

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI  
DEPARTAMENTO DE ESTATÍSTICA, FÍSICA E MATEMÁTICA

Wallace Luís da Silva

TRANSIÇÕES DE FASE DESCONTÍNUAS  
EM MODELOS DE REAÇÕES QUÍMICAS

Ouro Branco - MG  
Fevereiro de 2020

Wallace Luís da Silva

TRANSIÇÕES DE FASE DESCONTÍNUAS  
EM MODELOS DE REAÇÕES QUÍMICAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de São João del-Rei, em associação ampla com a Universidade Federal de Alfenas, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências, na área de Física.

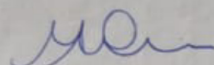
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada  
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Martins de Oliveira

Ouro Branco– MG  
Departamento de Estatística, Física e Matemática- UFSJ  
Fevereiro de 2020

## DECLARAÇÃO

Declaro, para os devidos fins que o aluno **Wallace Luís da Silva** participou do Exame de Dissertação de Mestrado, intitulado **"TRANSIÇÕES EM FASES DESCONTÍNUAS EM MODELOS DE REAÇÃO QUÍMICA"**, sendo avaliado e aprovado pela Banca Examinadora composta pelos professores: Prof. Dr. Marcelo Martins de Oliveira - UFSJ (orientador), Dra. Alessandra Friedrich Lütz - UFMG (membro titular externo) e Prof. Dr. Denis Gouvêa Ladeira - UFSJ (membro titular interno), no dia 12 de março de 2020, às 15h, na Universidade Federal de São João del-Rei, Campus Alto Paraopeba.

São João del-Rei, 12 de março de 2020.



---

Prof. Dr. Marcelo Martins de Oliveira  
Coordenador Adjunto do Programa de  
Pós-Graduação em Física

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)  
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Slt Silva, Wallace Luís da Silva.  
Transições de fase descontínuas em modelos de  
reações químicas / Wallace Luís da Silva Silva ;  
orientador Marcelo Moreira de Oliveira Moreira de  
Oliveira. -- Ouro Branco, 2020.  
50 p.

Dissertação (Mestrado - Física) -- Universidade  
Federal de São João del-Rei, 2020.

1. Introdução (organização do trabalho). 2.  
Transições de fase descontínua no equilíbrio. 3.  
Transições de fase em modelos de reações químicas. 4.  
Modelos com estrutura espacial. 5. Conclusões. I.  
Moreira de Oliveira, Marcelo Moreira de Oliveira,  
orient. II. Título.

*"A energia disponível é o principal objetivo em jogo na luta pela existência e evolução do mundo." Ludwing Boltzman*

**A Deus, familiares, mestres e companheiros de mestrado.**

# Agradecimentos

Agradeço em especial à Deus por sua grandiosidade e benevolência tornando-se esta conquista uma realidade.

Ao orientador prof. Dr. Marcelo Martins de Oliveira que sempre acreditou em mim, agradeço-lhe por sua orientação exemplar pautada por um elevado e rigoroso nível científico, na qual me ajudou a enriquecer com grande dedicação, passo a passo, todas as etapas adjacentes ao trabalho realizado.

Agradeço a meus pais Adão e Ione, que tanto me incentivaram, pela educação e valores a mim ensinado, às minhas irmãs, presente do céu, Patrícia e Alcione por me encorajarem e participarem de todos os momentos de ansiedade, dificuldades e alegrias. Dedico também aos meus sobrinhos: Samara, meu anjo eternamente (in memoriam), Gabriel, meu futuro cientista, ao Lucas, meu grande pensador e ao meu novo anjo presenteado por Deus, Aysha, não esquecendo de você, minha linda namorada Indalina, de meus cunhados, avós e as tias Ana Maria, Elizabeth e em especial a minha tia e eterna amiga tia Vera Lúcia (in memoriam), aos queridos tios Ismael e Rosângela grandes companheiros em momentos de alegria e tristeza, demais tios e aos primos em especial minha linda prima Suzane e a meu afilhado Rhuan.

Quero agradecer a todos os companheiros de mestrado, na qual Deus colocou em minha vida: Marlon, Thiago, Crislayne, Adriano, Felipe e em especial ao Túlio, me ajudando a sanar as dificuldades que tive com o Latex e ao seu companheirismo, agradeço a Deus por todos vocês, pelas atividades compartilhadas, os momentos de convivência e experiências vividas.

Agradeço cordialmente à toda comissão do PPGF, em especial aos professores que me abrilhantaram com seus conhecimentos científicos, vivências e ensinamentos partilhados, aos professores Drs. : Marcelo, Adécio, Bárbara, Maurício, Humberto e a todos aos demais, como a secretária e aos funcionários da biblioteca, que tão cordialmente me atenderam.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Organização do trabalho . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Transições de Fase descontínuas no equilíbrio</b>	<b>6</b>
2.1	Processos em equilíbrio termodinâmico . . . . .	6
2.2	Transições de fase contínua e descontínua no equilíbrio . . . . .	7
2.2.1	O Modelo fenomenológico de Van der Waals . . . . .	8
2.2.2	Isoterma crítica e construção de Maxwell . . . . .	9
2.2.3	Cálculo dos parâmetro críticos do modelo de Van der Waals . . . . .	14
2.2.4	Descontinuidade da entropia: calor latente . . . . .	16
2.2.5	Estados metaestáveis nas transições de fase . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Transições de fase em modelos de reações químicas</b>	<b>21</b>
3.1	Sistemas fora do equilíbrio . . . . .	21
3.2	O 1º Modelo de Schlögl . . . . .	22
3.3	Uma transição de fase de primeira ordem: o 2º Modelo de Schlög) . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Modelos com estrutura espacial</b>	<b>30</b>
4.1	Catálise heterogênea . . . . .	30
4.2	Modelo ZGB . . . . .	34
4.3	Teoria Cinética de Campo Médio . . . . .	38
4.3.1	Aproximação de sítios . . . . .	39
4.3.2	A equação de movimento . . . . .	44
4.3.3	Aproximações de ordem superior . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>48</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>50</b>



# Lista de Figuras

1.1	Gráfico do módulo da magnetização $M$ (parâmetro de ordem) em função da temperatura $T$ (parâmetro de controle) de um ferromagneto com campo externo nulo. . . . .	2
1.2	Gráficos do entropia molar $s$ e do volume $v$ (parâmetros de ordem) em função da temperatura $T$ (parâmetro de controle) nas transições de fase descontínuas da água. . . . .	3
2.1	Gráfico da pressão $P$ em função do volume molar $v$ para diversos valores de temperatura. Figura retirada de [3] . . . . .	10
2.2	(a) Gráfico da pressão $P$ em função do volume molar $v$ para uma isoterma fixa. (b) Gráfico de $v(P) \times P$ . Figura retirada de [3] . . . . .	11
2.3	Gráfico do potencial químico ou da energia livre de Gibbs em relação a pressão $p$ . Figura retirada de [3] . . . . .	12
2.4	Gráfico da isoterma física, mostrando a construção de Maxwell. Figura retirada de [3]. . . . .	13
2.5	Estados meta-estáveis. Figura retirada de [3] . . . . .	19
3.1	Concentração $x$ das espécies químicas $X$ em função de $\alpha = k_2b$ , para $\gamma = 0$ , e para dois valores de $\gamma > 0$ .Figura retirada de [7].	25
3.2	Diagrama de estados estacionários para quatro valores de $\alpha$ . Figura retirada de [26] . . . . .	27
3.3	Diagrama de estados estacionários do 2o. modelo de Schl"ogl para quatro valores de $\alpha > 0$ . Figura retirada de [7]. . . . .	28
4.1	Estrutura cristalina de uma superfície (111) de Ródio com moléculas de O e CO adsorvidas. Figura retirada da ref. [28] . . .	32

LISTA DE FIGURAS

---

4.2	Taxa de produção de $CO_2$ ( $P_{co_2}$ ), e frações de espécies adsorvidas ( $\theta_{co}$ e $\theta_o$ ), em um cristal de Pt(210). A temperatura é fixa $T = 500K$ , e a pressão parcial de $O_2$ , $P_{O_2} = 2,0 \times 10^{-6}$ Torr. Figura retirada do artigo [30] . . . . .	33
4.3	Dependência típica da taxa de produção de $CO_2$ em uma superfície cristalina de Pt em função da pressão parcial de $CO$ ( $T1 < T2 < T3$ ). Figura retirada de [5] . . . . .	34
4.4	Esquema do mecanismo de reação-adsorção para o modelo ZGB fig. retirada [35]. . . . .	36
4.5	Vista da superfície catalítica obtida através de simulação computacional para $Y = 0,5$ . As áreas pretas estão ocupadas por CO e as cinzas por O. Em branco estão os sítios vazios. Figura retirada de [12]. . . . .	37
4.6	Vista da mesma superfície catalítica obtida através de simulação computacional agora para $Y = 0,527$ . Figura retirada de [12]. . . . .	37
4.7	Fração de sítios ocupada por O (curvas sólidas) e por CO (curvas pontilhadas) obtidas através de simulação computacional. Os pontos $y_1$ e $y_2$ representam as transições para os estados envenenados por O e por CO, respectivamente. Figura retirada de [5]. . . . .	38
4.8	Fração de sítios vazios $\theta_v$ , ocupados por O, $\theta_o$ e ocupados por CO, $\theta_c$ na aproximação de sítios do modelo ZGB. . . . .	46

# Lista de Tabelas

4.1	Listagem dos eventos possíveis no modelo ZGB. . . . .	41
4.2	Taxas e variação nas configurações de cada um dos eventos do modelo ZGB. . . . .	45

# Resumo

Neste trabalho fizemos uma revisão sobre transições de fase descontínuas em sistemas de reações químicas. Iniciaremos revisando o fenômeno de transição de fase em sistemas em equilíbrio, através do modelo fenomenológico de Van der Waals e discutindo aspectos como metaestabilidade.

Partimos então para o estudo de sistemas fora do equilíbrio, através dos modelos de reação química propostos por Schlögl. Esses modelos apresentam estados estacionários fora do equilíbrio e grandezas físicas que podem sofrer transições de fase. Faremos uma análise detalhada desses modelos, detalhando as suas transições.

Por fim, estudamos um sistema com estrutura espacial, o modelo ZGB para catálise heterogênea. Investigamos o modelo através de uma ferramenta teórica, a aproximação de campo médio de sítios, que nos permitiu caracterizar o diagrama de fases do modelo.

# Abstract

In this work, we performed a review on discontinuous phase transitions in chemical reaction systems. We will start by reviewing the phenomenon of phase transition in systems in equilibrium, through the phenomenological model of Van der Waals and discussing aspects such as metastability.

We then started to study systems out of equilibrium, through the chemical reaction models proposed by Schlögl. These models present out-of-balance stationary states and physical quantities that can undergo phase transitions. We will do a detailed analysis of these models, detailing their transitions.

Finally, we studied a system with spatial structure, the ZGB model for heterogeneous catalysis. We investigated the model through a theoretical tool, the approximation of the mean field of sites, which allowed us to characterize the phase diagram of the model.

# Capítulo 1

## Introdução

Uma transição de fase é uma mudança macroscópica que ocorre como resultado de mudanças em algum parâmetro de controle relevante ao sistema [1, 2, 3, 4]. Em nosso dia-a-dia estamos acostumados a observar a mudança de fase da água que se evapora de uma roupa estendida em um varal ou de um cubo de gelo derretendo quando exposto ao ambiente, mas transições de fase são observadas nos mais diversos sistemas, como magnéticos, biológicos e sociais. Dessa forma, o estudo de transições de fase em sistemas fora do equilíbrio é uma área de grande interesse em mecânica estatística, tanto de equilíbrio como fora do equilíbrio [5, 6, 7].

Um outro exemplo bem conhecido de transição de fase é a mudança de fase num material magnético. Observamos que ao se elevar a temperatura de um ímã, ele perde suas propriedades de atrair limalhas de ferro, sofrendo assim transformação de fase de suas propriedades magnética para paramagnética. Ou seja, acima de uma temperatura específica, denominada temperatura crítica  $T_c$  verificamos uma transição nos materiais ferromagnéticos. Neste caso, vemos que a magnetização sofre variação, de um valor  $M \neq 0$  (fase magnética ou fase ordenada) para uma fase paramagnética, ou desordenada, onde  $M = 0$ . Dizemos pois, que a magnetização funciona como um parâmetro de ordem do sistema, permitindo assim a distinção das fases do ferromagnetismo. Neste exemplo, a temperatura faz o papel de um parâmetro de controle, e o valor de  $T$  onde ocorre a transição,  $T_c$ , é chamado de ponto crítico. A Figura abaixo ilustra a transição contínua que ocorre nesse sistema, em que considera-se que o campo externo  $H = 0$ .

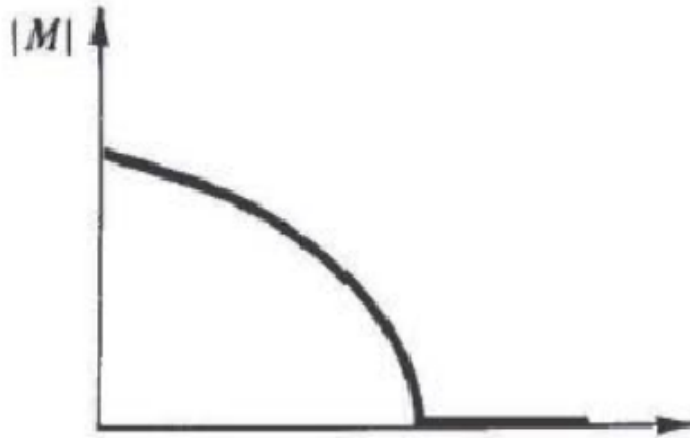


Figura 1.1: Gráfico do módulo da magnetização  $M$  (parâmetro de ordem) em função da temperatura  $T$  (parâmetro de controle) de um ferromagneto com campo externo nulo.

O estudo de transições de fase começou pelos sistemas em equilíbrio [1]. No equilíbrio, as transições de fase são caracterizadas por uma não analiticidade dos potenciais termodinâmicos, refletidas em divergências de suas derivadas que, por sua vez, estão diretamente relacionadas às respostas termodinâmicas (calor específico, susceptibilidade magnética, etc). Em outras palavras o parâmetro de ordem de um sistema pode ser definido como uma função que tem um valor nulo abaixo do ponto crítico e não nulo acima do ponto crítico. Segundo a classificação de Landau, em uma transição contínua o parâmetro de ordem varia de maneira contínua entre duas fases, enquanto em uma transição descontínua o parâmetro de ordem apresenta um salto no ponto crítico.

Paul Ehrenfest, por sua vez, classifica as transições de fase através do comportamento da energia livre termodinâmica como uma função das outras variáveis termodinâmicas. Assim, uma transição de primeira ordem apresenta descontinuidade a primeira derivada da energia livre com respeito a algumas variáveis termodinâmicas. As transições em sólido/ líquido/ gás são classificadas como de primeira ordem, pois envolvem uma mudança descontínua na densidade, que é o inverso da primeira derivada da energia livre no que diz respeito à pressão. Já uma transição de segunda ordem é contínua na primeira derivada, porém apresentam descontinuidade na segunda derivada da energia livre.

No exemplo da solidificação da água, a entropia do sistema, que é uma

derivada primeira da energia livre de Gibbs, é descontínua (ou abrupta), caracterizando uma transição de fase de primeira ordem. Já no caso da transição que ocorre no ferromagneto, a transição é classificada como uma transição de segunda ordem, pois a singularidade ocorre na derivada segunda da energia livre. Esse comportamento singular é causado por flutuações microscópicas que atingem escalas macroscópicas, dando origem portanto a um comportamento coletivo, que fica bem caracterizado quando se investiga a correlação entre os constituintes do sistema.

A maioria das transições de fase é abrupta. Nesse tipo de transição, o sistema tem descontinuidade na maioria das propriedades físicas, a densidade, compressibilidade, viscosidade, calor específico, constante dielétrica e condutividade térmica saltar para novos valores. Na Figura abaixo, vemos essas descontinuidades nas transições apresentadas pela água. Em particular, a descontinuidade na entropia está relacionada com o calor latente  $L$ , uma vez que  $L = T\Delta s$

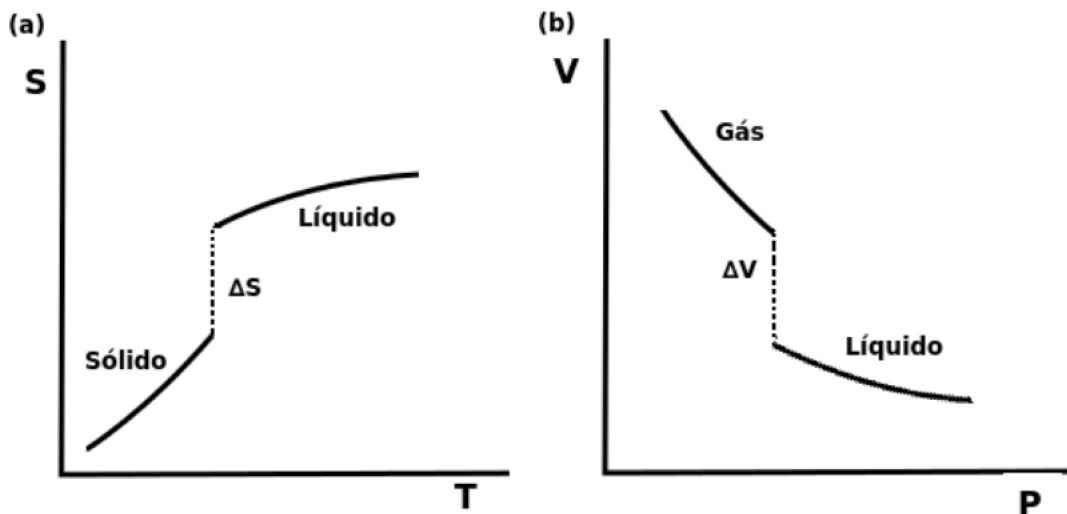


Figura 1.2: Gráficos do entropia molar  $s$  e do volume  $v$  (parâmetros de ordem) em função da temperatura  $T$  (parâmetro de controle) nas transições de fase descontínuas da água.

Nesta dissertação, iremos focar no estudo das transições de fase descontínuas, utilizando como aplicação sistemas de reações químicas. Esses sistemas geralmente são sistemas fora do equilíbrio, dessa forma iremos fazer a diferenciação entre os sistemas de equilíbrio e fora de equilíbrio, apontando as ferra-



mentas e limitações na abordagem de tais sistemas. Alguns desses sistemas apresentam os chamados estados absorventes, que congelam definitivamente a dinâmica do sistema. Em muitos casos, observa-se uma transição do estado ativo (com flutuações), para um estado inerte (absorvente) [6, 8, 9]. Como na natureza o equilíbrio termodinâmico é uma exceção, o estudo de sistemas fora do equilíbrio possui inúmeras aplicações, como na modelagem de epidemias e populações [10, 11], catálise e cinética de processos auto-catalíticos [12, 13] e até mesmo ciências sociais [14, 15]. As transições de fase descontínuas para estados absorventes estão relacionados com eventos catastróficos, como extinção repentina de espécies [16, 17] e epidemias que se espalham de maneira explosiva [18, 19], por exemplo. No entanto, o seu estudo vem se desenvolvendo apenas recentemente [5, 20, 21].

## 1.1 Organização do trabalho

No capítulo seguinte faremos uma discussão sobre alguns conceitos e teorias desenvolvidas para o estudo de transições de fase descontínuas em sistemas em equilíbrio. Muitas teorias aplicadas à modelagem de sistemas fora do equilíbrio tiveram sua origem em análises feitas para sistemas em equilíbrio e assim consideramos importante que façamos tal revisão. Nela discutiremos o modelo fenomenológico de Van der Waals e o conceito de meta-estabilidade, entre outros.

No capítulo 3 mostramos como os conceitos da física estatística de equilíbrio foram expandidos para aplicação em sistemas fora do equilíbrio. Para isso, estudaremos os dois modelos de Schlögl [8], que foram desenvolvidos para o estudo de reações químicas em reatores. O primeiro modelo apresenta uma transição contínua, e o segundo, uma transição descontínua, ambas fora do equilíbrio termodinâmico. Em ambos os casos caracterizamos as transições, e descrevemos suas propriedades.

Em seguida, no capítulo 4, estudamos a transição de fase descontínua em um modelo que possui estrutura espacial, o modelo ZGB [12, 13]. O modelo foi proposto para descrever o fenômeno de catálise heterogênea, em que os reagentes se encontram em uma fase (gasosa) e o catalizador em outra (sólida). Faremos uma abordagem teórica do modelo, através de uma aproximação de sítios, que é uma abordagem tipo campo médio muito comum em sistemas

## *CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO*

---

em equilíbrio.

Finalmente, no capítulo 5 apresentamos as conclusões obtidas durante o desenvolvimento do trabalho e a perspectiva de trabalhos futuros.

## Capítulo 2

# Transições de Fase descontínuas no equilíbrio

### 2.1 Processos em equilíbrio termodinâmico

Consideramos os processos em equilíbrio aqueles que obedecem ao balanço detalhado, isto é, neles todo processo microscópico é exatamente balanceado pelo processo inverso. Para esses sistemas, a mecânica estatística nos fornece uma base teórica bem estabelecida. [2] Microscopicamente, estes modelos são descritos por uma distribuição de probabilidade  $P_t(\omega)$  de encontrar um sistema  $\omega$  num tempo  $t$ . Podemos descrevê-los definindo-os por um Hamiltoniano ou uma função de energia, onde são definidos nos espaços das configurações ou micro estados do sistema. O postulado da mecânica estatística de equilíbrio nos diz que um sistema em seu estado estacionário maximiza a entropia do sistema. Ou seja, com a mesma probabilidade o sistema evolui sobre suas configurações possíveis, concluindo o que chamamos de ensemble micro canônico. No caso de o sistema não ser isolado, mas acoplado a um banho térmico externo, o mesmo princípio é válido para a combinação "sistema + banho térmico", e a solução estacionária é a famosa distribuição de Boltzmann [1].

$$P(n) = \frac{1}{Z} e^{\frac{-H(n)}{K_B T}} \quad (2.1)$$

onde  $T$  é a temperatura de banho térmico,  $Z$  é a soma partição sobre todas as configurações acessíveis,  $K_B$  constante de Boltzmann e  $H(n)$  é o Hamiltoniano. Isto significa que no equilíbrio não é necessário resolver a equação diferencial.

$$\frac{\partial}{\partial t} P(t) = W P(t) \quad (2.2)$$

tendo em vista que, de antemão conhecemos sua solução estacionária, sendo  $W$  a matriz simétrica que define os autovalores e autovetores.

Dessa forma, podemos calcular diretamente o valor esperado de cada uma das grandezas físicas macroscópicas independentes do tempo. Porém, como a maioria dos sistemas em equilíbrio não possuem solução exata, a realização das somas dos valores esperados não é uma tarefa simples.

O método na qual caracterizamos os modelos de sistemas fora do equilíbrio é feito através das taxas de transição, onde é definida por um conjunto de regras com as probabilidades associadas de como o sistema evolui no seu espaço de fase de uma configuração para outra. Para descrevermos estes sistemas devemos resolver de forma explícita a equação mestra do processo, pois através desta equação obtemos a distribuição de probabilidade  $P(t)$ , a qual nos sistemas em equilíbrio coincide com a distribuição de Boltzmann para ( $T \rightarrow \infty$ ).

## 2.2 Transições de fase contínua e descontínua no equilíbrio

Nesta seção, discutiremos o modelo fenomenológico de Van der Waals. Para muitas substâncias simples que sofrem transições líquido-gás, a equação de estado de van der Waals representa bastante bem suas propriedades acima e abaixo do ponto de ebulição.

## 2.2. TRANSIÇÕES DE FASE CONTÍNUA E DESCONTÍNUA NO EQUILÍBRIO

---

### 2.2.1 O Modelo fenomenológico de Van der Waals

O primeiro modelo analítico que previa uma transição de fase, surgiu em 1873, quando o holandês Johannes Diderik van der Waals propôs em sua tese de Doutorado[22] um modelo alternativo ao modelo do gás ideal. A idéia se baseia que as interações entre as moléculas do gás devem respeitar os seguintes princípios: (i) as moléculas são interpenetráveis (o seu volume não é nulo) , logo devemos subtrair o seu volume ocupado, pois não é o volume total. (ii) As moléculas também não podem ocupar o mesmo lugar no espaço (ocorre então a interação repulsiva entre as moléculas e por não se colidirem criam entre as moléculas adjacentes uma interação atrativa)[1].

Vamos então acrescentar essas modificações à lei de Boyle,

$$PV = nRT \quad (2.3)$$

onde  $P$  é a pressão do gás,  $V$  o volume,  $n$  o número de mols,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura.

Como o volume não é muito bem definido, devido à interação repulsiva de contato, devemos subtrair a um certo volume (covolume).

$$V \longrightarrow V - Nb \quad (2.4)$$

Já a interação atrativa se dá pela energia potencial ( $U$ ), que distante tende a  $\infty$ . A energia tem a ver com o número de moléculas que a cerca, ou seja , ela dependerá da densidade das moléculas. Para uma molécula, a energia potencial  $u$  será dada em função de um parâmetro de atração ( $a$ ) multiplicado pela densidade das moléculas ( $N/V$ ). Logo temos que:

$$u = -a \frac{N}{V} \quad (2.5)$$

Para um número  $N$  de moléculas, temos:

$$U = Nu = -a \frac{N^2}{V} \quad (2.6)$$

Note que o termo anterior tem impacto na pressão, isto é, podemos dizer que a força atrativa entre as moléculas diminui a pressão exercida pelo gás no recipiente.

Agora, podemos escrever a energia interna em relação às variáveis de estado da seguinte forma:

$$dU = -PdV, \text{ onde } P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) \quad (2.7)$$

A variação da pressão atrativa será dada por:

$$\Delta P_{atrativa} = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = -a\frac{N^2}{V^2} \quad (2.8)$$

Enquanto que a pressão será dada por:

$$P = \frac{NkT}{V - Nb} + \Delta p, \quad (2.9)$$

adicionando-se à energia potencial, teremos a equação de Van der Waals,

$$\left(P + a\frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NKT, \quad (2.10)$$

Considerando o volume molar  $v = V/N$  temos

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = nRT, \quad (2.11)$$

que também pode ser escrita como:

$$P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{v^2}. \quad (2.12)$$

### 2.2.2 Isoterma crítica e construção de Maxwell

Plotando a equação acima para vários valores de  $T$ , obtém-se as isotermas da Figura abaixo.

## 2.2. TRANSIÇÕES DE FASE CONTÍNUA E DESCONTÍNUA NO EQUILÍBRIO

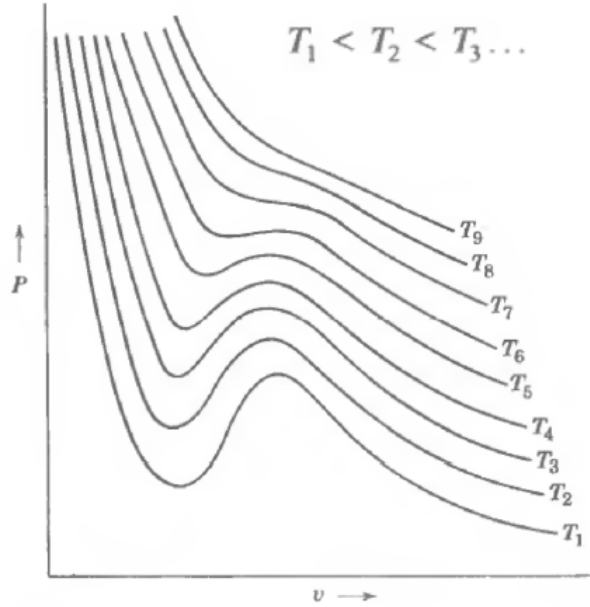


Figura 2.1: Gráfico da pressão  $P$  em função do volume molar  $v$  para diversos valores de temperatura. Figura retirada de [3]

Observe que essa equação de estado não satisfaz o critério de estabilidade da matéria [23], dado por

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0, \quad (2.13)$$

para todos os valores de  $T$  (Em particular para as curvas com  $T < T_7$  na figura). Existe uma isoterma denominada ISOTERMA CRÍTICA, acima da qual não é possível estabelecer um limite definido entre as regiões líquida e gasosa. Um sistema que passe desde a região líquida até a gasosa por um caminho que evite a área parabólica invertida da figura, se transforma de maneira contínua e uniforme sem sofrer nenhuma variação descontínua de suas propriedades.

Aumentando a temperatura, em vez de um patamar caracterizando a transição descontínua, como na situação experimental, surgem as chamadas alças de Van der Waals. Dadas a pressão e a temperatura, podem haver três valores distintos de  $v$ . Esse efeito foi corrigido por Maxwell mediante uma construção de áreas iguais, que discutiremos mais à frente. Acima de  $T_c \sim T_7$ , as isotermas de Van der Waals são funções biunívocas de  $(p)$  contra  $(v)$ , tendendo para a Lei de Boyle à medida que a temperatura aumenta.

## CAPÍTULO 2. TRANSIÇÕES DE FASE DESCONTÍNUAS NO EQUILÍBRIO

Em particular, essa condição não é verificada no intervalo FKM de uma isotérmica típica, conforme a figura abaixo. Logo, nesse intervalo deve ocorrer uma transição de fase.

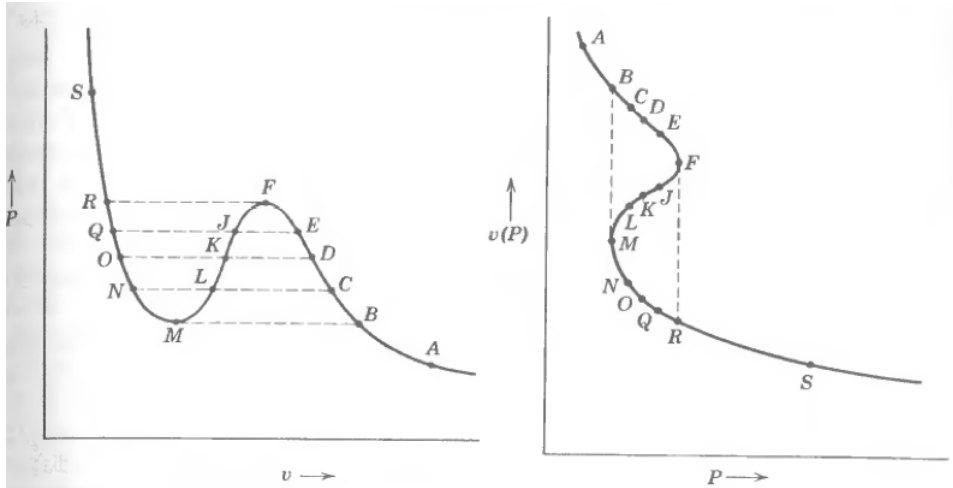


Figura 2.2: (a) Gráfico da pressão  $P$  em função do volume molar  $v$  para uma isoterma fixa. (b) Gráfico de  $v(P) \times P$ . Figura retirada de [3]

Considere o potencial químico  $\mu$  do sistema. A relação de Gibbs-Duhem faz que

$$d\mu = -s dT + v dP. \quad (2.14)$$

Integrando essa expressão à temperatura constante, obtemos

$$\mu = \int v dP + \phi(T). \quad (2.15)$$

onde  $\phi(T)$  é uma função indeterminada da temperatura, que aparece como constante de integração. Assim, a partir da Figura 2.2 (b), podemos obter o gráfico da Figura 2.3, que relaciona o potencial químico  $\mu$  com a pressão.



## 2.2. TRANSIÇÕES DE FASE CONTÍNUA E DESCONTÍNUA NO EQUILÍBRIO

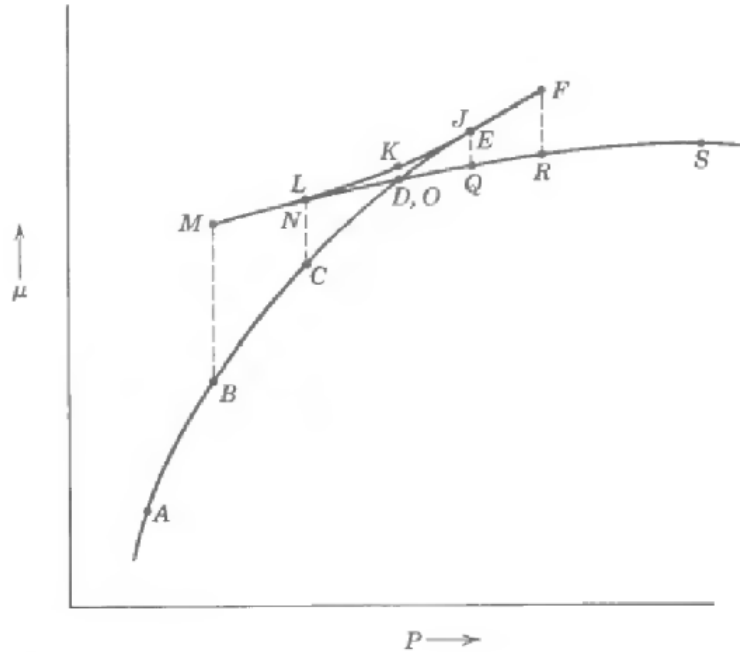


Figura 2.3: Gráfico do potencial químico ou da energia livre de Gibbs em relação a pressão  $p$ . Figura retirada de [3]

Vamos analisar melhor os gráficos anteriores. Considere que o sistema se encontra no estado  $A$  e vamos aumentando a pressão do sistema ao mesmo tempo que mantemos a temperatura constante. Dessa forma, o sistema evolui ao longo da isoterma da Figura 2.2 do ponto  $A$  até o ponto  $B$ . Para pressões  $P < P_B$ , o volume do sistema é uniforme e dado por um único valor da curva. Porém, a medida que a pressão aumenta acima de  $P_B$ , ficam acessíveis ao sistema três estados com valores iguais de  $P$  e  $T$ , como por exemplo, os estados  $C$ ,  $L$ ,  $N$  na Figura 2.2(b). Desses três estados, o estado  $L$  é instável, mas em  $C$  e  $N$  o equilíbrio é estável e a função de Gibbs  $G$  possui um mínimo local [24, 25].

Na Figura 2.3, temos os valores do potencial químico,  $\mu = G/N$ . Logo, verificamos que de fato, os pontos  $C$  e  $N$  equivalem a mínimos locais da função de Gibbs. O sistema seleciona o estado  $C$  ou o  $N$  dependendo de qual desses dois mínimos locais da função de Gibbs seja o mínimo mais baixo (mínimo absoluto). No caso, o estado  $C$  é o estado físico verdadeiro correspondente a esses valores de  $P$  e  $T$ .

Se continuarmos aumentando a pressão, chegaremos a um ponto único  $D$ . A

CAPÍTULO 2. TRANSIÇÕES DE FASE DESCONTÍNUAS NO EQUILÍBRIO

partir desse ponto o mínimo corresponde ao outro ramo da curva. Assim, para a pressão  $P_E = P_Q$ , o estado físico é Q. Logo, em resumo, temos que abaixo de PD, o sistema escolhe o ramo direito da isoterma, enquanto acima de PD, o sistema escolhe o ramo esquerdo. Dessa forma, a isoterma física adota a forma da figura:

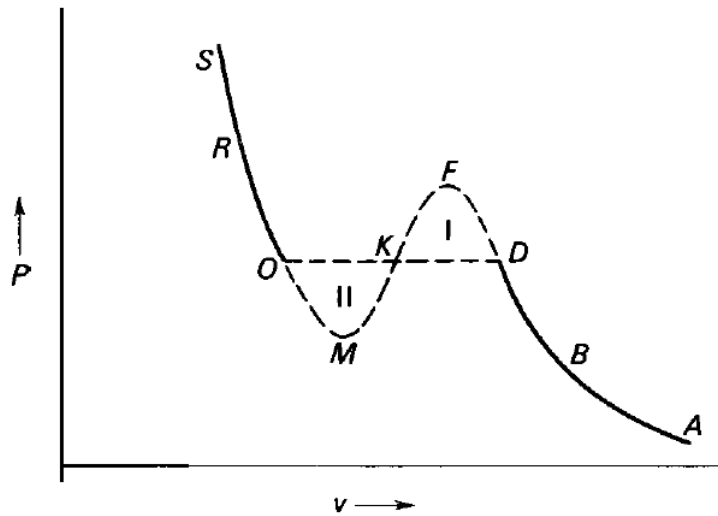


Figura 2.4: Gráfico da isoterma física, mostrando a construção de Maxwell. Figura retirada de [3].

Os pontos D e O são determinados pela condição  $\mu_D = \mu_O$ , ou seja:

$$\mu_O - \mu_D = \int_D^O V(P)dP = 0, \quad (2.16)$$

onde a integral é realizada ao longo da isoterma em questão. Esta integral equivale à construção de Maxwell, em que a isoterma física é aquela na qual a porção de curva  $OMKFD$  é substituída pela reta horizontal que faz com que a área I seja igual à área II.

Resumindo, podemos dizer que a parte à esquerda de  $O$  está associada com uma fase (fase líquida), o trecho  $OMKFD$  da isoterma é rejeitado por ser instável, enquanto a parte à direita de  $D$  está associada com outra fase (fase gasosa).

### 2.2.3 Cálculo dos parâmetro críticos do modelo de Van der Waals

Para calcular os parâmetros críticos em função dos parâmetros fenomenológicos ( $a$ ) e ( $b$ ), vamos escrever a equação de Van der Waals na forma de um polinômio em ( $v$ ).

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0 \quad (2.17)$$

No ponto crítico ( $t = t_c$  ;  $p = p_c$ ), esse polinômio tem três raízes idênticas, podendo ser escrito como:

$$(v - v_c)^3 = 0 \quad (2.18)$$

Para determinarmos os pontos críticos basta calcularmos as diferenciais parciais de primeira e segunda ordem de ( $p$ ) em relação a ( $v$ )

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0 \quad (2.20)$$

Isolando a equação de Van der Waals em relação a ( $p$ ), temos:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.21)$$

A partir da equação anterior, temos:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = RT(v - b)^{-1} - av^{-2} \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = RT(v - b)^{-2} - av^{-3} \quad (2.23)$$

A partir da equação de Van der Waals, temos:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{RT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3} \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = \frac{2RT}{(v - b)^3} - \frac{6a}{v^3} \quad (2.25)$$

## CAPÍTULO 2. TRANSIÇÕES DE FASE DESCONTÍNUAS NO EQUILÍBRIO

---

E assim, podemos verificar que:

$$v_c = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (2.26)$$

Podemos escrever a equação de Van der Waals na forma:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.27)$$

Então,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{-RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} \quad (2.28)$$

Substituindo os valores críticos das variáveis de estado na equação anterior, temos:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{-RT}{(3b-b)^2} + \frac{2a}{3b^3} \quad (2.29)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{-RT}{4(b)^2} + \frac{2a}{27b^3} \quad (2.30)$$

de onde vem que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T,v=v_c} = \frac{-RT}{4b^2} + \frac{2a}{27b^3} = \frac{-R}{4b^2}(T - T_c) \quad (2.31)$$

Acima da temperatura crítica, com  $v = v_c$  temos, então, um comportamento assintótico divergente da compressibilidade isotérmica.

$$K_T = \frac{-1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \sim c \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{-\gamma} \quad (2.32)$$

Com o expoente crítico  $\gamma = 1$  (em discordância com os resultados experimentais que fornecem  $\gamma$ ) numa faixa entre 1, 2 e 1, 4 para os sistemas fluídos). Com maior esforço algébrico (e utilizando a construção de MaxWell) ainda é possível obter os seguintes resultados:

(i) o mesmo expoente  $\gamma = 1$  continua caracterizando a divergência da compressibilidade isotérmica para temperaturas abaixo de  $T_c$ ;

## 2.2. TRANSIÇÕES DE FASE CONTÍNUA E DESCONTÍNUA NO EQUILÍBRIO

---

(ii) um expoente  $\beta = \frac{1}{2}$  ( em desacordo com o resultado experimental  $\beta \approx \frac{1}{3}$  ) caracteriza o comportamento assintótico de  $\psi = v_g - v_l$  ( ou de forma equivalente,  $\psi = \rho_l - \rho_g$  ) ao longo da curva de coexistência;

(iii) o calor específico a volume constante (no volume crítico) apresenta apenas uma descontinuidade na temperatura crítica ( que pode ser associada a um expoente crítico  $\alpha = 0$  ).

Considerando a pressão como função de  $T$  e  $v$ , de acordo com a equação [12], temos:

$$p = \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T \quad (2.33)$$

Portanto, a energia livre de Helmholtz por mol do modelo de Van der Waals é dada pela expressão

$$f(T, v) = -RT \ln(v - b) - \frac{a}{v} + f_0(T) \quad (2.34)$$

onde  $f_0(T)$  é uma função bem comportada da temperatura. O primeiro termo dessa expressão é convexo em  $(v)$ , mas o segundo termo é côncavo. A construção de Maxwell (ou de áreas iguais) equivale a uma restauração da convexidade dessa energia livre de Helmholtz [1].

### 2.2.4 Descontinuidade da entropia: calor latente

Numa transição de fase de primeira ordem, não apenas o volume molar é descontinuo, mas também a energia molar e a entropia molar [23]. A variação da entropia pode ser determinada através da equação 2.35:

$$ds = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dv = \frac{\mu}{T} dN \quad (2.35)$$

Onde obtemos as seguintes relações termodinâmicas:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{v, N} \quad (2.36)$$

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial v} \right)_{U, N} \quad (2.37)$$

CAPÍTULO 2. TRANSIÇÕES DE FASE DESCONTÍNUAS NO EQUILÍBRIO

---

$$\frac{\mu}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,v} \quad (2.38)$$

Integrando a equação 2.35 e usando a equação 2.39

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv \quad (2.39)$$

temos

$$\left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (2.40)$$

Integrando a equação 2.40 ao longo da isoterma hipotética (*OMKFD*)

$$\Delta s = s_D - s_O = \int_{OMKFD} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \quad (2.41)$$

Conforme visto na Figura 2.5.

A variação de entropia molar está associada a uma troca de calor entre o sistema e a fonte. Esse calor é  $(T \Delta s)$ , e é denominado calor latente molar ( $L$ )

$$L_{DO} = T(s_D - s_O) \quad (2.42)$$

Assim,  $L_{DO}$  é o calor cedido por um mol de matéria que apresenta a transição de  $D$  e  $O$ .

Se a transição de fase acontece entre as fases:

- Na transformação sólida e líquida - calor de fusão;
- Na transformação líquida e gasosa - calor de vaporização;
- Na transformação sólida e gasosa - calor de sublimação.

⇒ Quando o sistema se transforma ( a  $T$  e  $p$  fixas) desde a fase pura  $O$  até a fase pura  $D$ :

- absorve uma quantidade de calor por mol igual a  $L = T \Delta s$ .
- a variação de volume por mol é  $\Delta v = (v_d - v_o)$ .
- há uma transferência de trabalho igual a  $p \Delta v$ .

Portanto, a variação total na energia molar é:

## 2.2. TRANSIÇÕES DE FASE CONTÍNUA E DESCONTÍNUA NO EQUILÍBRIO

---

$$\Delta U = U_D - U_O = T \Delta s - p \Delta v \quad (2.43)$$

### 2.2.5 Estados metaestáveis nas transições de fase

Nas fases metaestáveis suas propriedades ou características mudam lentamente com o tempo, ou seja, não se alcança seu estado de equilíbrio [24]. Ou seja, o tempo não é muito perceptível na microestrutura das fase estáveis.

Num estado metaestável equivale a qualquer estado do sistema na qual difere do estado de equilíbrio mais estável- diferente do equilíbrio termodinâmico- que tenha consigo associado uma restrição que impeça a transição imediata deste para o estado mais estável sem alguma perturbação significativa de origem geralmente externa do sistema. O sistema pode assim permanecer por longos tempos no estado metaestável sem transitar para o estado mais estável. Contudo presente à influência externa- ou interna adequada, o sistema irá transitar para o estado mais estável [2].

Caso tenhamos um sistema no seu estado ( $A$ ) em contato com uma fonte de temperatura. Aumentando lentamente a pressão ao logo de uma isoterma. Ao atingir o estado ( $D$ ), o sistema sofrerá a separação em duas fases: onde uma parte do mesmo permanecerá no estado ( $D$ ) e ao mesmo tempo coexistirá uma parte no estado ( $O$ ). Logo, o sistema nos propõe uma situação intrigante, como o sistema ao chegar lentamente no estado  $D$  consegue saber de sua existência também no ponto  $O$ , isto nos leva a crêr através do ponto de vista energético nos dois pontos ou estados temos ( uma igualdade na energia livre de Gibbs molar).

Conforme a Figura 2.5. Apesar do sistema encontrar-se em equilíbrio termodinâmico, o sistema não permanecer estático no microestado do sistema, o mesmo sofrerá flutuações rápidas.

Consideremos um sistema que se encontra no estado  $A$  em contato com uma fonte de temperatura. Aumentamos lentamente a pressão do sistema mantendo a temperatura constante. Quando chegamos no ponto  $D$ , o sistema se separa em duas fases: uma parte do sistema permanece no estado  $D$ , mas aparece uma parte no estado  $O$ . Podemos nos perguntar como é que o sistema, que chegou lentamente até o estado  $D$ , consegue saber da existência de um

## CAPÍTULO 2. TRANSIÇÕES DE FASE DESCONTÍNUAS NO EQUILÍBRIO

---

estado  $O$  que é igualmente convergente do ponto de vista energético (igual energia de Gibbs molar).

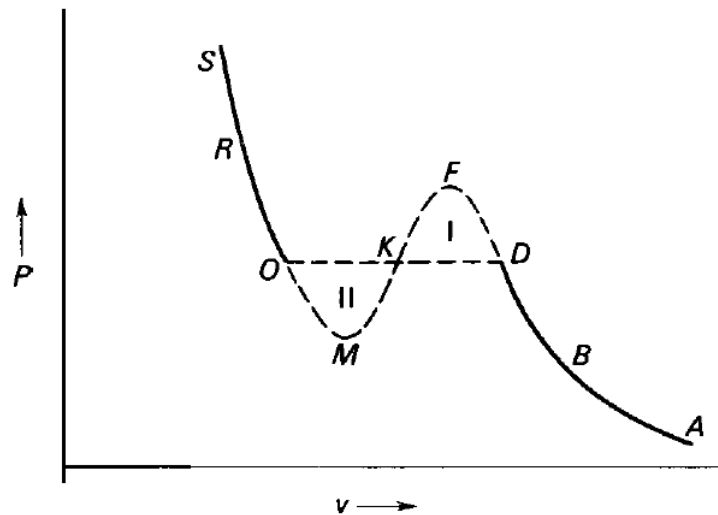


Figura 2.5: Estados meta-estáveis. Figura retirada de [3]

Por exemplo, quando o sistema está no ponto ( $D$ ), há flutuações locais de densidade de forma que a densidade média é sempre a correspondente ao ponto ( $D$ ). Em geral, as flutuações pequenas de densidade são as mais prováveis, e as flutuações grandes, como é necessária para levar uma pequena parte do sistema ao estado ( $O$ ) são raras.

Assim, o sistema pode permanecer longo tempo no ponto ( $D$ ), até que finalmente se produz uma grande flutuação espontânea, que leva uma pequena parte do sistema ao estado ( $O$ ). Essa flutuação, ao contrário das outras, não decai, já que sua energia de Gibbs molar é igual a do estado inicial. Essa parte do sistema se converte em um núcleo para o crescimento de segunda fase. Em geral, as flutuações são induzidas por agentes externos (ondas de som que comprime a matéria) e o sistema não fica muito tempo no estado  $D$ .

Por conseguinte, o sistema é comprimido lentamente, de modo a evitar perturbações externas, onde o sistema deslocará do ponto ( $D$ ), ( $E$ ) e até ( $F$ ). A parte deslocada desse sistema corresponde as fases metaestáveis, tais como o deslocamento de sistema nos pontos ( $OMN$ ). Porém o seguimento intermediário ( $MKF$ ) restringe os critérios de estabilidade, correspondendo assim estados instáveis do sistema em análise. Vejamos alguns exemplos de estados metaestáveis:



## 2.2. TRANSIÇÕES DE FASE CONTÍNUA E DESCONTÍNUA NO EQUILÍBRIO

---

Exemplo de estados metaestáveis:

⇒ Água super-resfriada: a pressão de  $1\text{atm}$  possui temperatura inferior a  $0^\circ\text{C}$ .

⇒ Água superaquecida: à pressão de  $1\text{atm}$  possui temperatura superior a  $100^\circ\text{C}$ .

# Capítulo 3

## Transições de fase em modelos de reações químicas

### 3.1 Sistemas fora do equilíbrio

Neste capítulo, estudaremos sistemas de reações químicas. Em geral, esses sistemas encontram-se fora do equilíbrio termodinâmico. Sistemas fora do equilíbrio também podem sofrer uma transição de fase, significando que as variáveis macroscópicas (como por exemplo a taxa de uma reação química, ou fração de reagente na superfície) podem sofrer uma mudança singular quando as taxas dos processos microscópicos variam suavemente [5]. Uma transição de primeira ordem significa uma descontinuidade, por exemplo, na fração de um dos reagentes na superfície catalítica (em analogia com as transições de equilíbrio).

Uma transição de ordem superior implica em uma mudança contínua nas variáveis macroscópicas mas acompanhada de singularidades em função das correlações de ordem superior, como a densidade média quadrática. Entretanto, diferentemente dos sistemas em equilíbrio termodinâmico, não podemos relacionar estas quantidades a derivadas da energia livre.

Estas transições são conhecidos por transições de não equilíbrio ou transições

de fase cinéticas. A ausência de equilíbrio termodinâmico também apresenta outras implicações. Podemos encontrar estados estacionários que abrangem várias escalas de tempo e ou tamanho (invariância por escala). O comportamento espacial e ou temporal pode ser periódico, quase periódico ou mesmo caótico. O estado estacionário pode ainda exibir modulações espaciais, acopladas a ondas e frentes de reações, produzindo padrões fora do equilíbrio [9].

Alguns sistemas fora de equilíbrio ainda podem ficar aprisionados indefinidamente em uma configuração, chamada configuração (estado) absorvente. Na modelagem estocástica, este estado é aquele que pode ser atingido a partir de outros estados, mas cuja transições dele para outros estados são proibidas. Em um sistema finito com pelo menos um estado absorvente, os estados não absorventes são chamados de estados transientes. Pelo fato deste modelo possuir um estado absorvente mostra que ele não pode obedecer à condição de balanceamento detalhado e portanto não pode ser descrito por um Hamiltoniano. Alguns exemplos de sistemas com estado absorvente são os processos de contato [18], o modelo de Schlögl [26], o modelo ZGB [12] e o modelo predador- presa [7]

Os dois modelos que estudaremos neste capítulo, são os dois modelos de reações químicas propostos por Schlögl [26]. O primeiro modelo mostra uma fase de não equilíbrio de transição de segunda ordem, já o segundo uma transição de primeira ordem. Este último é mais complexo, na qual mostra a possibilidade de coexistência de duas fases diferentes, caso ocorra a difusão. As duas fases formam domínios separados no espaço. As concentrações e as taxas de reação são diferentes nas duas fases e dependem da curvatura da superfícies dos domínios.

## 3.2 O 1º Modelo de Schlögl

Este modelo considera quatro espécies químicas  $A, B, C, X$ , que reagem segundo as seguintes expressões:





As reações podem ocorrer em ambas as direções. Consideramos o sistema espacialmente homogêneo. Isto é, o sistema é um reator bem misturado. As concentrações  $a, b, c$  da espécie  $A, B, C$  são mantidas constante por alimentação apropriada do reator. Apenas  $x$ , que é a concentração da espécie  $X$  pode variar com o tempo. Sob essas condições, em geral, nenhum equilíbrio químico é possível.

Vamos agora determinar as respectivas taxas de reação  $r_1$  e  $r_2$  associadas às reações do modelo. No sentido direto considere que as taxas de conversão dos reagentes nos produtos são dadas pelas constantes  $k_1$  e  $k_2$ , para as equações 3.1 e 3.2, respectivamente. Já no sentido inverso, considere  $k_1'$  e  $k_2'$ , respectivamente.

Assim, as taxas de reação serão obtidas pelo soma do produto das taxas de conversão pelas concentrações dos reagentes (observe que para a reação no sentido inverso é utilizado o sinal negativo). Dessa forma, obtemos

$$r_1 = k_1 a x - k_1' x^2 \quad (3.3)$$

$$r_2 = k_2 b x - k_2' c \quad (3.4)$$

Como na reação dada pela eq. 3.1 há um ganho positivo de um X, e na eq. 3.2 perde-se um X, a variação temporal da concentração  $x$  é dada por:

$$\dot{n} = r_1 - r_2 \quad (3.5)$$

$$\dot{n} = k_1 a x - k_1' x^2 - k_2 b x + k_2' c \quad (3.6)$$

No estado estacionário, devemos ter  $\dot{n} = 0$ .

podemos agora, sem perda de generalidade, fazer uma reescala nas unidades de tempo e nas concentrações, de forma que utilizaremos

$$k_1' = 1, \quad k_1 a = 1 \quad (3.7)$$

Além disso, introduzimos as abreviaturas

$$k_2 b = \alpha, \quad k_2' c = \gamma \quad (3.8)$$

Substituindo as equações 3.7 e 3.8 em 3.6 obtemos:

### 3.2. O 1º MODELO DE SCHLÖGL

---

$$\dot{n} = -x^2 + (1 - \alpha)x + \gamma \equiv \varphi(x) \quad (3.9)$$

No estado estacionário, devemos resolver a equação

$$-x^2 + (1 - \alpha)x + \gamma = 0, \quad (3.10)$$

que tem soluções  $x^* = ((1 - \alpha) \pm \sqrt{(1 - \alpha)^2 + 4\gamma})/2$ .

A solução negativa não tem significado físico. A solução positiva indica haver um estado ativo estacionário para alguns valores de  $\alpha$ . Além disso, como  $\dot{x}$  é positivo para valores menores que  $x^*$ , e negativo para valores maiores que  $x^*$ , o estado estacionário é estável.

No estado estacionário é válida a expressão

$$\gamma = x^2 - (1 + \alpha)x \equiv \psi(x) \quad (3.11)$$

Tomando  $\gamma = 0$ , temos uma equação do segundo grau com as soluções:

$$n = 1 - \alpha \quad \text{se } \alpha < 1 \quad (3.12)$$

$$n = 0 \quad \text{se } \alpha > 1 \quad (3.13)$$

Isso significa que a densidade  $n$  é positiva para valores abaixo do valor crítico  $\alpha_c = 1$ , e se anula para valores acima de  $\alpha_c = 1$ . Dessa forma, podemos afirmar que o parâmetro  $\alpha$  faz o papel de um parâmetro de controle, e o valor crítico marca o ponto de uma transição de segunda ordem, uma vez que a densidade  $x$  funciona como o parâmetro de ordem do sistema. O estado com  $x = 0$  é chamado um estado absorvente, que uma vez atingido, congela a dinâmica do sistema.

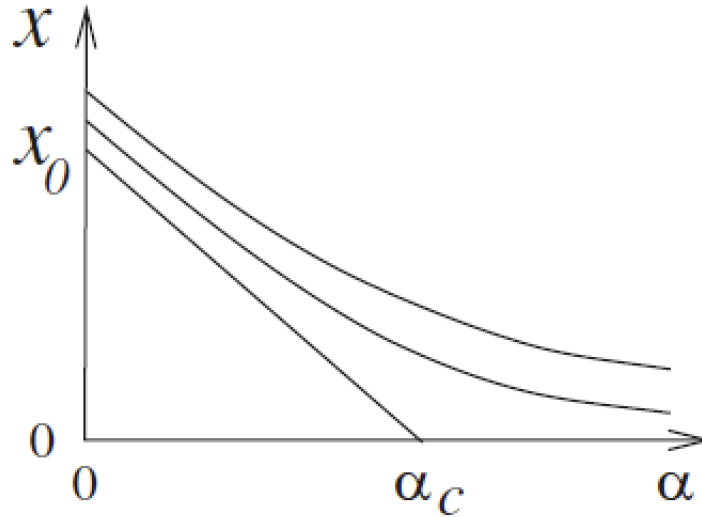


Figura 3.1: Concentração  $x$  das espécies químicas  $X$  em função de  $\alpha = k_2 b$ , para  $\gamma = 0$ , e para dois valores de  $\gamma > 0$ . Figura retirada de [7].

Na figura 3.3, vemos o gráfico da densidade  $x$  em função do parâmetro de controle  $\alpha$ , para diferentes valores de  $\gamma$ . Para  $\gamma = 0$ , observamos a existência do estado absorvente, uma vez que uma das reações fica proibida. Observe que o comportamento para  $\gamma = 0$  é o comportamento de uma transição de fase de segunda ordem.

Nós podemos comparar a transição desse sistema químico com a transição de fase de uma substância ferromagnética se colocarmos magnetização  $M$ , campo magnético  $H$  e temperatura  $T$  em analogia a  $x, \gamma, e\alpha$ . A transição de fase no sistema magnético ocorre para  $H = 0$  (vide a Figura 1.2 desta dissertação), enquanto no nosso caso, ocorre para  $\gamma = 0$ . Da mesma forma, a magnetização  $M$  desaparece para  $T$  maior que a temperatura crítica assim como ocorre com a densidade  $x$  para  $\beta > 1$ .

### 3.3 Uma transição de fase de primeira ordem: o 2º Modelo de Schlög)

Nesta seção, analisaremos o 2º Modelo de Schlögl [26], que apresenta a possibilidade de uma transição descontínua na densidade dos reagentes. O modelo é definido pelas seguintes reações químicas



Novamente, assumiremos que as espécies são gases rarefeitos em um reator bem misturado à temperatura constante. Da mesma forma as concentrações  $a, b, c$  das espécies  $A, B, C$  são mantidas constantes e somente  $x$ , que é a concentração da espécie  $X$  pode variar com o tempo. Sob essas condições, em geral, nenhum equilíbrio químico é possível.

Vamos agora determinar as respectivas taxas de reação  $r_1$  e  $r_2$  associadas às reações do modelo. No sentido direto considere que as taxas de conversão dos reagentes nos produtos são dadas pelas constantes  $k_1$  e  $k_2$ , para as equações 3.1 e 3.2, respectivamente. Já no sentido inverso, considere  $k_1'$  e  $k_2'$ , respectivamente.

Assim, de maneira análoga ao feito para o primeiro modelo, obtemos

$$r_1 = k_1 a x^2 - k_1' x^3 \quad (3.15)$$

e

$$r_2 = k_2 b x - k_2' c. \quad (3.16)$$

Fazendo uma reescala adequada de unidades, consideramos

$$k_1' = 1, \quad k_1 a = 3 \quad (3.17)$$

E assim, obtemos:

$$\dot{x} = r_1 - r_2 = \varphi(x) \quad (3.18)$$

com

$$\dot{x} = k_1 a x^2 - k_1' x^3 - k_2 b x + k_2' c \quad (3.19)$$

CAPÍTULO 3. TRANSIÇÕES DE FASE EM MODELOS DE REAÇÕES QUÍMICAS

---

Com as abreviaturas das equações 3.17, 3.8 em 3.19, obtemos assim a equação 3.20

$$\gamma = x^3 - 3x^2 + \beta x = \psi(x) \quad (3.20)$$

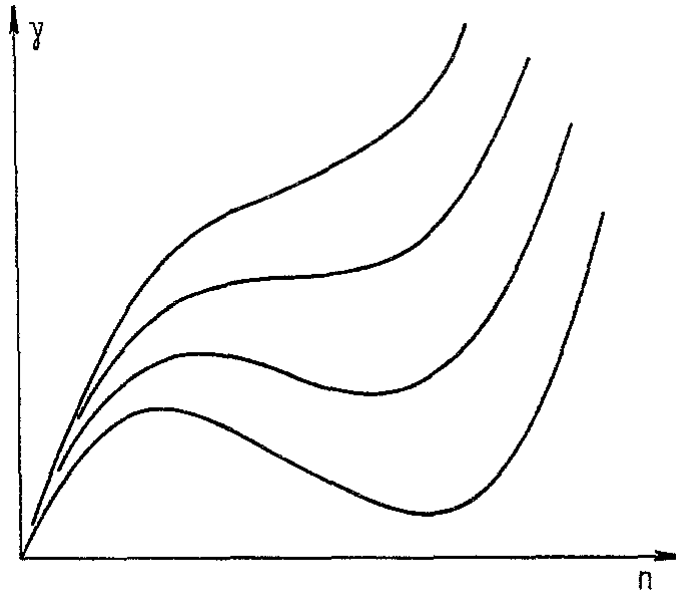


Figura 3.2: Diagrama de estados estacionários para quatro valores de  $\alpha$ . Figura retirada de [26]

com

$$\varphi(x) = -x^3 + 3x^2 - \beta(x) + \gamma \quad (3.21)$$

Desta vez, como temos uma equação cúbica, para certos valores de  $\beta$  e  $\gamma$  existem três valores positivos  $x_1, x_2$  e  $x_3$  para os quais  $\dot{x} = 0$ , que são estados estacionários. Seja o menor valor estável  $x_1$  e o maior  $x_3$ . Ambos são estados estacionários estáveis. Entre eles está um estado estável instável  $x_2$ .

Na Figura 3.2 vemos o diagrama de estados estacionários para quatro valores de  $\alpha$  correspondendo a equação.

$$\gamma = x^3 - 3x^2 + \alpha x = \psi(x) \quad (3.22)$$

Esta é uma equação cúbica, e em particular, para  $\gamma = 1$ , existe um valor crítico  $\alpha_c$ , na qual as soluções  $x_1, x_2$  e  $x_3$  coincidem, dado por



### 3.3. UMA TRANSIÇÃO DE FASE DE PRIMEIRA ORDEM: O 2º MODELO DE SCHLÖG)

---

$$\alpha_c = 3 \quad (3.23)$$

Para valores de  $\alpha < \alpha_c$  existem três valores reais diferentes para  $x_1, x_2$  e  $x_3$ . Os estados instáveis  $x_2$  estão em partes decrescentes de  $\psi(n)$ . Substituindo o valor de  $\alpha_c$ , também obtemos o valor da densidade crítica [7],

$$x_c = 1. \quad (3.24)$$

Observe que o diagrama da Figura 3.2 é semelhante ao dos estados de equilíbrio do gás de Van der Waals com  $x, \gamma, \alpha$  substituídos pelas concentrações  $v^{-1}$ , pressão  $p$  e  $RT$ , onde  $T$  é a temperatura,  $R$  constante dos gases.

$$v_c = 1, \quad p_c = 1, \quad RT_c = 8/3 \quad (3.25)$$

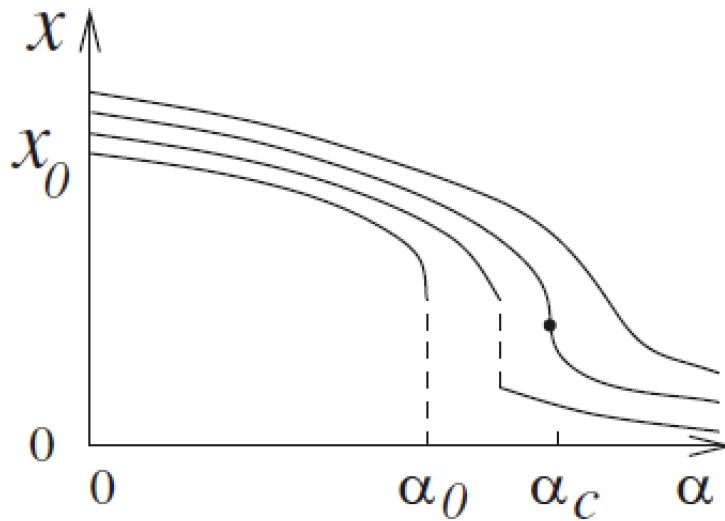


Figura 3.3: Diagrama de estados estacionários do 2º modelo de Schlögl para quatro valores de  $\alpha > 0$ . Figura retirada de [7].

Vejamos a solução descrita na Figura 3.3 como uma função de  $\alpha$  para vários valores de  $k_2$ . Quando  $k_2 = 0$ , uma solução é  $x = 0$ . A outra solução que ocorre para  $k_2 > K_2^*$  é caracterizada por  $x \neq 0$ . Dessa forma, vemos que ocorre uma transição de fase. Quando  $k_2$  se aproxima de  $k_2^*$ ,  $x$  tem

### *CAPÍTULO 3. TRANSIÇÕES DE FASE EM MODELOS DE REAÇÕES QUÍMICAS*

---

um salto, caracterizado por uma transição de fase descontínua. A transição ocorre em  $\alpha = \alpha_0 = (k_1 S / 2k_1')^2$ , quando  $k_2 \neq 0$  a concentração  $x$  tem um salto, conforme mostrado na Figura 3.3 para valores pequenos de  $k_2$ . Para valores grandes de  $k_2$  este salto desaparece, e a transição passa a ser uma transição de fase contínua.

# Capítulo 4

## Modelos com estrutura espacial

Neste capítulo estudaremos um modelo que possui estrutura espacial, o modelo de Ziff, Gulari e Barshad (ZGB). Ele foi proposto para descrever o fenômeno de catálise heterogênea. Mas antes de definirmos o modelo, vamos fazer uma pequena introdução sobre o fenômeno físico da catálise heterogênea, que inspirou o modelo.

### 4.1 Catálise heterogênea

Catálise é a aceleração de uma reação química, feita por uma substância, chamada catalisador, a qual não é consumida durante a reação. A catálise é de extrema importância em inúmeras áreas, como nas indústrias químicas e petrolíferas. Os catalisadores também são essenciais para a redução de poluição atmosférica. A catálise pode ser heterogênea ou homogênea. Na catálise homogênea, o catalisador e as moléculas reagentes estão na mesma fase. Já na catálise heterogênea, o catalisador é um sólido e as moléculas reagentes interagem com a superfície do sólido e estão num estado líquido ou gasoso [27, 28].

Na física estatística, os modelos de catálise heterogênea são um dos principais exemplos de sistema fora do equilíbrio. Nesses sistemas, o estado ativo estacionário é caracterizado por médias macroscópicas que variam lentamente com o tempo, e a probabilidade dos estados microscópicos do sistema não segue a distribuição de Boltzmann, como acontece na mecânica estatística de equilíbrio.

O estudo de processos fora do equilíbrio é mais recente [8, 9], e não se tem um grande conhecimento teórico acerca desses fenômenos, tal como se tem na mecânica estatística de equilíbrio. Para estudar os sistemas fora do equilíbrio, em geral devemos considerar a complexidade da dinâmica microscópica do processo. A dinâmica é então tratada de forma probabilística, em termos das taxas de transição entre os estados microscópicos ou micro-estados do sistema. Essa modelagem estocástica permite que o fluxo de probabilidade entre as configurações seja obtido através de uma equação mestra. Através da resolução desta equação obtemos sua distribuição estacionária, como também, as médias para as quantidades macroscópicas. Na catálise heterogênea, a abordagem microscópica é obtida através de modelos estocásticos em rede. Esses modelos são descrições bem simplificadas da natureza, mas ainda assim são capazes de captar algumas propriedades essenciais, responsáveis pela complexidade fora do equilíbrio.

Neste capítulo estudaremos uma reação bastante importante, o processo de oxidação de  $CO$   $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$ . As moléculas de  $CO$  e de  $O_2$  não reagem entre si na forma gasosa. Porém na presença de um catalisador sólido, a reação é possível. Em sistemas reais, o catalisador nos processos de oxidação de  $CO$   $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$  é representado por partículas de metais nobres do grupo da platina ( $Pt$ ), ródio  $Rh$  ou paládio  $Pd$ , que possuem capacidade de adsorver as moléculas de  $CO$  e  $O_2$ . Sabe-se que para que a reação ocorra, é necessário que ambas as espécies sejam adsorvidas pela superfície do catalisador, de modo a serem capazes de reagirem entre si [29].

Através de experimentos, verificou-se que as moléculas de  $CO$  adsorvem na vertical, requerendo uma pequena área na superfície. Já as moléculas de  $O_2$ , necessitam de uma configuração na superfície que envolve um aglomerado de sítios, pois ambos os átomos são adsorvidos na superfície. No decorrer da adsorção, ocorre a dissociação dos átomos de oxigênio, onde cada um deles fica livre para reagirem independentemente com as moléculas próximas de  $CO$ . Na figura 4.1, é mostrada a representação da estrutura de uma superfície catalítica cristalina com moléculas adsorvidas.

A partir da década de 1970, diversos experimentos [30, 31, 32, 33] revelaram

#### 4.1. CATÁLISE HETEROGÊNEA

---

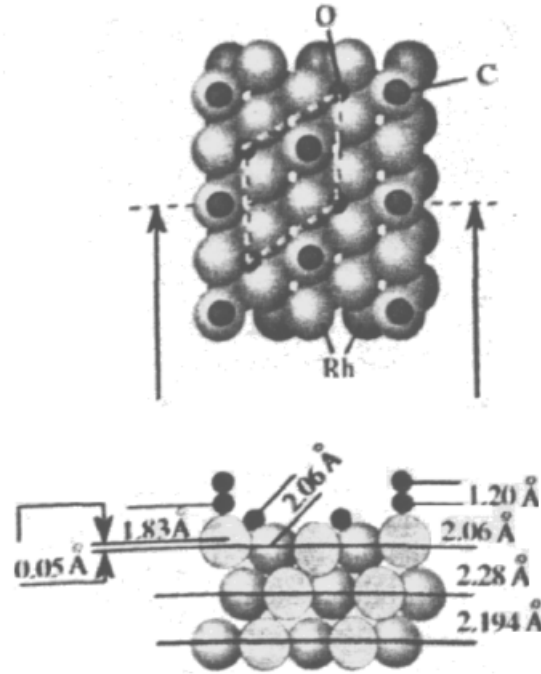


Figura 4.1: Estrutura cristalina de uma superfície (111) de Ródio com moléculas de O e CO adsorvidas. Figura retirada da ref. [28]

a existência de estados estacionários ativos, vista através da produção de  $CO_2$  como função da pressão parcial  $P_{co}$  na câmara. Os dados de um desses experimentos, realizados em superfícies de monocristais de Platina ( $Pt$ ). [30] são mostrados na fig. 4.2. Nesse experimento, os parâmetros de controle utilizado foi a do gás  $P_{co}$  na câmara, enquanto a temperatura  $T$  e a pressão do gás  $O_2$  foram mantidas constantes. Podemos observar que ao aumentarmos  $P_{co}$ , há um aumento da produção de  $CO_2$ , e uma diminuição da fração do cristal coberta por moléculas de oxigênio adsorvidas. Após passarmos por um valor crítico de  $P_{co}$  o panorama muda drasticamente: a produção de  $CO_2$  vai para próximo de zero, enquanto o cristal fica saturado por moléculas de  $CO$ . Diz-se que nesse caso o catalisador está envenenado, e nesse regime ele perde sua utilidade, pois não pode mais converter o gás danoso  $CO$  em  $CO_2$ . Essa transição para o envenenamento é uma transição de fase abrupta (descontínua) e fora do equilíbrio. Além disso, o estado envenenado por  $CO$  pode ser considerado um estado absorvente, para baixas temperaturas.

Outro resultado experimental importante está esquematizado na Figura 4.3.

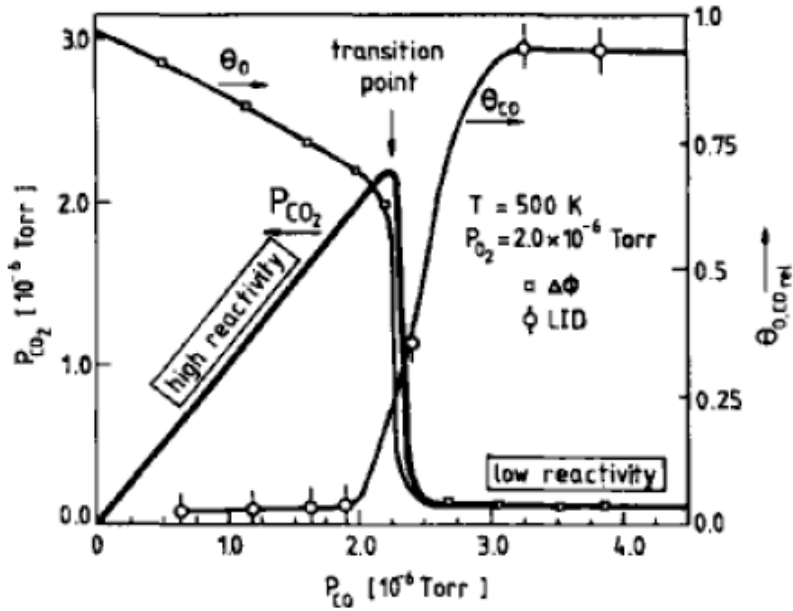


Figura 4.2: Taxa de produção de  $CO_2$  ( $P_{CO_2}$ ), e frações de espécies adsorvidas ( $\theta_{CO}$  e  $\theta_O$ ), em um cristal de Pt(210). A temperatura é fixa  $T = 500K$ , e a pressão parcial de  $O_2$ ,  $P_{O_2} = 2,0 \times 10^{-6}$  Torr. Figura retirada do artigo [30].

No gráfico é mostrado o que ocorre com a taxa de reação (ou produção de  $CO_2$ ) quando aumentamos a temperatura do sistema. Para valores baixos de temperatura, a produção de  $CO_2$  cessa completamente. Nesse caso o sistema atingiu o estado absorvente, como ocorre para a curva à temperatura  $T_1$ . Aumentando a temperatura, chegamos a um limiar em que não ocorre mais o envenenamento por  $CO$ , como pode ser visto à temperatura  $T_2$ . Este efeito está associado a uma desorção espontânea das moléculas de  $CO$  adsorvidas na superfície, devido à agitação térmica das moléculas adsorvidas, que faz com que elas possam voltar ao estado gasoso, abrindo espaço para adsorção de outras espécies. Mesmo assim ainda é visível uma transição entre uma região de alta reatividade para uma região com pouca reatividade. No caso de aumentarmos ainda mais a temperatura, como em  $T_3$ , a fase de baixa

## 4.2. MODELO ZGB

---

reatividade e a transição desaparecem. No entanto há o problema prático de se elevar bastante a temperatura nos reatores.

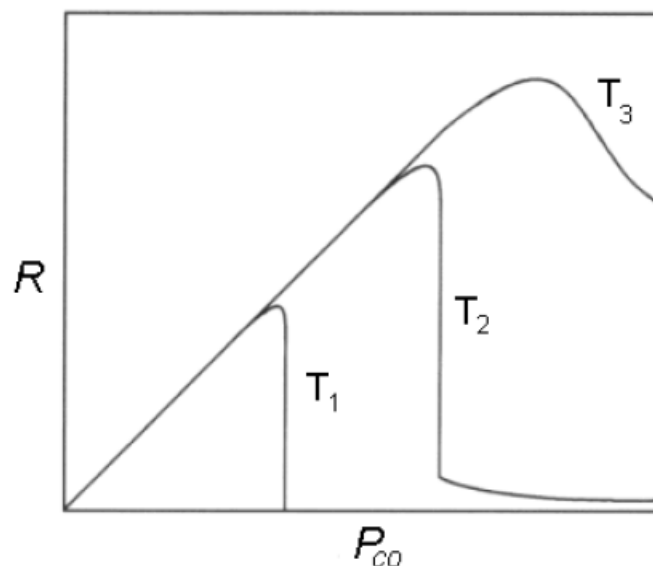
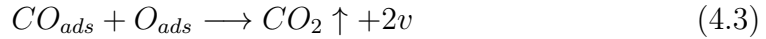


Figura 4.3: Dependência típica da taxa de produção de  $CO_2$  em uma superfície cristalina de Pt em função da pressão parcial de  $CO$  ( $T_1 < T_2 < T_3$ ). Figura retirada de [5]

## 4.2 Modelo ZGB

Baseado nos resultados experimentais e pensando em uma visão mais microscópica do fenômeno, Ziff, Gulari e Barshad (ZGB) criaram em 1986, um modelo com estrutura espacial simples, mas que teve grande repercussão e sucesso em explicar o fenômeno de envenenamento do catalisador. O modelo ZGB é definido da seguinte maneira: a superfície catalítica é modelada

por uma rede quadrada bidimensional de sítios ativos. A reação possui os seguintes passos:



onde  $v$  representa um sítio vazio na rede e o subscrito ads significa que a espécie está adsorvida na superfície.

A adsorção funciona da seguinte forma. O modelo considera que quando as moléculas de  $O_2$  ou de  $CO$  colidem com sítios vazios, elas são adsorvidas imediatamente. A molécula uma vez adsorvida não possui mobilidade e permanece no sítio até que ela reaja com uma molécula do outro tipo. Ao ocorrer a adsorção, a molécula de  $O_2$  se dissocia em dois átomos de oxigênio, cada um adsorvido em um sítio diferente, porém vizinhos. Ou seja, cada molécula de  $O_2$  precisa encontrar um par de sítios vizinhos vazio na rede para que ocorra sua adsorção. Já a molécula  $CO$  necessita apenas de um sítio para a adsorção.

A reação ocorre instantaneamente quando um par de cada espécie,  $O$  e  $CO$ , ocupam sítios adjacentes (também chamados de primeiros vizinhos). Além disso, o produto  $CO_2$  deixa o processo e não interfere na mistura dos gases. A figura 4.7 ilustra esquematicamente o funcionamento das regras do modelo.

Uma simplicidade do modelo é que ele não exige parâmetros de energia. O único parâmetro existente é a probabilidade de que uma molécula colidindo com a superfície seja  $CO$ , que chamaremos  $Y$ . Dessa forma, a probabilidade de chegada de  $O_2$  será dada por  $1 - Y$ . O fator  $Y$  pode ser relacionado com a pressão parcial dos dois gases de modo que:

$$Y = \frac{P_{CO}}{P_{CO} + P_{O_2}} \quad (4.4)$$

O modelo ZGB consegue descrever o comportamento da reação de oxidação de  $CO$  em uma superfície catalítica com regras microscópicas associadas ao processo de reação, ou seja, a eventos de dissociação, absorção, etc. Nas figuras 4.5 e 4.6 a seguir, podemos ver duas configurações obtidas pelas simulações. No primeiro caso, o sistema está na fase ativa, veja que há um número grande de sítios vazios, permitindo uma contínua adsorção e reação



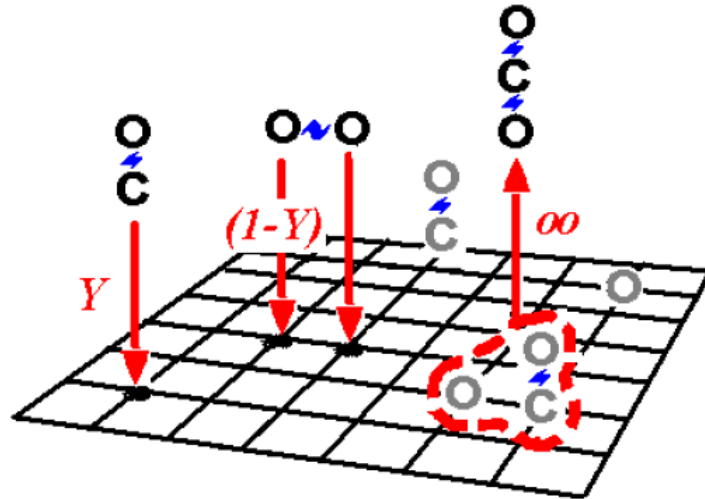


Figura 4.4: Esquema do mecanismo de reação-adsorção para o modelo ZGB fig. retirada [35].

das moléculas. No segundo caso, foi utilizado um valor logo acima da transição, e observa-se que a rede está em processo de envenenamento por CO, que acabará por ocupar toda a rede.

O resultado final das simulações do modelo realizada por Ziff e colaboradores é visto na figura 4.7. Nessa figura podemos observar as frações de sítios ocupada por O e por CO, e a produção de  $CO_2$ . Na simulação podemos ver um estado reativo para  $y_1 < Y < y_2$ , onde  $y_1 = 0.389(5)$  e  $y_2 = 0.525(1)$ . Fora desse intervalo, existem na simulação dois estados absorventes, um envenenado por O e outro por CO. A transição para o estado envenenado por O é contínua, enquanto a transição para o estado envenenado por CO é descontínua. Aqui devemos comentar que em sistemas reais a transição contínua de envenenamento para O não ocorre. No entanto, o modelo teve bastante sucesso em modelar a transição descontínua.

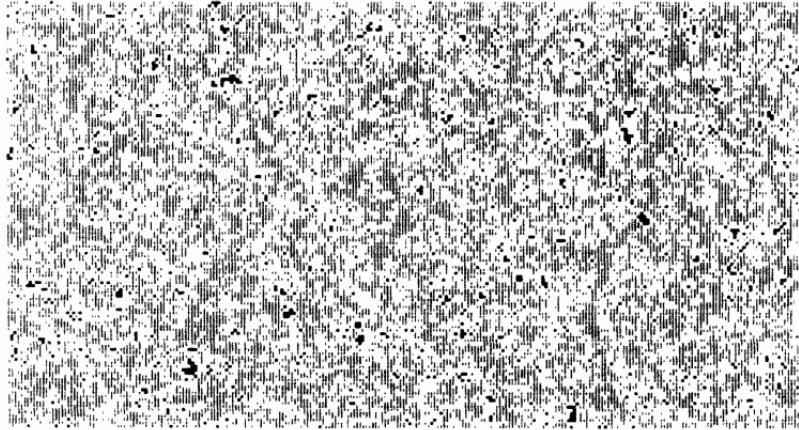


Figura 4.5: Vista da superfície catalítica obtida através de simulação computacional para  $Y = 0,5$ . As áreas pretas estão ocupadas por CO e as cinzas por O. Em branco estão os sítios vazios. Figura retirada de [12].



Figura 4.6: Vista da mesma superfície catalítica obtida através de simulação computacional agora para  $Y = 0,527$ . Figura retirada de [12].

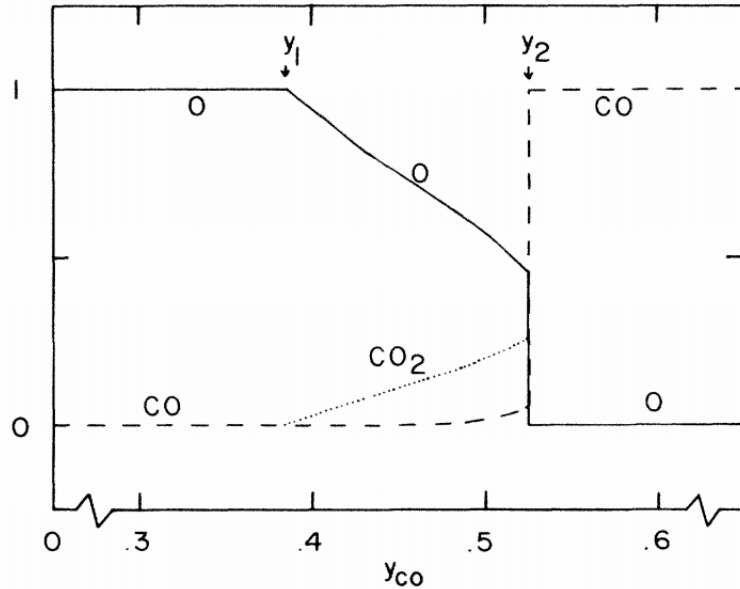


Figura 4.7: Fração de sítios ocupada por O (curvas sólidas) e por CO (curvas pontilhadas) obtidas através de simulação computacional. Os pontos  $y_1$  e  $y_2$  representam as transições para os estados envenenados por O e por CO, respectivamente. Figura retirada de [5].

### 4.3 Teoria Cinética de Campo Médio

Diferentemente dos modelos de Schlögl, que consideram um reator bem misturado, no modelo ZGB a estrutura espacial da rede adiciona uma complexidade maior na análise. Isso acontece porque os sítios incluem correlações espaciais no modelo. Dessa forma, uma abordagem exata fica muito complicada, devido a termos que considerar todos os sítios da rede nos cálculos. Por conta disso, existem teorias aproximativas, das quais a mais comum é a teoria de campo médio. As teorias de campo médio deste tipo frequentemente são úteis na obtenção de uma idéia do diagrama de fases. A seguir, discutiremos a teoria de campo médio de sítios desenvolvida por Oliveira e Dickman no

artigo [13].

### 4.3.1 Aproximação de sítios

A aproximação de sítios assume homogeneidade espacial e despreza as correlações espaciais entre as moléculas adsorvidas. Nessa aproximação, usaremos como variáveis dinâmicas as frações de CO e O na rede,  $\theta_{CO}$  e  $\theta_O$ , respectivamente. A fração de sítios vazios é dada por  $\theta_v = 1 - \theta_{CO} - \theta_O$ . Para simplificar a notação, e para enfatizar o caráter de monômero da molécula CO no modelo, a partir de agora denotaremos o monômero CO simplesmente por  $c$  ( $\theta_c = \theta_{co}$ ). No modelo ZGB as reações entre  $c$  e  $o$  são instantâneas, de forma que existe a existência de pares  $c$ - $o$  proibida. A aproximação de sítios trata cada sítio como estatisticamente independente dos demais, exceto pelo fato de que  $\theta_{oc} = \theta_{co} = 0$ . (Nós usamos  $\theta_{ij}$  para denotar a probabilidade conjunta de que, em uma rede quadrada, o primeiro sítio do par está no estado  $i$  e o outro no estado  $j$ . Por simetria  $\theta_{ji} = \theta_{ij}$ .)

#### I. Contando os sítios e pares da rede na aproximação de sítios

Em uma rede quadrada de  $N$  sítios, com condições periódicas de contorno, de forma que cada sítio possui exatamente quatro primeiros vizinhos, existem  $2N$  pares de sítios. Sejam  $N_i$  o número de sítios no estado  $i$  e  $N_{ij}$  o número de pares nos estados  $i$  e  $j$ , usando a mesma convenção usada para  $\theta_{ij}$ . Então temos as seguintes relações:

$$N_v = \frac{1}{2}(N_{vv} + N_{vo} + N_{vc}) \quad (4.5)$$

$$N_o = \frac{1}{2}(N_{oo} + N_{vo}) \quad (4.6)$$

$$N_c = \frac{1}{2}(N_{cc} + N_{vc}) \quad (4.7)$$

Dividindo as expressões acima pelo número total de sítios  $N$ , obtemos relações análogas para as frações.

$$\theta_v = \frac{1}{2}(\theta_{vv} + \theta_{vo} + \theta_{vc}) \quad (4.8)$$

$$\theta_o = \frac{1}{2}(\theta_{oo} + \theta_{vo}) \quad (4.9)$$

$$\theta_c = \frac{1}{2}(\theta_{cc} + \theta_{vc}) \quad (4.10)$$

Para calcular os valores dos números de pares, precisamos utilizar o conceito de probabilidade condicional. Assim, a probabilidade de um sítio ser do tipo  $i$ , dado que seu vizinho é do tipo  $j$  é dada por:

$$P(i | j) = \frac{P(ij)}{P_j} = \frac{\theta_{ij}}{\theta_j} \quad (4.11)$$

No modelo ZGB, temos  $\theta_c = \theta_{vc} + \theta_{cc} + \theta_{oc}$ . Como  $\theta_{oc} = 0$ , então:

$$P(v | c) = \frac{\theta_{vc}}{\theta_{vc} + \theta_{cc}}. \quad (4.12)$$

Até aqui, o cálculo foi exato. A partir de agora, lançaremos mão da aproximação de sítios, que significa que faremos

$$\theta_{ij} = \theta_i \theta_j, \quad (4.13)$$

o que trunca as correlações que poderiam existir entre os pares de sítios. Em outras palavras, os sítios são tratados como se fossem independentes de seus vizinhos.

Assim, a equação 4.12 fica

$$P(i | j) = \frac{\theta_v \theta_c}{\theta_v \theta_c + \theta_c^2} = \frac{\theta_v}{\theta_v + \theta_c} \quad (4.14)$$

Seja  $\theta_{o|o}$  a probabilidade condicional de que um sítio possua um átomo de O, dado que um de seus vizinhos também possui, então

$$N_{oo} = 2N_o \theta_{o|o} = 2N_o \frac{\theta_o}{\theta_o + \theta_v} \quad (4.15)$$

onde usamos o fato de que se um sítio está ocupado por O, então seu primeiro vizinho pode possuir um C. Pela mesma razão

$$N_{ov} = 2N_o \frac{\theta_v}{\theta_o + \theta_v} \quad (4.16)$$

$$N_{cc} = 2N_c \frac{\theta_c}{\theta_o + \theta_v} \quad (4.17)$$

$$N_{cv} = 2N_c \frac{\theta_v}{\theta_c + \theta_v} \quad (4.18)$$

Combinando as equações obtemos:

$$N_{vv} = 2N_v \left[ 1 - \frac{\theta_o}{\theta_o + \theta_v} - \frac{\theta_c}{\theta_c + \theta_v} \right] \quad (4.19)$$

Agora, lembrando que  $\theta_{ij} = N_{ij} = 2N$  e  $\theta_{ij} = \theta_{ij}/\theta_j$ , nós podemos associar taxas a cada um dos vários eventos de adsorção e reação presentes no modelo.

## II. Enumerando os eventos de transição do modelo

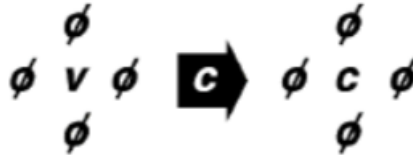
Os eventos possíveis são os listados na tabela a seguir:

<i>Evento</i>	Descrição
1. $v + c \downarrow \rightarrow c$	chegada e adsorção de um $c$
2. $v + c \downarrow \rightarrow v$	chega um $c$ , que reage com um $o$ , deixando o sítio vazio.
3. $vv + oo \downarrow \rightarrow oo$	chegada e adsorção de $oo$
4. $vv + oo \downarrow \rightarrow vo$	chega $oo$ , um deles reage com um $c$
5. $vv + oo \downarrow \rightarrow vv$	chega $oo$ , que reagem com dois $c$

Tabela 4.1: Listagem dos eventos possíveis no modelo ZGB.

Vamos agora deduzir as taxas relativas a cada um dos cinco eventos da tabela acima.

### 1. Chegada e adsorção de um $c$ na rede



### 4.3. TEORIA CINÉTICA DE CAMPO MÉDIO

---

A chegada de uma molécula tipo  $c$  na rede ocorre a uma probabilidade intrínseca de  $Y$ , e requer um sítio vazio cujos quatro primeiros vizinhos estejam livres de  $o$ . A probabilidade do sítio escolhido para adsorção ser vazio é  $\theta_v$ . A probabilidade de que um sítio não abrigue  $o$ , dado que um de seus primeiros vizinhos está vago é dada por  $1 - \theta_{o|v} = \theta_v = (\theta_o + \theta_v)$ . Como temos quatro primeiros vizinhos em uma rede quadrada, e assumimos a independência entre eles, temos que a probabilidade de nenhum dos vizinho do sítio escolhido possuir  $o$  é

$$(1 - \theta_{o|v})^4 = \left( \frac{\theta_v}{\theta_o + \theta_v} \right)^4$$

Assim, a taxa  $W_1$  de adsorção não reativa de  $c$  relativa ao evento 1 é dada pelo produto da probabilidade de chegada  $Y$  pela probabilidade do sítio escolhido estar vazio e não haver nenhum  $o$  vizinho para reagir com ele. Logo,

$$W_1 = Y\theta_v \left( \frac{\theta_v}{\theta_o + \theta_v} \right)^4 \quad (4.20)$$

#### 2. Chegada e reação de um $c$ na rede



Neste caso, ocorre a reação instantânea do  $c$  adsorvido com um dos  $o$  dos sítios vizinhos. Assim, temos como no caso anterior, a probabilidade do sítio escolhido ser vazio,  $\theta_v$ , mas agora, devemos olhar a probabilidade pelo menos um vizinho  $o$ , que é dada por  $1 - (1 - \theta_{o|v})^4$ . Dessa forma, a taxa deste evento fica

$$W_2 = Y\theta_v \left[ 1 - \left( \frac{\theta_v}{\theta_o + \theta_v} \right)^4 \right] \quad (4.21)$$

#### 3. Chegada e adsorção de um $oo$ na rede



Temos que olhar a probabilidade de ambos os sítios escolhidos estarem vazios, que é igual a  $\theta_{vv}$ . Usando a equação 4.19, temos que

$$\theta_{vv} = \theta_v \left[ 1 - \frac{\theta_o}{\theta_o + \theta_v} - \frac{\theta_c}{\theta_c + \theta_v} \right] \quad (4.22)$$

Ao mesmo tempo, os dois sítios vazios não podem ter nenhum vizinho ocupado por um  $c$ . A probabilidade disso ocorrer é

$$\left( \frac{\theta_v}{\theta_c + \theta_v} \right)^6.$$

O fator 6 é devido ao fato que, na rede quadrada, um par de sítios adjacentes possui seis vizinhos (três para cada). A probabilidade de chegada de uma molécula  $oo$  é  $(1 - Y)$ , logo obtemos a taxa do evento 3, como

$$W_3 = (1 - Y)\theta_{vv} \left( \frac{\theta_v}{\theta_c + \theta_v} \right)^6 \quad (4.23)$$

#### 4. Chegada de um $oo$ com reação com um $c$ na rede



A probabilidade de ambos os sítios escolhidos serem  $v$  é  $\theta_{vv}$ . E entre os vizinhos dos sítios escolhidos devemos ter um vizinho de um dos sítios ocupado por  $c$  e o outro sítio escolhido não pode ter nenhum  $c$ . A probabilidade de tal configuração é

$$\left[ 1 - \left( \frac{\theta_v}{\theta_c + \theta_v} \right)^3 \right] \left( \frac{\theta_o}{\theta_c + \theta_v} \right)^3$$



### 4.3. TEORIA CINÉTICA DE CAMPO MÉDIO

---

Dessa forma, obtemos que a taxa desse evento é

$$W_4 = 2(1 - Y)\theta_{vv} \left( \frac{\theta_v}{\theta_c + \theta_v} \right)^3 \left[ 1 - \left( \frac{\theta_v}{\theta_c + \theta_v} \right)^3 \right]. \quad (4.24)$$

Observe que neste caso incluímos um fator combinatório 2, pois a reação pode acontecer no sítio da esquerda (como na figura) ou no sítio da direita.

5. Chegada de um  $oo$  em que os dois átomos reagem na rede



Novamente, a probabilidade de ambos os sítios escolhidos serem  $v$  é  $\theta_{vv}$ . Agora, para ambos reagirem, cada sítio deve ter pelo menos um vizinho que seja  $c$ . A probabilidade disso é dada por

$$\left[ 1 - \left( \frac{\theta_v}{\theta_c + \theta_v} \right)^3 \right]^2$$

Assim, a taxa deste evento fica

$$W_5 = (1 - Y)\theta_{vv} \left[ 1 - \left( \frac{\theta_v}{\theta_c + \theta_v} \right)^3 \right]^2 \quad (4.25)$$

#### 4.3.2 A equação de movimento

Chamando

$$\left( \frac{\theta_v}{\theta_o + \theta_v} \right)^4, \quad (4.26)$$

$$\gamma = \left( \frac{\theta_v}{\theta_c + \theta_v} \right)^3, \quad (4.27)$$

e lembrando que

$$\theta_{vv} = \theta_v \left[ 1 - \frac{\theta_o}{\theta_o - \theta_v} - \frac{\theta_c}{\theta_c + \theta_v} \right], \quad (4.28)$$

podemos resumir as taxas obtidas na seção anterior na seguinte tabela.

<i>Evento</i>	<i>Taxa</i>	<i>(c, o, v) para</i>
1. $c + v \downarrow \rightarrow c$	$W_1 = Y\theta_v \alpha$	$(c + 1, o, v - 1)$
2. $c + v \downarrow \rightarrow v$	$W_2 = Y\theta_v(1 - \alpha)$	$(c, o - 1, v + 1)$
3. $vv + oo \downarrow \rightarrow oo$	$W_3 = (1 - Y)\theta_{vv}\gamma^2$	$(c, o + 2, v - 2)$
4. $vv + oo \downarrow \rightarrow vo$	$W_4 = 2(1 - Y)\theta_{vv}\gamma(1 - \gamma)$	$(c - 1, o + 1, v)$
5. $vv + oo \downarrow \rightarrow vv$	$W_5 = (1 - Y)\theta_{vv}(1 - Y)^2$	$(c - 2, o, v + 2)$

Tabela 4.2: Taxas e variação nas configurações de cada um dos eventos do modelo ZGB.

A contribuição de um dado processo para a evolução temporal da fração de um reagente  $i$  na rede é dado pela soma do produto entre a taxa  $W_k$  dos eventos  $k$  relacionados e o número de moléculas adsorvidas do tipo  $i$ . Se há reação e os reagentes adsorvidos são consumidos, temos uma contribuição negativa. Assim, podemos escrever

$$\dot{\theta}_i = \sum_k (\Delta N_i) W_k \quad (4.29)$$

Desta forma, obtemos as seguintes reações de movimento para o modelo ZGB:

$$\dot{\theta}_o = 2W_3 + W_4 - W_2 \quad (4.30)$$

$$\dot{\theta}_c = W_1 - W_4 - 2W_5 \quad (4.31)$$

Substituindo as taxas da tabela 4.2, chegamos às equações

$$\dot{\theta}_o = 2\bar{Y}\dot{\theta}_{vv}\gamma - Y\theta_v(1 - \alpha) \quad (4.32)$$

$$\dot{\theta}_c = Y\theta_v\alpha - 2\bar{Y}\theta_{vv}(1 - \gamma) \quad (4.33)$$

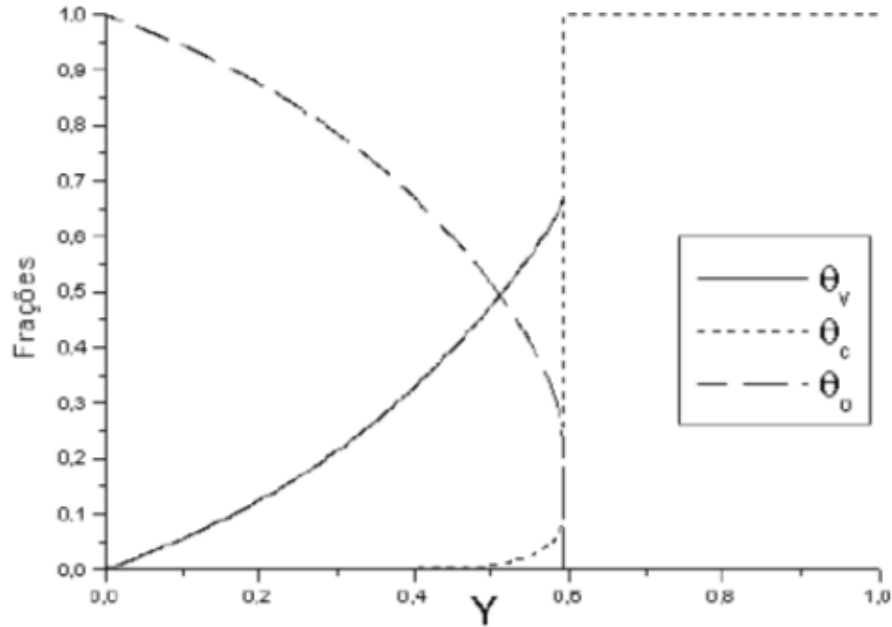


Figura 4.8: Fração de sítios vazios  $\theta_v$ , ocupados por O,  $\theta_o$  e ocupados por CO,  $\theta_c$  na aproximação de sítios do modelo ZGB.

A figura 4.8 mostra o resultado de uma integração numérica das equações de movimento obtidas pela aproximação de sítios do modelo ZGB. Observe que ela consegue reproduzir a transição descontínua, mas não a contínua. Na aproximação a transição ocorre em  $Y = 0.561$ , em contraste com o valor real de  $Y = 0.525$ .

### 4.3.3 Aproximações de ordem superior

A aproximação de sítios que utilizamos neste capítulo é a mais simples de uma série de aproximações, baseadas em aproximações de aglomerados, que surgiram no estudo de modelos de equilíbrio [36]. Um melhor resultado poderia ser obtido através de uma aproximação de pares, que fornece uma melhor imagem do diagrama de fases, incluindo a transição de segunda ordem [37]. Por outro lado, o valor dos pontos críticos, como o da transição de segunda ordem não são determinados com precisão, e os expoentes críticos

também não refletem os valores reais [38]. Em geral, os resultados se tornam progressivamente melhores com o aumento do número de sítios [39, 40].

# Capítulo 5

## Conclusões

Nesta dissertação, realizamos uma revisão de alguns resultados sobre transições de fase em modelos de reações químicas. No primeiro capítulo, fizemos uma breve introdução sobre as ideias relacionadas às transições de fase e a importância do seu estudo em diversas áreas da ciência.

No capítulo 2, fizemos uma revisão sobre as transições de fase descontínuas nos modelos em equilíbrio. Modelos em equilíbrio possuem uma base teórica bem estabelecida, sendo descritos por uma distribuição de probabilidade, definidos por um Hamiltoniano ou função de energia, onde sua distribuição de probabilidade é dada pela distribuição de Boltzmann. Estudamos como exemplo o modelo fenomenológico de Van der Waals, que descreve uma transição sólido-líquido. Discutimos as propriedades do modelo, bem como a metaestabilidade que surge nessas transições.

No capítulo 3 retratamos as transições de fase em modelos de reação química, que apresentam transições de fase fora do equilíbrio. Estudamos os dois modelos de Schlögl para reações químicas. O primeiro modelo apresenta uma transição contínua e o segundo uma transição descontínua. Na transição de 1ª ordem mostramos a analogia com a transição da água e já na de 2ª ordem há semelhança transição de fase ferromagnética para paramagnética.

No capítulo 4, estudamos o modelo de catálise heterogênea ZGB. Os modelos de catálise heterogênea são exemplos de sistemas fora do equilíbrio com estrutura espacial. O modelo proposto por ZGB obteve sucesso ao descrever o comportamento da reação de oxidação de CO em uma superfície catalítica. Descrevemos o modelo ZGB, onde a superfície catalítica é modelada em uma rede quadrada bi-dimensional de sítios ativos. Fizemos uma abordagem teórica por meio de uma teoria cinética de campo médio, sendo útil na obtenção do diagrama de fases.

## *CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES*

---

Como possíveis extensões deste trabalho, podemos citar o estudo de modelos mais realistas, que podem incluir desordem espacial [41], que está relacionada a imperfeições e impurezas na rede, e também a desordem temporal [42, 43], que inclui um efeito sazonal no modelo, como por exemplo a entrada periódica de espécies químicas no reservatório.

# Referências Bibliográficas

- [1] S.R.A. Salinas, "Introdução à Mecânica Estatística" (EdUsp, São Paulo, 2013)
- [2] L. E. Reichl, "A Modern Course in Statistical Physics". (New York: Wiley Interscience, 1998.)
- [3] Herbert B. Callen; Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. Wiley; 2 edition (1985).
- [4] Greiner, Neise and Stöcker; Thermodynamics and Statistical Mechanics (Classical Theoretical Physics); Springer (2001).
- [5] J. Marro e R. Dickman, "Nonequilibrium phase transitions in lattice modes", ( Cambridge Univerty Press, Cambridge, 1999).
- [6] G. Ódor, "Universality In Nonequilibrium Lattice Systems: Theoretical Foundations", ( World Scientific, Singapore, 2007)
- [7] T. Tomé e M.J. Oliveira, "Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade" (EdUsp, São Paulo, 2014)
- [8] M. Henkel, H. Hinrichsen and S. Lubeck, "Non-Equilibrium Phase Transitions Volume I: Absorbing Phase Transitions", (Springer- Verlag, The Netherlands,2008)
- [9] H. Hinrichsen, Non- equilibrium critical phenomena and phase transitions into absorbing states, Adv. Phys. 49, 815 (2000)
- [10] R. Pastor- Satorras, C. Castellano, P. Van Mieghem, and A. Vespignani, Epidemic processes in complex networks, Rev. Mod. Phys. 87, 985 (2015).
- [11] M.M. de Oliveira and R. Dickman, The advantage of being slow: the quasi-neutral contact process, PLoS ONE 12 (8), e0182672 (2017).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [12] R. M. Ziff, E. Gulari, and Y. Barshad, Kinetic phase transitions in an irreversible surface- reaction, *Phys. Rev. Lett.* 56, 2553 (1986).
- [13] M. M. de Oliveira and R. Dickman, Quasi- stationary distributions for models of heterogeneous, *Physica A* 343, 525 (2004).
- [14] C. Castellano, S. Fortunato, and V. Loreto, Statistical physics of social dynamics, *Rev. Mod. Phys.* 81, 591 (2009).
- [15] J.M. Encinas, P.E. Harunari, M..M. de Oliveira and C.E. Fiore , Fundamental ingredients for discontinuous phase transitions in the inertial majority vote model *Scientific reports* 8 (1), 1-9 (2016).
- [16] M. M. de Oliveira, R. V. Santos and R. Dickman, "Symbiotic Two-species contact process", *Phys. Rev. E* 86, 011121 (2012).
- [17] M. M. de Oliveira and R. Dickman, Phase diagram of the symbiotic two-species contact process, *Phys. Rev. E* 90, 032120 (2014).
- [18] W. Cai, L. Chen, F. Ghanbarnejad and P. Grassberger, Avalanche outbreaks emerging in cooperative contagions, *Nature* 11 (11), 936 (2015).
- [19] L. Bottcher, J. Nagler, H. J. Herrmann, Critical behaviors in contagion dynamics, *Phys. Rev. Lett.* 118, 088301 (2017).
- [20] M. M. de Oliveira, M. G. E. da Luz and C. E. Fiore, Generic finite size scaling for discontinuous nonequilibrium phase transitions into absorbing states, *Phys. Rev. E* 92, 062126 (2015).
- [21] M.M. de Oliveira, M.G.E. da Luz and C.E. Fiore, Finite-size scaling for discontinuous nonequilibrium phase transitions, *Physical Review E* 97 (6), 060101 (2018).
- [22] J. D. van der Waals; (1873). *Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeïstoftoestand.* University of Leiden.
- [23] M.J. de Oliveira , *Termodinâmica* ( São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005).
- [24] H. Eugene, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* Oxford University Press



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [25] T.L. Hill, "An Introduction to Statistical Thermodynamics"[Dover Books on Physics], Chicago: R.R. Donnelly (Courier/Dover) 2012.
- [26] F.Schlögl, Chemical reaction models for nonequilibrium phase-transitions. *Z. Phys.* 334,147, 1972.
- [27] V.P. Zhdanov, Impact of surface science on the understanding of Kinetics of heterogeneous catalytic reactions. *Surf. Sci*, v.500,n. 1-3, p.966- 985, 2002.
- [28] G.Ertl, H. Freund. Catalysis and surface science. *Phys. Today*, v. 52, n. 1, p. 32- 38, 1999.
- [29] T. Engel e G. Ertl, Molecular-beam investigation of catalytic-oxidation of CO on Pd(111). *J. Chem. Phys.*, v. 69, n. 3, p. 1267- 1281, 1978.
- [30] M. Ehsasi et al. Steady and nonsteady rates of reaction in a heterogeneously catalyzed reaction: Oxidation of CO on platinum, experiments and simulations. *J. Phys*, v. 91, n. 8, p. 4949- 4960, 1989.
- [31] K. Christmann e G. Ertl, Adsorption of carbon-monoxide on silverpalladium alloys. *Surf. Sci.*, v. 33, n. 2, p. 254, 1972.
- [32] A.Golchet e J.M. White, Rates and coverages in low-pressure Pt catalyzed oxidation of carbon-monoxide. *J. Catal.*, v. 53, n. 2, p. 266- 279, 1978.
- [33] T. Matsushima e M. Hashimoto, Kinetics and mechanism of CO oxidation over polycrystalline iridium. *J. Catal.*, v. 58, n. 2, p.303- 312, 1979.
- [34] S. Schwegmann et al. The atomic geometry of the O and CO+O phase on Rh(111). *Surf. Sci*, v. 375, n. 1, p. 91,106, 199
- [35] M.M. de Oliveira, Distribuições Quase-Estacionárias em Modelos de Catalise Heterogênea, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais,2003.
- [36] R. Kikuchi A theory of cooperative phenomena. *Phys. Rev.*, v. 81, n. 6, p.988-1003, 1951.
- [37] R. Dickman, Kinetic phase transitions in a surface-reaction model: Mean-field theory. *Phys. Rev. A*, v. 34, n. 5, p. 4246/4250, 1986.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [38] I. Jensen; Fogedby, H.; Dickman, R. Critical exponents for an irreversible surface-reaction model. *Phys. Rev. A*, v. 41, n. 6, p. 3411- 3414, 1990.
- [39] J. Köhler e D. Ben-Avraham, The monomer-dimer model of heterogeneous catalysis with a finite reaction rate. *J. Phys. A* 25, L141, 1992.
- [40] D. Ben-Avraham e J. Köhler, Mean-field (n,m)-cluster approximation for lattice models. *Phys. Rev. A* 45, 8358, 1992.
- [41] M. M. de Oliveira, S. G. Alves and S. C. Ferreira, Continuous and discontinuous absorbing- state phase transitions on Voronoi- Delaunay random Lattices, *Phys. Rev E* 93, 012110 (2016).
- [42] M.M. de Oliveira e C.E Fiore, Temporal disorder does not forbid discontinuous absorbing phase transitions in low-dimensional systems, *Physical Review E* 94 (5), 052138 (2016).
- [43] C.E. Fiore, M.M. de Oliveira and J.A. Hoyos, Temporal disorder in discontinuous nonequilibrium phase transitions: General results, *Physical Review E* 98 (3), 032129 (2018).