^n q^{N-n}, \quad (3.18)$$

onde n é o número de sítios ocupados da configuração η e é definido por

$$n = \eta_1 + \eta_2 + \cdots + \eta_i + \cdots + \eta_N. \quad (3.19)$$

Dada uma configuração η e uma função $f(\eta)$ associada a essa configuração, a média dessa função sobre todas as configurações possíveis é

$$\langle f(\eta) \rangle = \sum_{\eta} f(\eta) \mathcal{P}(\eta), \quad (3.20)$$

Em particular podemos citar o número médio de sítios ocupados, dado por

$$\langle n \rangle = \sum_{\eta} n \mathcal{P}(\eta) = \sum_n n \sum_{\eta_n} \mathcal{P}(\eta) \quad (3.21)$$

onde

$$\sum_{\eta_n} \mathcal{P}(\eta) = \mathcal{P}_n(p) = \frac{N!}{n! (N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (3.22)$$

é a probabilidade de encontramos uma configuração qualquer que contenha n elementos. Assim,

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n \frac{N!}{n! (N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (3.5)$$

$$= p \frac{d}{dp} \left[\sum_{n=0}^N \frac{N!}{n! (N-n)!} p^n q^{N-n} \right] \quad (3.6)$$

$$= p \frac{d}{dp} (p + q)^N = pN(p + q)^{N-1} \quad (3.7)$$

Dado que $p + q = 1$, temos

$$\langle n \rangle = pN. \quad (3.8)$$

3.1 AGLOMERADOS E FUNÇÕES DE ESTADO

Em uma rede podemos ter diversas formações ou grupos de sítios, chamados aglomerados. Dizemos que dois sítios pertencem a um mesmo aglomerado se há entre estes uma ligação através dos sítios do aglomerado, ou seja, dizemos que dois sítios estão em um aglomerado se podemos encontrar um caminho, formado pelas ligações entre os sítios, que possa nos levar de um ao outro [12]. Na figura 3.3 podemos ver de forma destacada os diversos aglomerados da configuração presente na figura 3.2 a.

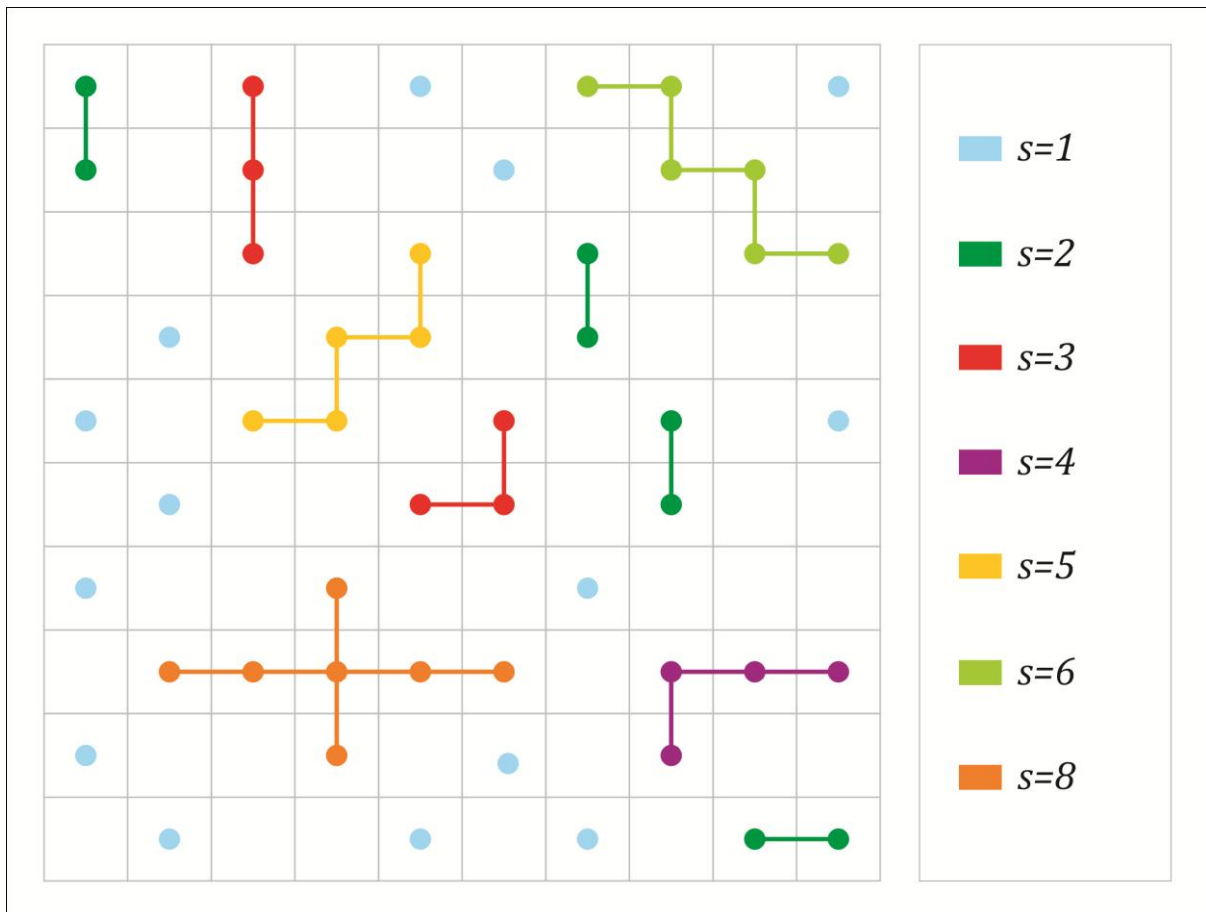


Figura 3.3: Rede 10x10 preenchida com probabilidade de ocupação $p = 0,5$ com destaque em diferentes cores aos aglomerados formados.

Dizemos que um sistema percola quando este possui um aglomerado que toque simultaneamente duas fronteiras opostas do sistema, ou seja, que exista pelo menos um caminho possível para que se possa atravessa-lo. Como exemplo temos que uma rede

quadrada percola quando encontramos pelo menos um aglomerado que ligue a fronteira esquerda com a direita, ou a fronte superior com a inferior. Associamos a primeira ocorrência de um aglomerado percolante a uma probabilidade p_c a qual chamamos “probabilidade crítica” [3,6]. A teoria de percolação e seus modelos se dispõem entre outras coisas a descobrir os possíveis valores de p_c e estudar o comportamento das diversas funções de estado, que serão definidas adiante, nas proximidades da probabilidade crítica.

Dado a definição de aglomerados torna-se importante determinar algumas funções de estado significativas ao modelo, e assim, determinar as médias dessas funções como visto em [12]. Desse modo temos o número total de aglomerados

$$\zeta = \sum_{s=1}^N n_s, \quad (3.10)$$

o número total de sítios ocupados

$$n = \sum_{s=1}^N s n_s, \quad (3.11)$$

a variável ϕ , que estará relacionada ao tamanho médio dos aglomerados,

$$\phi = \sum_{s=1}^N s^2 n_s, \quad (3.12)$$

o número médio total de aglomerados

$$\langle \zeta \rangle = \sum_{s=1}^N \langle n_s \rangle, \quad (3.13)$$

o número médio de sítios ocupados

$$\langle n \rangle = \sum_{s=1}^N s \langle n_s \rangle, \quad (3.14)$$

e a média da variável ϕ

$$\langle \phi \rangle = \sum_{s=1}^N s^2 \langle n_s \rangle. \quad (3.15)$$

Comparando as equações (3.4) e (3.7) temos

$$\sum_{s=1}^N s \langle n_s \rangle = pN. \quad (3.16)$$

Definimos também o número médio de aglomerados de tamanho s por sítio ρ_s

$$\rho_s = \frac{\langle n_s \rangle}{N}. \quad (3.17)$$

A partir das equações (3.12) e (3.13) obtemos

$$\sum_{s=1}^N s \rho_s = p. \quad (3.18)$$

Assim, podemos definir a grandeza $f = \langle \zeta \rangle / N$ por

$$f = \sum_{s=1}^N \frac{\langle n_s \rangle}{N} = \sum_{s=1}^N \rho_s. \quad (3.19)$$

E a grandeza $S = \langle \phi \rangle / N$, que pode ser interpretada como o tamanho médio dos aglomerados, dada por

$$S = \sum_{s=1}^N s^2 \frac{\langle n_s \rangle}{N} = \sum_{s=1}^N s^2 \rho_s. \quad (3.20)$$

3.2 AGLOMERADO INFINITO

Em um sistema físico macroscópico típico podemos ter da ordem de 10^{23} elementos dado que para os sistemas usados em percolação os sítios podem assumir um tamanho comparado as dimensões atômicas, assim, como o número total de sítios N geralmente é muito grande tomamos o limite termodinâmico em que $N \rightarrow \infty$.

Tomando $N \rightarrow \infty$ com $p \geq p_c$ haverá três possibilidades: o sítio pode estar vazio com probabilidade $(1 - p)$, o sítio pode pertencer a um aglomerado de tamanho finito s com probabilidade $s\rho_s$ ou o sítio pode pertencer ao aglomerado de tamanho infinito com probabilidade P [3,12]. Como os sítios tem que estar em algum desses estados, a soma das probabilidades deve ser igual a um. Assim, temos que

$$\sum_{s=1}^{\infty} s\rho_s + (1 - p) + P = 1, \quad (3.21)$$

ou,

$$\sum_{s=1}^{\infty} s\rho_s + P = p. \quad (3.22)$$

A probabilidade P é chamada probabilidade de percolação, sendo a probabilidade de que exista um aglomerado percolante. Esta pode ser obtida através do número médio de sítios pertencentes ao aglomerado de tamanho infinito por sítio. Desse modo, podemos dizer que o sistema possui duas fases, uma fase não percolativa, ou seja, uma fase composta por apenas aglomerados de tamanho finito e uma fase percolativa onde além dos aglomerados de tamanho finito, também encontramos um aglomerado de tamanho infinito. A probabilidade de percolação P pode ser caracterizada como parâmetro de ordem dessa transição de fase percolativa, onde para $p < p_c$ o parâmetro de ordem é nulo e para $p \geq p_c$ o parâmetro de ordem é não-nulo. Observe que em $p = 1$, todos os sítios pertencem ao aglomerado infinito, o único aglomerado existente, logo $P = 1$, por outro lado, quando $p = 0$, não haverá nenhum aglomerado na rede, logo $P = 0$. A existência de um valor crítico $0 < p_c < 1$ é surpreendente tornando o estudo da teoria da percolação no contexto da teoria das transições de fases e fenômenos críticos relevante. A transição em p_c é uma transição de segunda ordem, e apresenta as características de um fenômeno crítico.

A partir da definição do número médio de aglomerados de tamanho s por sítio podemos definir outras grandezas importantes, como o número médio de aglomerados por sítio f [12]

$$f = \sum_{s=1}^{\infty} \rho_s \quad (3.23)$$

e o número médio de sítios pertencentes a aglomerados finitos, por sítio

$$F = \sum_{s=1}^{\infty} s \rho_s. \quad (3.24)$$

Comparando as equações (3.24) e (3.22) podemos obter a equação que define a probabilidade de percolação, dada por

$$F + P = p. \quad (3.25)$$

Assim, dizemos que o sistema está em uma fase percolativa quando temos $F \neq p$, e que o sistema está em uma fase não percolativa se $F = p$.

O tamanho médio dos aglomerados finitos é dado por [12],

$$S = \sum_{s=1}^{\infty} s^2 \rho_s \quad (3.26)$$

É possível definir a função de correlação $C(r)$, que está relacionada com a probabilidade de encontrarmos dois sítios a uma distância r pertencentes a um mesmo aglomerado. Em geral, correlação entre dois sítios é dada por

$$C_{ij} = \langle \eta_i \eta_j \rangle - \langle \eta_i \rangle \langle \eta_j \rangle, \quad (3.27)$$

onde η_i e η_j são as variáveis que representam os estados dos sítios i e j respectivamente. Quando o sistema é translacionalmente invariante, que é o caso tratado aqui, a correlação não depende da direção, mas apenas da distância entre os sítios, assim,

$$C_{ij} = C(r), \quad (3.28)$$

onde $C(r)$ é a função de correlação. É possível definir o comprimento de correlação ξ através de,

$$C(r) \sim \exp(-r/\xi), \quad (3.29)$$

que fornece uma idéia do raio típico dos aglomerados.

3.3 EXPOENTES CRÍTICOS E SOLUÇÃO DO MODELO UNIDIMENSIONAL

As grandezas de interesse na teoria de percolação comportam-se de forma análoga às grandezas termodinâmicas próximas ao ponto crítico, podendo ser descritas através de leis de potências, estando associadas a expoentes críticos. Os expoentes críticos da teoria de percolação são os seguintes [3,12]

$$f \sim |p - p_c|^{2-\alpha}, \quad (3.30)$$

$$P \sim (p - p_c)^\beta, \quad (3.31)$$

$$S \sim |p - p_c|^{-\gamma}, \quad (3.32)$$

$$\xi \sim |p - p_c|^{-\nu}. \quad (3.33)$$



Figura 3.4: Redes unidimensionais de tamanho 10, preenchidas com diferentes probabilidades.

Para o modelo unidimensional temos uma rede formada sobre uma linha, como podemos ver na figura 3.4. Devemos determinar o número médio de aglomerados de tamanho s por sítio ρ_s . Para tal vamos usar o seguinte raciocínio, para que tenhamos um aglomerado de tamanho igual a três devemos ter três sítios ocupados vizinhos e um sítio vazio em cada extremidade. A probabilidade de encontrarmos três vizinhos é p^3 e a probabilidade de encontrarmos os dois sítios pertencentes às bordas é $(1 - p)^2$. Desse modo, temos que a

probabilidade de encontrarmos aglomerados de tamanho três é $\rho_3 = p^3(1-p)^2$. Analogamente podemos dizer que a probabilidade de encontrarmos aglomerados de tamanho s é dada por

$$\rho_s = p^s(1-p)^2 \quad (3.34)$$

Dado ρ_s devemos determinar o número médio de sítios pertencentes a aglomerados finitos, por sítio, dado pela equação (3.20) e determinar a condição para que o sistema percole pela equação (3.21), ou seja, determinar o valor da probabilidade crítica p_c . Substituiremos a equação (3.34) em (3.20)

$$F = (1-p)^2 \sum_{s=1}^{\infty} s p^s \quad (3.35)$$

$$= p(1-p)^2 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{dp^s}{dp} \quad (3.36)$$

$$= p(1-p)^2 \frac{d \sum_{s=1}^{\infty} p^s}{dp} \quad (3.37)$$

$$= p(1-p)^2 \frac{d 1/(1-p)}{dp} \quad (3.38)$$

$$F = p \quad (3.39)$$

Dado a somatória na equação (3.37), que converge apenas para o intervalo $|p| < 1$, temos que o resultado da equação (3.38) também se aplica somente a esse intervalo. Assim comparando as equações (3.25) e (3.39) temos que para $p < 1$, a probabilidade de percolação P será sempre nula, ou seja, o sistema nunca percola. Para $p = 1$ temos $P = 1$ e o sistema percola, essa solução mostra-se completamente plausível, pois a menos que todos os sítios estejam ocupados jamais teremos um aglomerado percolante. Assim, P comporta-se como como descrito na figura 3.5, onde assume o valor zero para $p < 1$ e o valor um para $p = p_c = 1$. Na teoria de percolação o parâmetro de ordem P se comporta como na equação (3.31) de forma análoga ao parâmetro de ordem na termodinâmica $(v_G - v_L)$, porém devido às particularidades do modelo unidimensional P não segue uma lei de potencia.

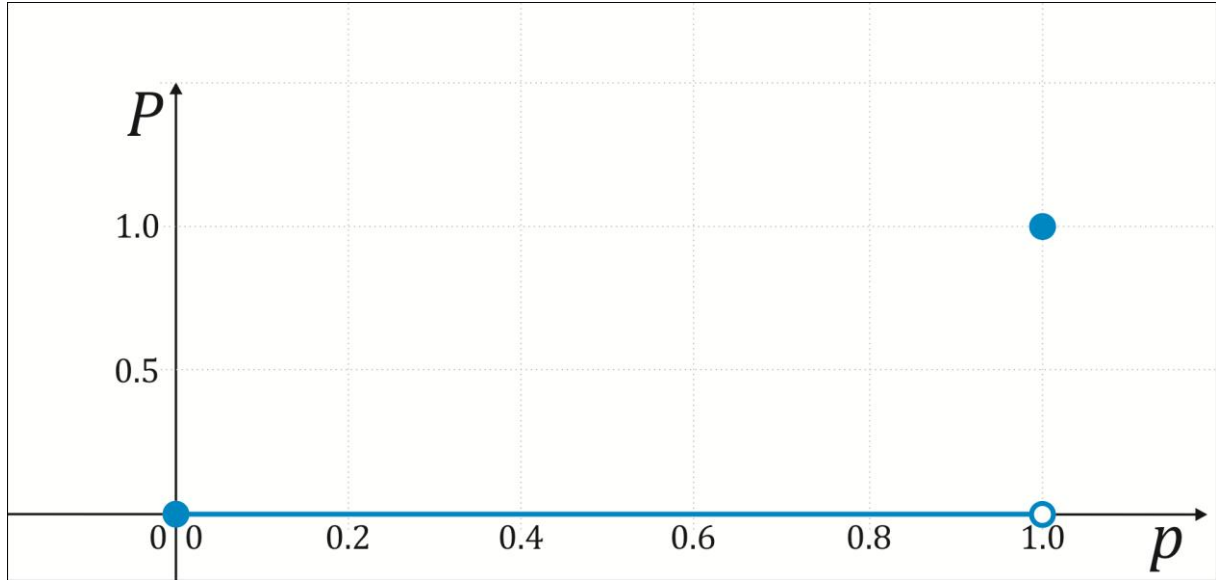


Figura 3.5: Probabilidade de percolação para o modelo unidimensional.

Dada a probabilidade crítica faz-se interessante determinar outras grandezas relacionadas. Desse modo determinaremos o número médio de aglomerados por sítio f , substituindo a equação (3.34) em (3.23)

$$f = (1 - p)^2 \sum_{s=1}^{\infty} p^s \quad (3.40)$$

$$= (1 - p)^2 \frac{1}{(1 - p)} \quad (3.41)$$

$$f = (1 - p) \quad (3.42)$$

O número médio de aglomerados por sítio deve ter o comportamento dado pela equação (3.30), similar ao comportamento da grandeza termodinâmica c_v . Assim, podemos estimar o expoente α . Comparando as expressões (3.42) (figura 3.6) e (3.30), podemos dizer que $\alpha = 1$.

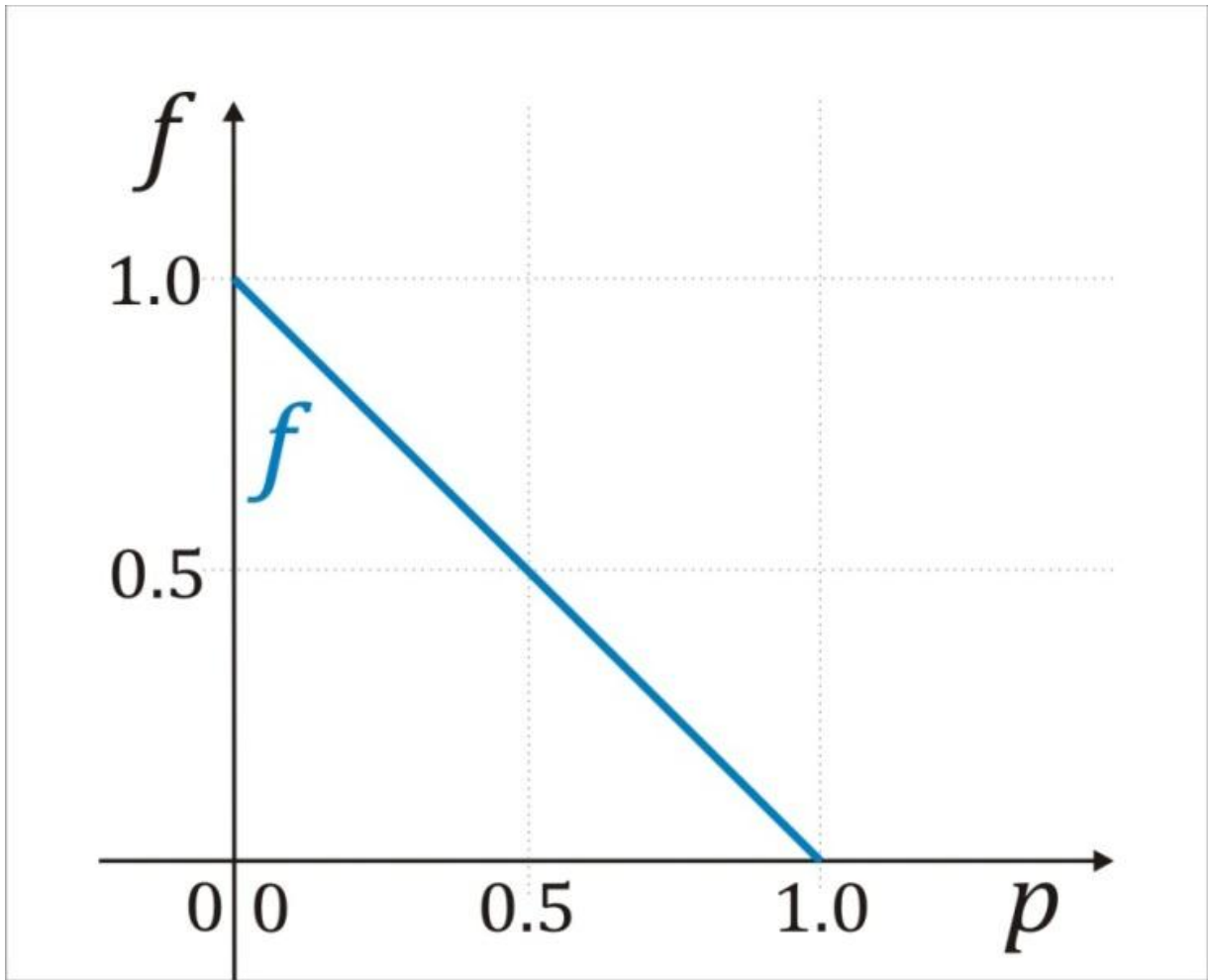


Figura 3.6: Número médio de aglomerados por sítio.

Determinamos também o tamanho médio dos aglomerados finitos S , substituindo a equação (3.34) em (3.26)

$$S = (1 - p)^2 \sum_{s=1}^{\infty} s^2 p^s \quad (3.43)$$

$$S = p(1 - p)^2 \frac{d}{dp} \left[p \frac{d}{dp} \left(\sum_{s=1}^{\infty} p^s \right) \right] \quad (3.44)$$

$$S = p(1 - p)^2 \frac{d}{dp} \left[p \frac{d}{dp} \left(\frac{1}{1 - p} \right) \right] \quad (3.45)$$

$$S = \frac{p(p + 1)}{(1 - p)} \quad (3.46)$$

que apresenta comportamento

$$S \sim (1 - p)^{-1} \quad (3.47)$$

em p próximo a p_c (figura 3.7), diverge como esperado. Comparando as equações (3.47) e (3.32) podemos notar que $\gamma = 1$. Comportando-se de forma similar a grandeza termodinâmica κ_T .

A probabilidade de que dois sítios pertençam ao mesmo aglomerado é dada pela correlação $C(r)$, e para que isso possa acontecer na rede unidimensional, é necessário uma sequência de r sítios ocupados. A probabilidade de que tenhamos r sítios ocupado será p^r , logo

$$C(r) = p^r, \quad (3.48)$$

usando (3.29), obtemos o comprimento de correlação, ξ

$$\xi = -\frac{1}{\ln p}. \quad (3.49)$$

Próximo ao ponto crítico, ou seja, quando $p \rightarrow 1$ podemos expandir esta expressão em séries para obter

$$\xi \approx \frac{1}{(1 - p)} \quad (3.50)$$

que diverge em $p = p_c$. O que é esperado pois uma rede unidimensional percolante deve ter todos os seus sítios correlacionados.

Podemos notar que em p próximo a p_c o tamanho médio dos aglomerados e o comprimento de correlação estão relacionados, para o modelo unidimensional, da seguinte forma

$$s \propto \xi. \quad (3.51)$$

Como dito anteriormente em 2.2.2 diversos fenômenos críticos podem ser agrupados em classes de universalidade. Isto indica que os mesmo detêm comportamento comum, assim como, os expoentes que regem esses comportamentos mostram-se idênticos. A teoria de escala propõe que [11] “sistemas com a mesma dimensionalidade espacial e a mesma

dimensionalidade de seus parâmetros de ordem podem ser ditos de uma mesma ‘classe de universalidade’. E sistemas em uma mesma classe de universalidade detêm os mesmos valores entre seus expoentes críticos.”. Assim, fenômenos que em princípio não possuem semelhanças fenomenológicas podem ser expressados matematicamente de forma similar, ou seja, as soluções obtidas para qualquer sistema dentro de uma classe de universalidade serão os mesmos para quaisquer outros sistemas pertencentes a mesma classe.

A proposta da teoria de escala apoia-se no fato de que na região de criticalidade as grandezas envolvidas encontram-se em um equilíbrio instável devido às grandes flutuações nas grandezas correlacionadas. Assim, as funções resposta como a capacidade térmica e a compressibilidade, no caso líquido-gás, e o número médio de aglomerados por sítio e o tamanho médio dos aglomerados, no caso de percolação em uma dimensão, tendem reagir rapidamente e intensamente a qualquer estímulo externo. Podemos pensar nessas grandezas como um pequeno cubo que se encontra em equilíbrio instável sobre a ponta de uma agulha, em que qualquer perturbação mínima modifica drasticamente seu estado.

Desse modo, os resultados obtidos nesta seção serão também resultados da transição líquido-gás e seus expoentes serão equivalentes. Podemos listar (tabela 3.1) os seguintes expoentes críticos para o modelo de percolação em uma dimensão e quando possível os respectivos expoentes críticos da transição líquido-gás.

Grandeza do modelo unidimensional	Expoente crítico	Grandeza termodinâmica
f	1	c_v
F	(Não existe)	$(v_G - v_L)$
S	1	κ_T
ξ	1	(Apenas no modelo microscópico)

Tabela 3.1: Tabela relacionando as grandezas e expoentes críticos dos modelos de percolação em uma dimensão e das transições líquido-gás.

A grandeza f representa o número de aglomerados por sítio e pode ser interpretada como uma “densidade de aglomerados” que varia conforme a probabilidade de ocupação p . Na transição líquido-gás observa-se a presença de aglomerados de líquido envoltos em gás, fazendo variar a temperatura do sistema o mesmo responderá variando o tamanho desses aglomerados, essa variação está associada a capacidade térmica c_v . A grandeza F , como dito nesta seção, assume o papel de parâmetro de ordem da transição de fases percolativa, assim como, a diferença entre os volumes molares das fases líquida e gasosa $(v_G - v_L)$. O tamanho

médio dos aglomerados finitos S nos dá a resposta de como os aglomerados finito variam de tamanho quando variamos p . Assim como, no modelo líquido-gás a variação do tamanho dos aglomerados de líquido está relacionada com a compressibilidade isotérmica κ_T . Por fim, a grandeza ξ não possui analogia no modelo macroscópico, não sendo necessária para compreensão desse modelo podendo ser omitido seu cálculo. Dessa maneira, a obtenção de expoentes críticos e de seus significados aparecerão de forma natural e didática.

4 CONCLUSÕES

No capítulo anterior as grandezas físicas relevantes para o modelo de percolação em uma dimensão foram calculadas exatamente. Os resultados obtidos foram comparados às grandezas termodinâmicas usualmente tratadas na teoria de transição de fases de segunda ordem. Como visto na seção 3.3 esses resultados detêm grande semelhança em sua forma funcional às grandezas termodinâmicas, descrevendo leis de potência como descrito na subseção 2.2.2.

Observado o modo direto como as grandezas são obtidas naturalmente no modelo unidimensional, nota-se que este modelo pode ser usado para se exemplificar uma transição de fases de segunda ordem em uma disciplina de termodinâmica em um curso de graduação. O conhecimento matemático necessário para solução deste modelo é simples, tendo sido apresentado nos anos iniciais da formação superior nas disciplinas de cálculo, sendo necessário apenas uma pequena introdução aos conceitos fundamentais de probabilidades. Isso aponta a possibilidade de aplicação do modelo de percolação como possível exemplo a ser utilizado para o ensino desses conteúdos. Além da aplicação apresentada aqui, a utilização desse modelo possibilitará a introdução da teoria de percolação e de suas aplicações nos diversos campos da ciência.

Além do modelo unidimensional, é possível obter a solução exata numa rede denominada rede de Bethe, além de soluções numéricas em duas e três dimensões. Assim, o modelo em duas dimensões pode ser introduzido numa disciplina de métodos computacionais, onde a probabilidade crítica e os expoentes podem ser obtidos numericamente.

REFERÊNCIAS

- [1] MOREIRA, M. A. **Aprendizagem significativa: a teoria e textos complementares**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2011.
- [2] OLIVEIRA, M. J. **Termodinâmica**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2013.
- [3] STAUFFER, D.; AHARONY, A. **Introduction to Percolation Theory**. London: Taylor & Francis, 2003.
- [4] LANDO, D. Y.; TEIF, V. B. Long-Range Interactions between Ligands Bound to a DNA Molecule Give Rise to Adsorption with the Character of Phase Transition of the First Kind. **Journal of Biomolecular Structure and Dynamics**. London, vol. 17, p. 903-911, maio 2012.
- [5] ZOLNERKEVIC, I. Física de alto risco. **Unespciência**. São Paulo, vol. 8, p. 18-24, maio 2010.
- [6] ANDRADE NETO, S. G. **Estimativa de expoentes críticos em percolação**. Natal: UFRN, 2010.
- [7] BRAGA, G. A.; OLIVEIRA, M. M.; SANCHIS, R.; SCHIEBER, T. A. **Percolação para principiantes**. In: Bienal da SBM, 2002, Belo Horizonte. Notas de minicurso, 2002.
- [8] BROADBENT, S. R.; HAMMERSLEY, J. M. Percolation Processes I. Crystals and Mazes. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 53, p. 629-641, 1957.
- [9] PEREIRA, M. G. **Aplicações da teoria da percolação à modelagem e simulação de reservatórios de petróleo**. Natal: UFRN, 2006.
- [10] APOLINÁRIO, D. D.; FRANCO, E. M. C.; MELO, J. D. **Aplicações da teoria da percolação na modelagem do crescimento de cargas em sistemas de distribuição de energia elétrica**. In: XIX Congresso Brasileiro de Automática, CBA, 2012, Campina Grande. Anais XIX Congresso Brasileiro de Automática, CBA.
- [11] CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an introduction to thermostatistics**. Ed. 2. Editora John Wiley e Sons, 1985.
- [12] TOMÉ, T.; Oliveira, M. J. **Dinâmica estocástica e irreversibilidade**. São Paulo: Edusp, 2001.
- [13] Stanley, H. E. **Introduction to phase transitions and critical phenomena**. Oxford University Press, 1987.
- [14] FERREIRA, A. B. H.; **Dicionário Aurélio da Língua Portuguesa**. Editora Positivo. 5a. Edição

- [15] WIERMAN, J. C. Percolation Theory. **The Annals of Probability**, Vol. 10, nº 3, p. 509-524, ago 1982.
- [16] KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. ed. 8. Rio de Janeiro: LTC, 2006.