

## INTRODUÇÃO À TRANSIÇÃO DE FASE

IVAN FREDERICO LUPIANO DIAS\*

## RESUMO

*A problemática das transições de fase em sistemas magnéticos é apresentada em um contexto de comparação com transições em outros sistemas. Discute-se os principais aspectos que nortearam a generalização do conceito de transições de fase até o surgimento da Teoria de Landau. Este artigo tem finalidades didáticas.*

## 1 – INTRODUÇÃO

Podemos caracterizar como transição de fase um fenômeno em que uma pequena variação dos parâmetros termodinâmicos implica em variação apreciável do sistema.

Exemplo: transformação sólido  $\leftrightarrow$  líquido (água). No estado sólido (gelo): as moléculas vibram em torno de uma posição fixa formando uma rede com pontos de ocupação bem definidos. As moléculas não têm liberdade para viajar dentro do material.

No estado líquido: as moléculas adquirem uma ampla liberdade de movimento, podendo viajar por todo o recipiente que as contém. Esta é uma variação apreciável do sistema, visto o contraste que há das propriedades nos diferentes estados considerados. A passagem de um estado para o outro dá-se entretanto a uma temperatura bem definida 273°K (0°C). No caso, a temperatura é o parâmetro termodinâmico e uma pequena variação desse parâmetro implica em uma grande variação das propriedades do sistema.

Podemos “enxergar” uma transição de fase através de quantidades físicas como o calor específico, a susceptibilidade etc... Estas quantidades apresentam um comportamento singular em regiões próximas à transição permitindo-nos detectá-las e estudá-las qualitativamente.

## 2 – PROBLEMÁTICA INICIAL

As mudanças de fase em substâncias simples; sólido  $\leftrightarrow$  líquido  $\leftrightarrow$  gás

$\leftrightarrow$  sólido, são facilmente observáveis em nosso cotidiano e os exemplos mais típicos do que hoje interpretamos dentro do quadro mais geral das transições de fase. Essas transformações têm como principal característica a descontinuidade de grandezas termodinâmicas, como a entropia e o calor específico. [uma transição sólido  $\leftrightarrow$  líquido, por exemplo, faz-se acompanhar de um aumento de entropia (grau de desordem) e a substância absorve uma certa quantidade de calor (calor latente) na transformação. (ocorre neste caso uma descontinuidade no calor específico)].

Durante algum tempo, a caracterização como mudança de fase, somente para aquelas transformações que envolvessem descontinuidades dificultou que se pudesse estender este conceito a fenômenos como a mudança de comportamento ferromagnético a paramagnético em sistemas magnéticos, a mudança da estrutura cristalina em ligas metálicas, etc. A transformação do Hélio líquido em suprafluido, a baixas temperaturas, apesar de envolver descontinuidade no calor específico também não era entendida como mudança de fase uma vez que ocorria sem a presença de calor latente (que era outra característica entendida como necessária para se evidenciar a transformação como mudança de fase).

Neste trabalho apresentamos uma visão do desenvolvimento ocorrido desde o início do século na área de transições de fase com ênfase especial nos sistemas magnéticos.

## 3 – SISTEMAS MAGNÉTICOS

Um estudo mais sistemático de materiais magnéticos começa com o trabalho de P. CURIE<sup>(2)</sup> em 1895 intitulado: “Propriedades Magnéticas dos Corpos a Diversas Temperaturas”. Dividindo os corpos, segundo as suas propriedades, em diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos, a questão que se levantava então era sobre a natureza dos fenômenos que levavam a tal classificação — Faraday já tinha mostrado que, a altas temperaturas, o ferro perdia suas propriedades ferromagnéticas, tornando-se paramagnético. Pesquisando uma série de substâncias P. Curie obtém que a susceptibilidade dos corpos diamagnéticos é independente da temperatura contrariamente aos corpos paramagnéticos que apresentam susceptibilidade inversamente proporcional a ela. Ele conclui que estes resultados favorecem as teorias que atribuem causas de natureza diferente ao magnetismo e ao diamagnetismo e que, ao contrário, as propriedades dos corpos ferromagnéticos e as dos corpos paramagnéticos estão intimamente ligadas. Esta transformação ferro-para, foi o primeiro exemplo de um novo tipo de transição de fase que entretanto não foi interpretado como tal.

Um material ferromagnético apresenta magnetização (M) espontânea (orientação dos momentos magnéticos em uma direção arbitrária sem presença de campo) que decresce à medida que aumentamos a temperatura. A uma certa temperatura T<sub>c</sub> (chamada temperatura de Curie) ocorre a transformação

\* Professor do Departamento de Física — UEL.

em paramagnético (ou seja os momentos magnéticos orientam-se de forma aleatória, implicando em magnetização nula) Ver fig. (1).

A transformação ferro-para não ocorre como a transformação sólido → líquido. Esta se processa de forma que a passagem da ordem (sólido) para a desordem (líquido) se dê descontínuamente (a transformação ocorre a uma temperatura bem definida) a outra se processa de forma contínua isto é, a passagem da ordem total à desordem não ocorre abruptamente.

3.1 – Teoria de Langevin

Uma das primeiras teorias a focalizar o fenômeno do paramagnetismo foi elaborada por LANGEVIN<sup>(5,6)</sup> em 1905. O paramagnetismo é uma propriedade associada a substâncias que possuem momentos permanentes, embora isto só possa ser evidenciado em presença de um campo magnético, o campo faz com que os momentos alinhem-se paralelamente a ele, contrapondo-se ao efeito da agitação térmica.

Langevin tratou um meio contendo N átomos por unidade de volume possuindo cada átomo um momento magnético  $\vec{\mu}$ , em presença de um campo  $\vec{H}$  e considerados independentes entre si. Ver fig. (2).

A energia de interação entre o momento magnético  $\vec{\mu}$  e o campo  $\vec{H}$  é dada por:

$$U = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta \quad (1)$$

e a magnetização por  $M = N\mu \langle \cos \theta \rangle$

$$= N\mu L(x). \quad (2)$$

onde  $x = \frac{\mu H}{K_B T}$  e L(x) é a chamada função de Langevin:

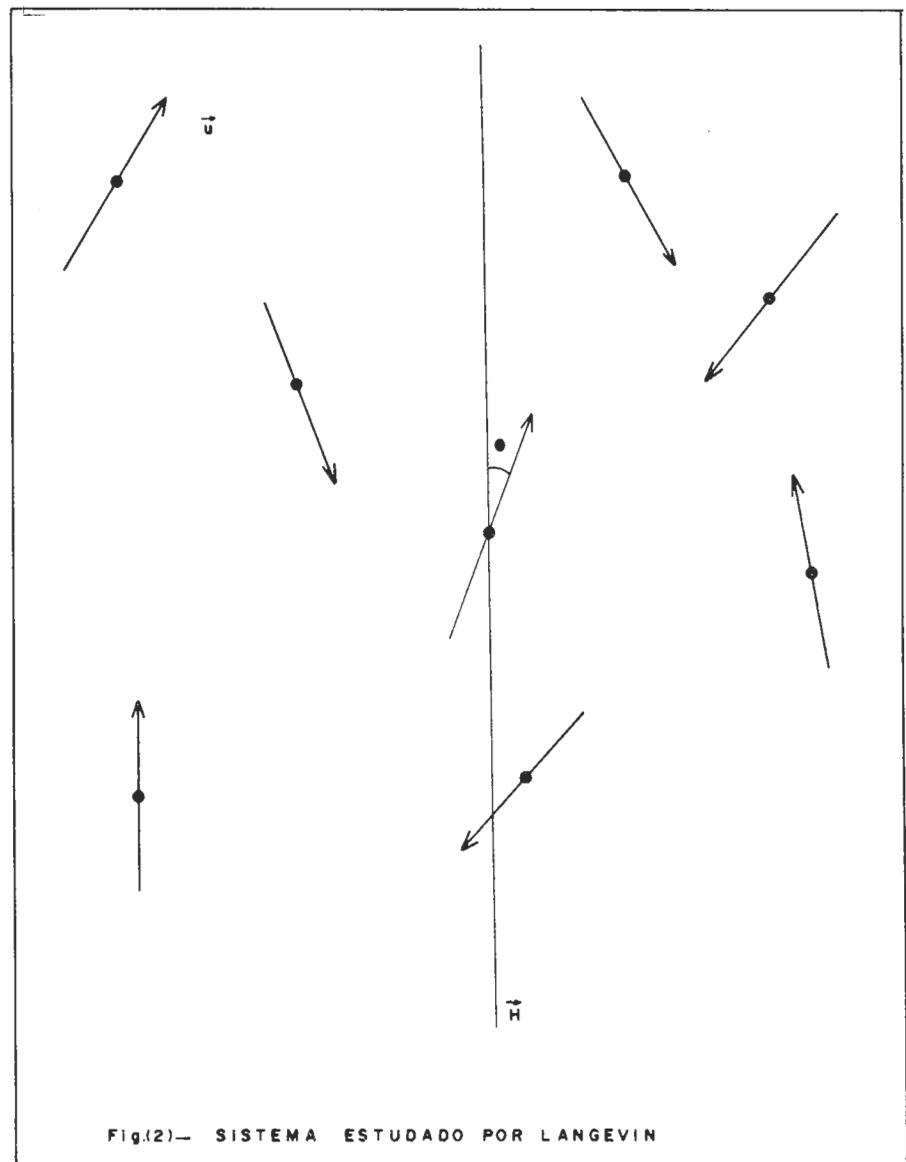
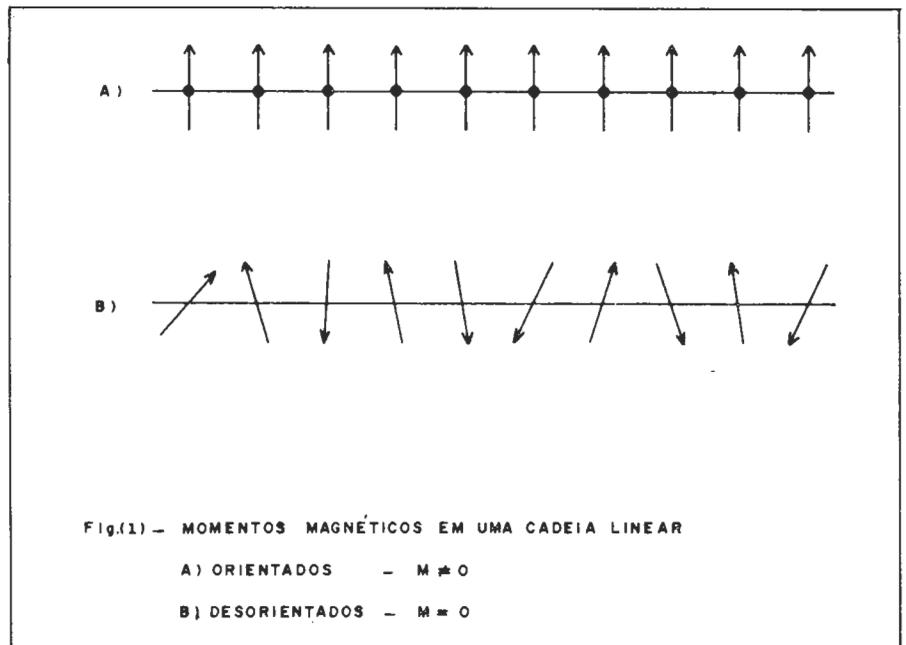
$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$$

Para pequenos valores do campo (ou grandes valores da temperatura) ( $\mu H \ll K_B T$ ) temos  $L(x) \sim \frac{x}{3}$  e daí:

$$M \approx \frac{N\mu^2}{3K_B T} H = \frac{C}{T} H$$

onde  $C \equiv \frac{N\mu^2}{3K_B}$  é a constante de Curie. A susceptibilidade é dada pela expressão:

$$\chi_p \equiv \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} \Big|_T = \frac{N\mu^2}{3K_B T} = \frac{C}{T}$$



Este resultado é conhecido como Lei de Curie.

Langevin conseguiu assim, a partir de um modelo teórico, reproduzir os resultados obtidos por P. Curie experimentalmente: a dependência da susceptibilidade com a temperatura dada por:

$$\chi_p \propto \frac{1}{T}$$

A teoria do paramagnetismo de Langevin foi a primeira a dar um tratamento microscópico a um fenômeno de orientação e a ligar uma grandeza microscópica (o momento magnético de cada átomo:  $\mu$ ) a uma grandeza macroscópica (a magnetização:  $M$ ). Da equação (2) podemos ter uma idéia do papel do campo e da temperatura como pode ser visto na Fig. (3).

A temperatura age como um fator de desordem contrapondo-se ao ordenamento dos momentos magnéticos forçados pelo campo. No limite  $T \rightarrow 0$  (ou  $H \rightarrow \infty$ ), o modelo de Langevin nos dá ordem total, isto é,  $m=1$ , e todos os momentos magnéticos ficam completamente alinhados.

Para os materiais paramagnéticos (ou na "fase" paramagnética) desprezaram-se as interações entre os momentos magnéticos e isto é por demais simplificador. Para os corpos ferromagnéticos deve-se levar em conta estas interações, o que torna mais complexo o seu estudo.

### 3.2 - Teoria do Campo Molecular

Em 1906 WEISS<sup>(8)</sup> consegue levar em conta as interações entre os momentos de forma bastante perspicaz: dado um momento magnético particular sobre ele atuam dois campos - o campo externo  $H$  no qual o material acha-se inserido e o campo interno  $H_m$ , produzido por todos os outros momentos. Este campo interno Weiss batiza de campo molecular e, supondo-o proporcional à magnetização do material, consegue calcular (em função de um parâmetro fenomenológico  $\lambda$ ) a temperatura de Curie e a susceptibilidade paramagnética. Considera-se então:

$$\vec{H}_m = \lambda \vec{M}$$

onde  $\lambda$  é constante, independente da temperatura.

Considerando-se a "fase" paramagnética: um campo aplicado  $H$  causará uma magnetização finita e esta, por seu lado, causará um campo de interação  $H_m$ . Se  $\chi_p$  é a susceptibilidade paramagnética tem-se

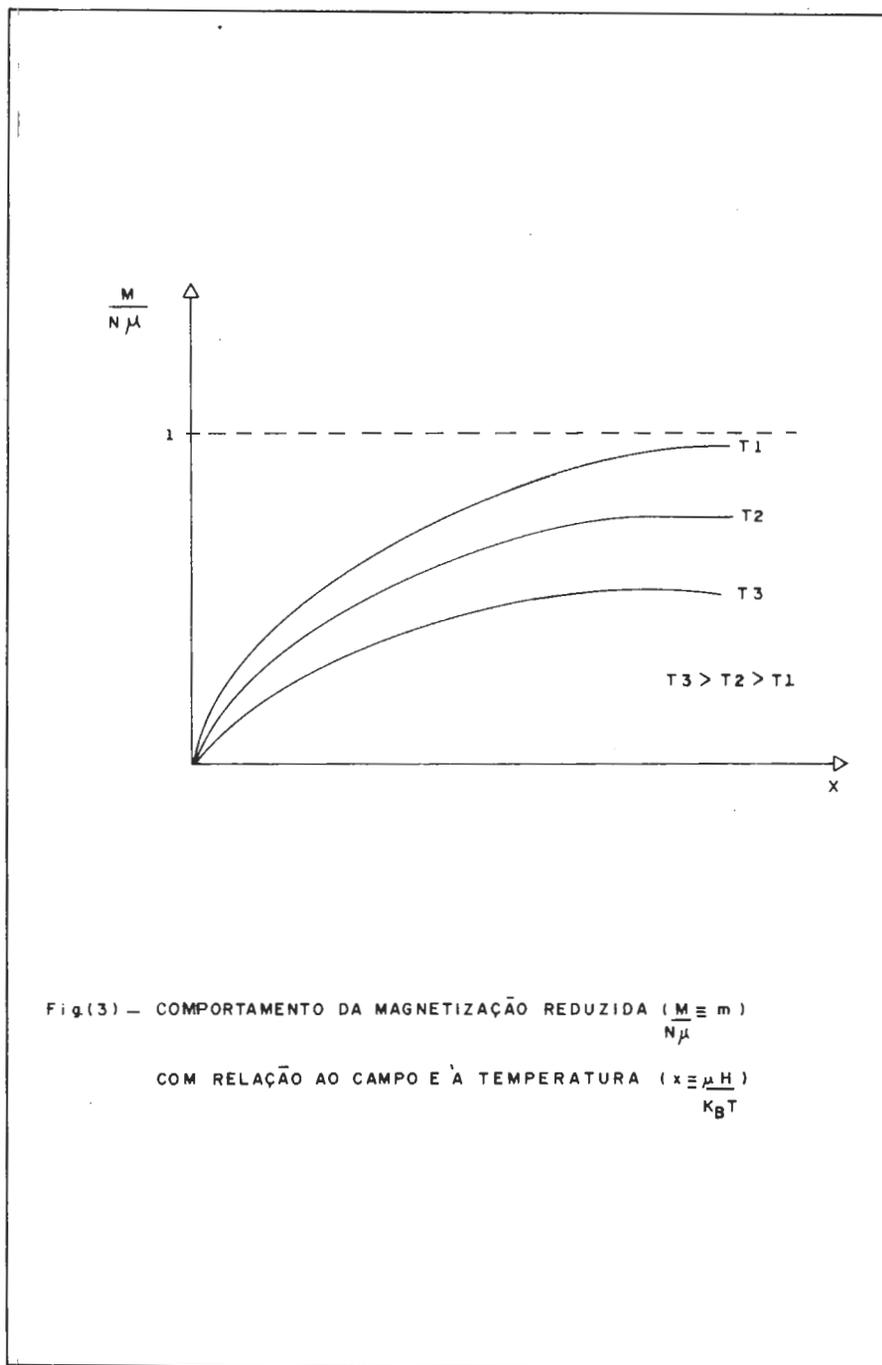


Fig.(3) - COMPORTAMENTO DA MAGNETIZAÇÃO REDUZIDA ( $\frac{M}{N\mu} \equiv m$ ) COM RELAÇÃO AO CAMPO E À TEMPERATURA ( $x \equiv \frac{\mu H}{k_B T}$ )

$$M = \chi_p (H + H_m)$$

A Lei de Curie é dada por:  $\chi_p = \frac{C}{T}$  e assim:

$$M = \frac{C}{T} (H + \lambda M)$$

$$\Rightarrow M = \frac{C}{T - T_C} H$$

Na "fase" paramagnética podemos fazer  $\lambda = \frac{M}{H}$  e para a vizinhança de  $H = 0$  e  $T = T_C$  tem-se:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \tag{3}$$

onde  $T_C \equiv \lambda C$ .  $T_C$  separa a "fase" paramagnética desordenada da "fase" ferromagnética ordenada (a equação (3) exprime a Lei de Curie - Weiss).

Ressalta-se que o desenvolvimento realizado até aqui é válido somente para  $T > T_C$ . Para  $T < T_C$  a discussão é mais complexa e a teoria de Weiss prediz a magnetização ( $m$ ) anulando-se como  $(T_C - T)^{1/2}$  e a descontinuidade do calor específico ( $C_m$ ) exatamente a  $T = T_C$ . O comportamento de  $\chi$ ,  $m$  e  $C_m$  pode ser visto nas Figuras 4, 5 e 6 respectivamente.

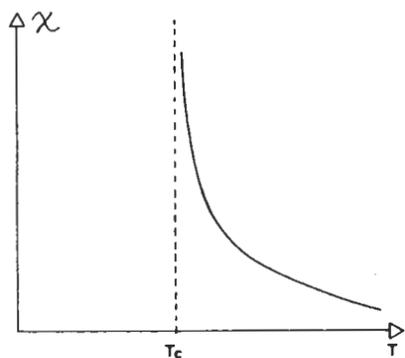


Fig. (4) - COMPORTAMENTO DA SUSCEPTIBILIDADE COM A TEMPERATURA SEGUNDO A TEORIA DO CAMPO MOLECULAR.

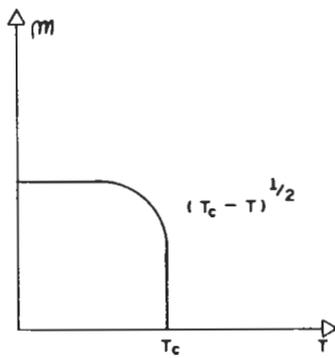


Fig. (5) - COMPORTAMENTO PREVISTO PELA TEORIA DO CAMPO MOLECULAR PARA MAGNETIZAÇÃO.

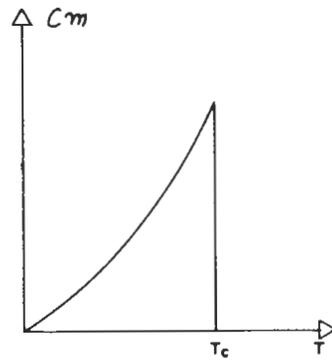


Fig. (6) - COMPORTAMENTO DO CALOR ESPECÍFICO COM A TEMPERATURA.

4 - TRANSFORMAÇÃO ESTRUTURAL

O exemplo de mudança da estrutura cristalina pode ser considerado na liga binária equiatômica do latão β (CuZn). A altas temperatura os átomos de cobre e de zinco repartem-se aleatoriamente sobre os sítios de uma rede cúbica centrada. A baixas temperaturas os átomos de cobre tendem a ocupar de preferência os sítios de uma sub-rede cúbica simples e os átomos de zinco ocupam a outra sub-rede. Ver fig. (7).

A passagem da ordem total à desordem é contínua em oposição às transições de fase ordinárias em que a transformação é completa a uma temperatura definida.

5 - DISCUSSÃO

Fenômenos de natureza tão diferentes como as transformações sólido ↔ líquido (H<sub>2</sub>O), ferro ↔ para (Fe), fluido ↔ suprafluido (He), estrutura cúbica simples ↔ estrutura cúbica centrada (Cu Zn), etc. podem ser discutidos

dentro do contexto mais geral das transições de fase.

Esta generalização entretanto apresenta algumas dificuldades devido a certas peculiaridades que surgem nas transformações e que não são comuns a todas elas; assim há transformações que ocorrem de forma contínua e há as que ocorrem de forma descontínua; algumas apresentam calor latente, outras não, umas apresentam descontinuidade no calor específico outras na entropia.

Algumas tentativas no sentido de ge-

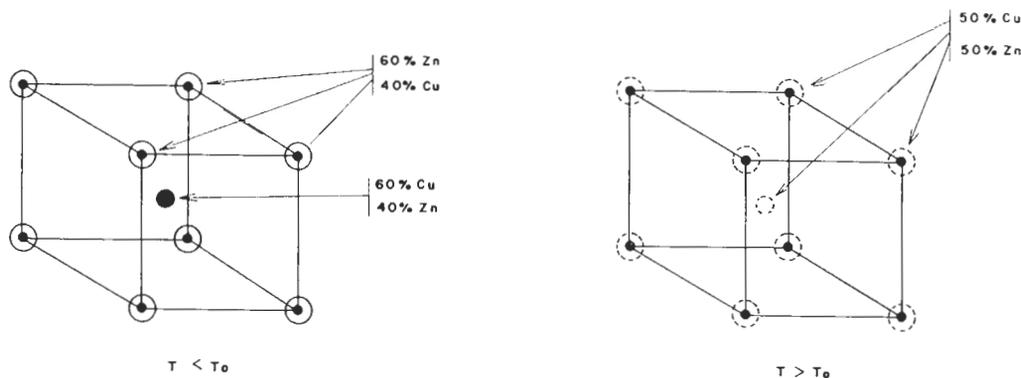


Fig. (7) - TRANSFORMAÇÃO ESTRUTURAL DO LATÃO β. T<sub>0</sub> É A TEMPERATURA A QUAL OCORRE A TRANSFORMAÇÃO.

neralizar o conceito de mudança de fase foram feitas e levaram a um progresso substancial, mas foi com a noção de parâmetro de ordem, introduzida em 1937 por LANDAU<sup>(4)</sup> que ocorreu um avanço realmente significativo no estudo das transições. Landau associava

à passagem de uma fase a outra uma mudança nas propriedades de simetria e a esta mudança vinculou a noção de parâmetro de ordem. Esta grandeza física de caráter extensiva é nula na fase simétrica e não nula na fase menos si-

métrica.

A teoria de Landau é um tema de certa complexidade e que exige uma discussão relativamente longa. Voltaremos a discutí-la, oportunamente, em outro artigo.

#### ABSTRACT

*It is established here a comparison between phase transitions in magnetic systems and transition in other systems. It is discussed the main aspects wich led to the generalization of the concept of phase transitions until the appearance of the Landau theory. This article has didatic purposes.*

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- |   |  |  |
|---|--|--|
| 1 – BOCCARA, N. <i>Symétries brisées</i> . Paris, Hermann, 1976. p. 1-7.                                  | 4 – LANDAU ZH, P. <i>Ekisp Teor.</i> , 7: 627, (1937). | 7 – REIF, F. <i>Fundamentals of Statistical and Thermal Physics</i> . Tokyo, McGraw-Hill, 1965. p. 301-12, 428-37. |
| 2 – CURIE, P. <i>Ann. Chim. Phys.</i> , 5: 289, (1895).   | 5 – LANGEVIN, P. <i>J. Phys.</i> , 4: 678, (1905).     | 8 – WEISS, P. <i>Comptes Rendus</i> , 143: 1136, 1906.   |
| 3 – KITTEL, C. <i>Introduction to solid State Physics</i> . 4.ed. New York, John Wiley, 1971. cap. 15-16. | 6 – _____. <i>Ann. Chim. Phys.</i> , 5: 70, (1905).    |  |