

# Líquidos sob pressão negativa: levantamento bibliográfico e conclusões

André de Oliveira Guerrero<sup>1</sup> (IC), Adalberto B.M.S. Bassi<sup>1\*</sup> (PQ)

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6154, CEP 13084-971, Campinas, SP, Brasil  
E-mail: bassi@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: Pressão Negativa, Curva Spinodal, Transição Vítreas.

## Introdução

A polêmica mais básica e atual, em termodinâmica, envolve uma sutileza: as termodinâmicas clássica e estatística gibbsiana de fato exigem o equilíbrio, ou basta impor a homogeneidade, entendendo-se esta como a igualdade, em todos os pontos do sistema, do valor de cada uma de suas propriedades intensivas? Neste último caso, ao invés do processo reversível ou quase-estático (a opção varia de autor para autor), ter-se-á o processo homogêneo, a variável tempo retornará à termodinâmica clássica, após uma ausência de um século e meio e a segunda lei terá uma nova interpretação<sup>1</sup>! Não se trata, portanto, de uma discussão sem importância.

É evidente que o equilíbrio não exige a homogeneidade (imagine-se, por exemplo, um equilíbrio de fases), mas a homogeneidade, também, não exige o equilíbrio. De fato, vapores supersaturados, líquidos superaquecidos etc. são homogêneos, mas não se encontram em equilíbrio. Portanto, a aplicabilidade das termodinâmicas clássica e estatística gibbsiana, a tais estados, reveste-se de significativo interesse conceitual. Em especial, há interesse no estado vítreo, porque este não é metaestável, mas sim instável<sup>2</sup>.

Outro estado de não equilíbrio que merece atenção é o do líquido sob pressão negativa. Um líquido, em temperatura fixa, mantém-se estável enquanto a pressão for abaixada até ao valor da sua pressão de vapor. Em pressões inferiores a esta, tem-se um líquido superaquecido ou um gás estável. Mas o gás desaparece na pressão nula, enquanto que o estado de não equilíbrio existe não apenas na pressão nula, como também em pressões negativas (líquido sob tração). A água, por exemplo, admite pressões da ordem de -140 MPa, ou 1400 atmosferas negativas<sup>3</sup>. A termodinâmica clássica vem sendo aplicada a líquidos sob tração, dentro de limites definidos por uma curva chamada spinodal<sup>4</sup>, prevista pela teoria da homogeneidade como sendo o limite de aplicabilidade da termodinâmica clássica, em substituição à condição de equilíbrio<sup>5</sup>.

## Resultados e Discussão

Uma abrangente revisão<sup>4</sup> da bibliografia recente, referente a pesquisas sobre estados de não equilíbrio,

inclui centenas de publicações. Dela emergem fatos como a dificuldade de obtenção de

resultados experimentais reprodutíveis, o intenso uso de dinâmica molecular e de métodos estatísticos, diagramas de fase bem diferentes dos tradicionais e controversias. Revisões específicas, para hélio líquido, confirmam este panorama<sup>6-7</sup>.

Uma revisão da história destas pesquisas<sup>8</sup> indica que líquidos sob pressão negativa foram, durante séculos (a primeira notícia remonta a 1663), considerados magia e diversão, jamais um assunto científico. Por outro lado, os estudos hoje realizados incluem cavitação e nucleação, comportamento do hélio líquido e cristalização de polímeros, sempre sob pressões negativas. Tais estudos exigem sofisticados conhecimentos de mecânica quântica, de estatística e de fenômenos de superfície.

## Conclusões

A primeira crítica bem fundamentada à termodinâmica atemporal, restrita ao equilíbrio, foi liderado por Planck<sup>9</sup>. Em seguida, veio a termodinâmica dos processos irreversíveis<sup>10,11</sup>. Depois, apareceu a termodinâmica dos meios contínuos<sup>1,5</sup>, cuja introdução é a dos processos homogêneos. Agora, pesquisas sobre os mais variados estados reais de não equilíbrio decidirão a polêmica citada no início da Introdução.

## Agradecimentos

Ao CNPq, pela bolsa de IC que possibilita este trabalho.

<sup>1</sup> Truesdell, C. A. *Rational Thermodynamics* **1984**, Springer, 2<sup>a</sup> ed.

<sup>2</sup> Nemilov, S. V. *Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State* **1995**, CRC.

<sup>3</sup> Zheng, Q.; Durben, D. J.; Wolf, G. H. e Angeli C. A. *Science* **1991**, *254*, 829.

<sup>4</sup> Imre, A. R. ; Maris, H. J. e Williams, P.R. (editores) *Liquids Under*

*Negative Pressure*, NATO Science Series **2002**, Kluwer.

<sup>5</sup> Truesdell, C. A.; Bharatha, S. *The Concepts and Logic of Classical Thermodynamics as a Theory of Heat Engines – Rigorously Constructed upon the Foundations laid by S. Carnot and F.*

Reech

1988, Springer.

<sup>6</sup> Caupin, F.; Balibar S. e Maris H. J. *Phys. B - Condens. Matter* **2003**,

329, 356.

<sup>7</sup> Balibar S.; Caupin, F. *J. Phys.:Condens. Matter* **2003**, 15, S75.

<sup>8</sup> Kell, G. S. *Am. J. Phys.* **1983**, 51, 1038.

<sup>9</sup> Planck, M. K. E. L. *Wissenschaftliche Selbstbiographie* **1948**, Barth.

<sup>10</sup> Prigogine, I. e Defay, R. *Chemical Thermodynamics* **1954**, Longmans.

<sup>11</sup> DeGroot, S. R. e Mazur, P. *Non-equilibrium Thermodynamics* **1962**,

North-Holland.