



*Universidade Estadual de
Maringá*

Pós-Graduação em Física

Maria Luiza Weiller

A UTILIZAÇÃO DA INTERFEROMETRIA ÓPTICA PARA O
ESTUDO DO COEFICIENTE TÉRMICO DO ÍNDICE DE
REFRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS EM FUNÇÃO DA
TEMPERATURA.

Orientador:

Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá –PR, Outubro de 2004



Universidade Estadual de Maringá

Pós-Graduação em Física

Maria Luiza Weiller

A UTILIZAÇÃO DA INTERFEROMETRIA ÓPTICA PARA O
ESTUDO DO COEFICIENTE TÉRMICO DO ÍNDICE DE
REFRAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS EM FUNÇÃO DA
TEMPERATURA.

Dissertação à ser apresentada ao
Departamento de Física da Universidade
Estadual de Maringá, como requisito para
obtenção do título de mestre em Física.

Agradecimentos

- Primeiramente à Deus;
- Aos meus pais Mário Weiller e Maria de Fátima C. Weiller e os meus irmãos Lúcio C. Weiller e Mário C. Weiller, pelo incentivo e apoio aos estudos;
- À Marcos Fernandes Câmara pelo amor, dedicação e carinho durante todo esse trabalho;
- Em especial ao Prof. Dr. Antonio Medina Neto, pela sua orientação, atenção durante a realização deste trabalho, pela paciência e principalmente pela sua compreensão;
- Aos amigos de graduação, Otávio Akira Sakai e Josiane Cristina Dias.
- Aos meus amigos Débora Weiller, Aparecido Weiller Júnior, Gláucia D. Weiller, Vanessa Schramm Bernardes e Michele M. Longo.
- À minha tia em especial que me ajudou Luzia Weiller.
- A todos os funcionários do DFI, em especial à Akiko Nisida secretária da pós-graduação.
- À CNPq, CAPES e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.
- Agradeço aos professores do grupo de Cristais Líquidos do Departamento de Física da UEM pelas as amostras de etanol e água deionizada e ao professor Adley Rubira do Departamento de Química da UEM pelas amostras de NaCl.
- E a todos que contribuíram de uma forma direta ou indireta neste trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	VI
SÍMBOLO DAS CONSTANTES	VII
RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO	10
CAPITULO 2 –ASPECTOS TEÓRICOS	15
2.1 - O COEFICIENTE TÉRMICO DO CAMINHO ÓPTICO	15
2.2 – O COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA	17
2.3 - O ÍNDICE DE REFRAÇÃO E A POLARIZABILIDADE.....	19
2. 4 – O COEFICIENTE TÉRMICO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO (dn/dT)	36
CAPITULO 3 – INTERFEROMETRIA ÓPTICA.....	40
3.1 - PRINCÍPIO DA SUPERPOSIÇÃO.....	41
3.2 - INTERFERÊNCIA DE DUAS ONDAS MONOCROMÁTICAS.....	41
3.3 – INTERFERÊNCIA DE DOIS FEIXES EM UMA PLACA PARALELA	43
3.4 - INTERFERÊNCIA DE MÚLTIPLOS FEIXES	45
CAPITULO 4 – MÉTODO EXPERIMENTAL	49
4.1 - MONTAGEM	49
4.2 - AS MEDIDAS DE dn/dT	52
4.3 -AMOSTRAS UTILIZADAS	54
4.3.1 - SOLUÇÃO DE ÁGUA E ETANOL	54
4.3.2 - SOLUÇÃO DE NaCl EM ÁGUA	55
CAPITULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
6.1 – MEDIDAS DO dn/dT EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A MISTURA DE ETANOL EM ÁGUA	56
6.2 - MEDIDAS DE dS/dT EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A MISTURA DE NaCl EM ÁGUA	75
CAPITULO 6. CONCLUSÃO	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86

Índice de figuras

FIGURA 1: MECANISMOS DE POLARIZAÇÃO [26]	23
FIGURA 2: COMPORTAMENTO DA PARTE REAL (ϵ') E PARTE IMAGINÁRIA (ϵ'') DA CONSTANTE DIELÉTRICA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA LÍQUIDOS POLARES (COM $\gamma_0=1$). [29]	31
FIGURA 3: COMPORTAMENTO DA PARTE REAL (ϵ') E IMAGINÁRIA (ϵ'') DA CONSTANTE DIELÉTRICA EM FUNÇÃO DE ω/ω_0 , CALCULADA A PARTIR DA EQ. (2.52) COM $\Gamma = 0,1\omega_0$. NO DETALHE MOSTRAMOS UMA REGIÃO DE DISPERSÃO NORMAL.	35
FIGURA 4: PLACA PLANA E PARALELA ILUMINADA POR UM FEIXE DE LUZ ILUSTRANDO A REFLEXÃO E A FORMAÇÃO DE INTERFERÊNCIA EM UM PONTO P.	44
FIGURA 5: PLACA PLANA PARALELA ILUMINADA POR UM FEIXE DE LUZ ILUSTRANDO A REFLEXÃO DE MÚLTIPLOS FEIXES: AS FRANJAS DE INTERFERÊNCIA SÃO FORMADAS NO PONTO P.	46
FIGURA 6: INTERFERÊNCIA DE DOIS FEIXES DE INTENSIDADES DIFERENTES, FEIXES DE INTENSIDADES IGUAIS E MÚLTIPLOS FEIXES.	49
FIGURA 7: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA MONTAGEM.....	50
FIGURA 8: FOTO DA MONTAGEM DA TÉCNICA DA INTERFEROMETRIA ÓPTICA	51
FIGURA 9: FOTO DA CUBETA DE QUARTZO COM 5MM DE ESPESSURA COM AMOSTRA DE SOLUÇÃO	53
FIGURA 10: SINAL DO FOTODIODO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS AMOSTRAS DE (A) ÁGUA, (B) 50% ETANOL: ÁGUA E (C) ETANOL, USANDO LASER DE He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm), NÃO POLARIZADO, COM TAXA DE AQUECIMENTO $0,5$ °C/MIN	57
FIGURA 11: CURVAS DE m vs. T DE TRÊS MEDIDAS PARA A CONCENTRAÇÃO 50% ETANOL	59
FIGURA 12: PONTOS DE MÁXIMO E MÍNIMO DE INTERFERÊNCIA (m) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS SEGUINTE CONCENTRAÇÕES: ÁGUA PURA, 50% E ETANOL PURO.	60
FIGURA 13: VALORES DE dn/dT EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PRA TODAS AS CONCENTRAÇÕES REFERENTES AO ETANOL.....	61
FIGURA 14: VALORES DE dn/dT EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANOL NAS TEMPERATURAS DE 30°C E 40°C	62
FIGURA 15: DENSIDADE VOLUMÉTRICA (ρ) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ETANOL [34].	64
FIGURA 16: (A) DENSIDADE VOLUMÉTRICA (ρ) E (B) $d\rho/dc$ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANOL PARA AS TEMPERATURAS DE 30°C E 40°C . [34]	64
FIGURA 17: COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA VOLUMÉTRICA β EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ETANOL EM ÁGUA, CALCULADO A PARTIR DA EQ. 5.3 E USANDO OS VALORES DE DENSIDADE DA LITERATURA [34].	66
FIGURA 18: COEFICIENTE DE EXPANSÃO VOLUMÉTRICA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANOL EM ÁGUA NAS TEMPERATURAS DE 30°C E 40°C , OBTIDOS USANDO OS VALORES DE DENSIDADE DA REFERENCIA [34].	67
FIGURA 19: ÍNDICE DE REFRAÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANOL PARA A TEMPERATURA DE 20°C [34].....	68
FIGURA 20: COMPARAÇÃO ENTRE dn/dT E A CET PARA AS AMOSTRAS DE ÁGUA, 20%, 50% E 90% DE ETANOL. OS PONTOS CORRESPONDEM AOS VALORES DE dn/dT (EXPERIMENTAIS) E AS LINHAS CONTINUAS A CET CALCULADAS A PARTIR DA EQ. (5.4)	69
FIGURA 21: dn/dT E CET EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANOL PARA AS TEMPERATURAS DE (A) 30°C E (B) 40°C . AS LINHAS SÃO APENAS GUIAS PARA OS OLHOS.	70
FIGURA 22: COEFICIENTE TÉRMICO DA POLARIZABILIDADE (ϕ) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANOL PARA AS TEMPERATURAS DE 30°C E 40°C . AS LINHAS REPRESENTAM OS VALORES MÉDIOS DE ϕ	71
FIGURA 23: LOGARITMO DO TEMPO DE RELAXAÇÃO DIELÉTRICO PARA SOLUÇÕES DE ÁLCOOL E ÁGUA, EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO DE (A) ETANOL [11]E (B) METANOL [9].	73
FIGURA 24: (A) EXCESSO NA ENERGIA LIVRE DE ATIVAÇÃO ΔG^E , ENTALPIA ΔH^E E ENTROPIA ΔS^E PARA A MISTURA ETANOL-ÁGUA [11]. (B) ϕ EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE ETANOL.....	73
FIGURA 25: SIMULAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR PARA A MISTURA METANOL-ÁGUA. AS ESFERAS CINZA REPRESENTAM OS GRUPOS METIL (CH_3), AS ESFERAS AMARELAS SÃO USADAS PARA ILUMINAR AS POSIÇÕES DAS MOLÉCULAS DE ÁGUA E AS PEQUENAS ESFERAS VERMELHAS MOSTRAM O ÁTOMO DE OXIGÊNIO DO METANOL [12].....	75
FIGURA 26: SINAL DO FOTODIODO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS CONCENTRAÇÕES DE 0 E 1,89M DE NaCl. O EXPERIMENTO FOI REALIZADO COM AQUECIMENTO DE $0,5^\circ\text{C}/\text{MIN}$	76
FIGURA 27: NÚMERO DOS MÁXIMOS E MÍNIMOS (m) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A CONCENTRAÇÃO DE 0,89M.....	77

FIGURA 28: NÚMERO DOS MÁXIMOS E MÍNIMOS (M) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS CONCENTRAÇÕES: 0; 0,89 E 1,89M.	78
FIGURA 29: VALORES DE DN/DT EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS CONCENTRAÇÕES :0; 0,44; 0,89; 1,28 E 1,89M.....	79
FIGURA 30: DN/DT EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NaCl NA TEMPERATURA DE 30°C.....	80
FIGURA 31: DIFERENÇA ENTRE O COEFICIENTE TÉRMICO DA POLARIZABILIDADE E O COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICO VOLUMÉTRICO ($\varphi - B$) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NaCl EM ÁGUA (0; 0,44; 0,89; 1,28 E 1,89M).....	83
FIGURA 32: COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA VOLUMÉTRICA PARA ÁGUA (H ₂ O), ÁGUA “PESADA” (D ₂ O) E GUANIDINIUM SULFATE (GU ₂ SO ₄) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. [37].....	84

SÍMBOLO DAS CONSTANTES

dS/dT	Coeficiente térmico do caminho óptico
n	Índice de refração
α	Coeficiente de expansão térmica
γ_e	Polarizabilidade eletrônica
dn/dT	Coeficiente térmico do índice de refração
τ	Tempo de relaxação dielétrica
s	Caminho óptico
L	Espessura
χ	Constante de compressibilidade
ξ	Coeficiente de Grüneisen
c	Velocidade da luz
ϵ	Constante dielétrica
μ	Permeabilidade magnética
γ_a	Polarizabilidade atômica
γ_d	Polarizabilidade dipolar
γ_i	Polarizabilidade interfacial
\vec{E}	Campo elétrico
\vec{P}	Polarização elétrica
η	Susceptibilidade dielétrica
N	Número de moléculas por unidade de volume
\vec{p}	Momento de dipolo
\vec{E}'	Campo elétrico interno
γ	Polarizabilidade
ω_0	Freqüência de ressonância ou de absorção
ω	Freqüência angular do campo aplicado
β	Coeficiente de expansão volumétrica
ϕ	Coeficiente térmico da polarizabilidade
\vec{S}	Vetor de Poynting
I	Intensidade
δ	Diferença de fase
Δs	Diferença de caminho óptico
λ_0	Comprimento de onda no vácuo
r	Coeficiente de reflexão
t	Coeficiente de transmissão
R	Refletividade
m	Número de máximos ou mínimos de intensidade
A	Refratividade Molar
U	Energia interna
ρ	Densidade
C_v	Calor específico a volume constante

RESUMO

Neste trabalho, a técnica de interferometria óptica de reflexões múltiplas foi aplicada ao estudo do coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) de soluções aquosas em função da temperatura, no intervalo de 25°C a 60°C. Foram analisadas misturas de etanol e água, nas concentrações (em volume) de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100% de etanol, e as soluções aquosas de cloreto de sódio (NaCl) nas concentrações (molar): 0; 0,44; 0,89; 1,28 e 1,89. Para as misturas etanol-água o valor absoluto de dn/dT aumenta com a temperatura e com a concentração do etanol. Os resultados mostram que dn/dT em função da concentração, apresenta três regiões distintas, para concentrações menores que 30%, apresenta uma dependência quadrática, entre 30 e 70% varia linearmente e acima de 80% é praticamente independente da concentração. A partir destes resultados e do coeficiente de expansão térmico volumétrico (β), obtido da literatura, determinamos o coeficiente térmico de polarizabilidade (φ) em função da concentração, o qual confirma a presença dos três regimes distintos para a mistura, sugerindo que apesar de macroscopicamente a solução apresentar-se uniforme, no ponto de vista microscópico, a mistura apresenta micro-fases separadas.

Para as soluções aquosas de NaCl verificamos que, próximo a temperatura ambiente, dn/dT varia linearmente com a concentração, sugerindo que o método pode ser utilizado para determinar a salinidade da solução. A estimativa dos valores de ($\varphi - \beta$), usando os valores de n em função da temperatura e concentração encontrados na literatura, mostram que o comportamento de dn/dT é governado pelo comportamento de β , o qual tem sido atribuído a quebra da “estrutura” do arranjo de longo alcance da água devido a interação dos íons com o solvente.

ABSTRACT

In this work, the multiple reflections interferometric technique was applied to study of the thermal coefficient of the refractive index (dn/dT) of aqueous solutions in function of temperature, from 25°C to 60°C. The ethanol and water mixtures in the concentrations (in volume) of 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 and 100% of ethanol had been analyzed. The sodium chloride (NaCl) aqueous solution in the concentrations (molar): 0; 0,44; 0,89; 1,28 and 1,89, was also studied. The dn/dT values of ethanol-water mixtures increases with the temperature for all samples. The dn/dT as a function of the concentration presents three distinct regions, for low concentration ($\leq 30\%$), it presents quadratic dependence, between 30 and 70% the linear behavior was observed and above of 80% it is practically independent of the concentration. Using the experimental values of dn/dT and the volumetric thermal coefficient of expansion (β) (from literature), we determine the thermal coefficient of polarizability (φ) in function of the concentration, which confirms the presence of three distinct regime. These results also gives evidence that ethanol–water mixtures, being macroscopically uniform, are not uniform on a microscopic level.

For the NaCl aqueous solutions, around the room temperature, the dn/dT present the linear dependence with the concentration, suggesting that this technique can be used to determine the salinity of the solution. Using refractive index in function of the temperature and concentration, from literature, we estimated values of $(\varphi - \beta)$, confirming that dn/dT is dominated by the β temperature behavior, which has been attributed to the break of the long-range water structure due the ion - solvent interaction.

CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO

A água é uma das substâncias mais abundante e importante em nosso planeta. O sistema que contém toda água existente na Terra é chamado de hidrosfera, o qual inclui os oceanos, água doce (rios, lençóis freáticos etc.), vapor d'água na atmosfera e a água em sistemas biológicos. Os oceanos (Ártico, Atlântico, Índico e Pacífico) cobrem 71% da superfície de nosso planeta e contém 97% de toda a água nele existente. O gelo das calotas polares contém entre 2 e 3% do restante e menos de 1% é água doce (potável) [1].

A água é o fator dominante das condições climáticas de nosso planeta, além de ser utilizada como via de transporte na geração de energia elétrica (hidroelétricas) e é o meio de sustentação de vida de milhões de organismos. Enfim esta substância afeta direta e indiretamente a nossa vida diária.

Na verdade, todos os organismos precisam de água para viver, o Homem, por exemplo, pode ficar até dois meses sem comida, no entanto morreria em menos de uma semana sem água. O nosso corpo é formado de aproximadamente 2/3 de água e nosso cérebro de 85% [2].

Alias, segundo as teorias mais recentes, as primeiras formas de "vida" apareceram na água a cerca de 3,6 bilhões de anos atrás e os primeiros invertebrados marinhos a aproximadamente 570 milhões de anos, enquanto a linha evolutiva dos primatas, dos quais evoluiu a humanidade, iniciou-se a apenas 15 milhões de anos [3].

Enfim, podemos dizer que a água teve um papel fundamental para a formação e é a base de sustentação da vida em nosso planeta. Assim, o estudo das propriedades físicas, químicas e biológicas desta substância e suas misturas são fundamentais para entender nossa própria existência [4].

O estudo da natureza das interações soluto-solvente em soluções aquosas e misturas que contém água tem despertado grande interesse devido as anomalias presentes em suas propriedades físicas, químicas e biológicas, como o comportamento da compressibilidade, viscosidade, densidade, índice de refração, polarizabilidade, poder de ionização e calor específico que parecem estar relacionadas com a alta densidade de ligações do hidrogênio na água [5,6].

Uma mistura muito importante é do álcool e água que é usada em uma infinidade de preparados como por exemplo, a mistura de vinho em água, que era um costume dos antigos gregos, pois acreditavam que beber vinho sem mistura causava a insanidade.

O álcool dissolvido em água é uma das soluções fundamentais envolvendo dois líquidos, e está envolvida de maneira endêmica em incontáveis processos químicos e biológicos [7].

Uma solução muito utilizada é a do álcool hidratado é uma mistura de 7% de água em 93% de etanol, e é geralmente obtido pela fermentação da cana de açúcar e tem várias aplicações, dentre estas as mais comuns são:

- Usos alimentícios e farmacêuticos: fabricação de bebidas (vodka, gim, licores, etc.), vinagres, alimentos (precipitante, solvente etc), solvente de aromas (aromatizantes), na fabricação de cigarros, na extração de produtos medicinais

de plantas e tecidos animais, na fabricação de vacinas, antibióticos e preparação em geral, anti-séptico etc;

- Cosméticos: fabricação de perfumes, desodorantes, cremes etc.;
- Industrial: fabricação de detergentes, produtos de limpeza, tinturas, têxteis, pinturas, solventes etc.;
- Combustíveis: veículos (Brasil), aplicações especiais [8].

Devido a grande utilização desta mistura, muitas técnicas têm sido aplicadas para seu estudo, no entanto tem-se observado que a dissolução de etanol na água é altamente complicada, e que mudanças drásticas são provocadas com pequenas variações da concentração de etanol [9].

Um grande esforço tem sido dedicado pelos cientistas, nas últimas quatro décadas, para entender de que maneira o álcool e a água se misturam em nível molecular.

Apesar destes esforços, nenhum consenso tem sido alcançado em relação às propriedades estruturais do etanol e suas mistura com água e, conclusões contraditórias são encontradas na literatura inclusive usando as mesmas técnicas experimentais. Esta incerteza é acentuada quando consideramos as soluções de água e etanol. A variação na entropia observada ao se misturar água e etanol é muito menor do que esperado para uma solução ideal [10]. E vários métodos experimentais têm sido aplicados na tentativa de explicar este efeito, como: absorção ultra-sônica, espectroscopia de massa, medidas de relaxação dielétricas etc. [11].

Os trabalhos mais recentes revelaram que as moléculas de etanol e água quando misturados formam aglomerados (*clusters*). Este comportamento sugere que as anomalias termodinâmicas apresentadas neste sistema, são resultados da mistura incompleta ao nível molecular que mantém parte da estrutura tridimensional formada pelas pontes de hidrogênio na água pura [12].

Dentre as soluções aquosas as salinas, em particular a solução de NaCl, também tem papel significativo na ciência, é de suma importância para técnicas instrumentais para oceanografia onde sua aparelhagem é emersa na água do mar, com exemplo: aparelhos fotográficos para oceanografia e aparelhos de comunicações submarinas. Para fabricação destes aparelhos é preciso ter um grande conhecimento do índice de refração, temperatura, salinidade e pressão da água [13].

As soluções de NaCl com água são de grande importância também em processos eletrolítico, e em muitos procedimentos geológicos e de engenharia[14].

O soro fisiológico é um exemplo simples de solução salina muito utilizada na medicina, ela é composta de 0,9% de cloreto de sódio em água destilada, sendo esta isoosmótica em relação ao plasma sanguíneo. Está diretamente relacionada com a regulação dos níveis de fluido no corpo e a propagação dos impulsos nervosos. Sua administração geralmente é feita por via endovenosa, e deve apresentar uma concentração adequada pois se a quantidade de cloreto de sódio extrapolar 0,9% pode provocar morte das células do sangue [15, 16].

Para a medida das propriedades das soluções de água com sal e água com álcool varias técnicas tem sido aplicadas, como: técnica de fluorescência induzida

por laser, refratometria, interferometria óptica [17,18], espectroscopia de emissão de raios-x [10], difração de nêutrons [12] entre outras.

Neste trabalho utilizamos a técnica de interferometria óptica de múltiplas reflexões para determinação da variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT) destas soluções.

Como o parâmetro termo-óptico depende diretamente do coeficiente de expansão térmico, podemos obter informações sobre a variação das propriedades termodinâmicas a qual tem grande importância para o estudo de líquidos e misturas. Além disto, a dependência do dn/dT com o coeficiente térmico da polarizabilidade, que é um parâmetro microscópico proporcional ao campo molecular médio, permite-nos obter informações sobre as interações moleculares, dando uma visão microscópica da solução.

CAPITULO 2 - ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 O coeficiente térmico do Caminho Óptico

O coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT) é o parâmetro que descreve a variação da fase da frente de onda da radiação eletromagnética ao atravessar um meio submetido à variação térmica. O dS/dT pode fornecer informações sobre o índice de refração, o coeficiente de expansão térmica, a polarizabilidade eletrônica e o coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT), sendo um dos parâmetros físicos de maior interesse na pesquisa e caracterização de materiais[19].

Várias técnicas tem sido utilizadas para se determinar dS/dT , tal como os interferômetros ópticos[20, 21] e espectroscopia de lente térmica (ELT) [22]. Cabe ressaltar, que o dS/dT obtido por diferentes técnicas podem ser diferentes; isto ocorre porque este é um parâmetro que depende das propriedades intrínsecas do material como coeficiente de expansão térmica linear (α), índice de refração (n), coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT), etc. Porém também depende de como a variação de temperatura (dT) é provocada no material. Por exemplo, se o aquecimento é realizado com um feixe laser focalizado em uma região limitada da amostra, a absorção deste gera um aquecimento não homogêneo resultando em efeitos de “stress” óptico [23]

O caminho óptico é definido como a integral de linha do índice de refração [24], ou seja

$$s = \int_C n dl \quad (2.1)$$

Num sistema simples, em que um feixe de luz atravessa uma placa de material isotrópico, transparente, de espessura L e índice de refração n uniforme, o caminho óptico é dado por:

$$s = nL \quad (2.2)$$

Quando provocamos uma variação uniforme na temperatura do meio, induzimos a variação no comprimento do caminho óptico, a qual pode ser calculada derivando o comprimento do caminho óptico s do sistema em relação à temperatura. Considerando que tanto o índice de refração do material quanto sua espessura são dependentes da temperatura, o coeficiente térmico do caminho óptico dS/dT é obtido derivando a equação (2.2) em relação a T . Assim obtemos:

$$\frac{ds}{dT} = L \frac{dn}{dT} + n \frac{dL}{dT} \quad (2.3)$$

Dividindo agora a equação (2.3) por L , temos:

$$\frac{1}{L} \frac{ds}{dT} = n \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} + \frac{dn}{dT} \quad (2.4)$$

Definindo, $\frac{dS}{dT} = \frac{1}{L} \frac{ds}{dT}$ e usando o coeficiente de expansão térmica linear

α , dado por $\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$, podemos reescrever a equação (2.4) como:

$$\frac{dS}{dT} = n\alpha + \frac{dn}{dT} \quad (2.5)$$

Deste modo, verificamos que a variação no comprimento do caminho óptico induzido por uma variação térmica do sistema, depende do índice de refração, do coeficiente de expansão térmica e do coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT). Nas próximas secções vamos estudar estes parâmetros separadamente.

2.2 - O coeficiente de expansão térmica

Quando um material, sólido, líquido ou gasoso, é submetido a uma variação de temperatura, ele sofre uma variação volumar. Esta expansão térmica (ou contração), como podemos chamar, corresponde a uma variação do espaçamento interatômico médio do material.

O coeficiente de expansão térmica é um fator de proporcionalidade que mede a razão entre a variação (linear, superficial ou volumétrica) e o comprimento, área ou volume inicial respectivamente, em um dado intervalo de temperatura.

Para materiais isotrópicos o coeficiente de expansão térmico volumétrico β é definido por [25]:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \quad (2.6)$$

Da relação termodinâmica [25] :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_V \left(\frac{dT}{dV}\right)_P \left(\frac{dV}{dP}\right)_T = -1 \quad (2.7)$$

e da definição da “constante de compressibilidade” χ [25]:

$$\chi = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \quad (2.8)$$

podemos escrever o coeficiente de expansão térmica β como sendo

$$\beta = \chi \left(\frac{dP}{dT}\right)_V \quad (2.9)$$

A derivada $(dP/dT)_V$ pode ser calculada usando a equação de estado de Mie-Grüneisen [26], $P(T, V) = P(0, V) + \xi(U/V)$ onde ξ é o coeficiente de Grüneisen dado por:

$$\xi = -\frac{V}{T} \frac{dT}{dV} \quad (2.10)$$

Assim se substituirmos as equações (2.8) e (2.10) na (2.9), ficamos:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \frac{\xi}{V} C_V \quad (2.11)$$

Na qual $C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$ é a capacidade térmica a volume constante, que representa a variação da energia interna U com a temperatura. Assim pode reescrever o coeficiente de expansão como:

$$\beta = \frac{\chi \xi}{V} C_V = \chi \xi \rho c_V \quad (2.12)$$

na qual $\rho = m/V$ é a densidade e c_V é o calor específico a volume constante.

Considerando a primeira lei da termodinâmica:

$$dU = dQ - PdV \quad (2.13)$$

Considerando um processo quase-estático [27]:

$$dQ = TdS \quad (2.14)$$

na qual S é a entropia do sistema.

Deste modo teremos:

$$c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \frac{T}{m} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \quad (2.15)$$

Como o coeficiente de expansão é proporcional a c_v (ver eq. 2,12), este “carrega” informações sobre a variação da entropia do sistema, que conseqüentemente, se refletirá no dS/dT . Principalmente no caso de soluções líquidas onde a variação na concentração dos componentes pode provocar variações significativas na entropia e em seu comportamento em função da temperatura.

2.3 – O índice de refração (n) e a polarizabilidade (γ).

Em geral, quando a luz passa de um meio isotrópico para outro, é desviada ou refratada. Este fenômeno é conseqüência do fato que a velocidade de propagação da radiação para os meios é diferente. O exemplo mais comum de refração de uma onda é o desvio da luz visível ao passar do ar para um líquido; como a água.

O índice de refração n é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo (c) e a velocidade da luz no meio (v), ou seja,

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.16)$$

O índice de refração também pode ser escrito em termos da constante dielétrica ϵ e permeabilidade magnética μ [24]:

$$n = \sqrt{\epsilon\mu} . \quad (2.17)$$

Para materiais dielétricos, isotrópicos e não magnéticos, em que $\mu \approx 1$, podemos reescrever o índice de refração como:

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (2.18)$$

que é a relação de Maxwell para o índice de refração[24].

Para compreendermos como o índice de refração depende da temperatura estudaremos as relações macroscópicas e microscópicas dos materiais dielétricos, como a polarizabilidade, a susceptibilidade elétrica e suas dependências com o campo elétrico.

Do ponto de vista microscópico, um dielétrico sob a ação de um campo elétrico está sujeito a uma combinação de dois fatores: i) os momentos de dipolo intrínsecos dos constituintes do dielétrico podem ser orientados na direção do campo externo, ou seja, esses dipolos sofrem a ação de forças elétricas, o que causa torques orientando os momentos de dipolo na mesma direção e sentido que o do campo externo aplicado, fazendo com que a energia potencial de interação seja minimizada, ou ii) se o material não tem momentos de dipolo intrínsecos, o campo externo pode provocar o surgimento de dipolos elétricos induzidos. Assim,

podemos classificar os mecanismos básicos de polarização (como pode ser observado na figura 1) como [26]:

- Quando o campo externo age sobre a nuvem eletrônica, esta sofre uma distorção em relação ao núcleo o que resulta no aparecimento de momentos de dipolo induzidos a qual caracteriza a polarização eletrônica;
- Quando átomos de diferentes tipos formam moléculas, normalmente não compartilham seus elétrons simetricamente e as nuvens eletrônicas se deslocam de forma excêntrica em torno dos átomos com maior poder de polarização. Assim os átomos adquirem cargas de polaridades opostas que provocam deslocamentos nas suas posições de equilíbrio. Este deslocamento induzido é chamado de polarização atômica;
- A distribuição assimétrica de cargas entre átomos distintos que constituem as moléculas proporciona o surgimento de momentos de dipolo permanente, mesmo na ausência de campo externo. Quando se aplica um campo macroscópico, tais momentos sofrem a ação de um torque que tendem a orientá-los na direção do campo. Isto gera uma polarização macroscópica o que podemos chamar de polarização de orientação ou polarizabilidade dipolar;
- Diferente dos tipos anteriores, onde a polarização decorre de cargas ligadas localmente aos átomos, moléculas ou nas estruturas de sólidos ou líquidos, usualmente podem existir portadores de carga que podem migrar de um ponto a outro dentro do material. Quando tais portadores

são impedidos de se moverem por ficarem presos na estrutura do material, nas interfaces, ou mesmo por não conseguirem livremente se descarregar ou serem substituídos nos eletrodos, temos o surgimento de cargas espaciais que provocam uma distorção do campo médio macroscópico aumentando a capacitância do material, como por exemplo, nos capacitores. Tal distorção é chamada de polarização interfacial.

Os mecanismos de polarização descritos acima (caracterizados pela polarizabilidade eletrônica γ_e , polarizabilidade atômica γ_a , polarizabilidade dipolar γ_d e polarizabilidade interfacial γ_i) estão representados na figura 1:

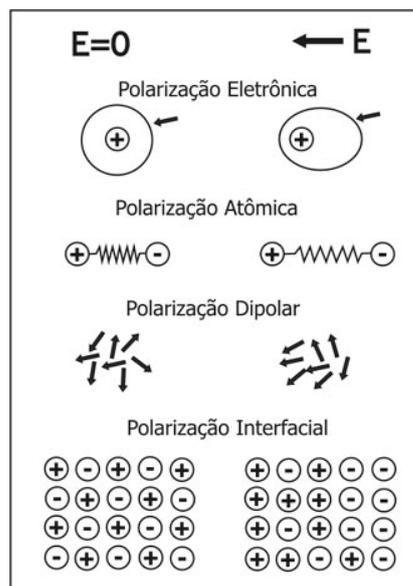


Figura 1: Mecanismos de polarização [26]

Como cada mecanismo descrito atua de forma independente, podemos definir a polarizabilidade total do meio material como a soma de todas as

polarizabilidades escritas acima, denominada de polarizabilidade molecular induzida média do meio γ , isto é:

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_a + \gamma_d + \gamma_s \quad (2.19)$$

Quando um campo elétrico \vec{E} é aplicado a um meio dielétrico, tornando-o polarizado, a polarização elétrica \vec{P} (momento de dipolo por unidade de volume) é dada por [28]:

$$\vec{P} = \eta \vec{E} \quad (2.20)$$

onde o fator η é chamado de susceptibilidade dielétrica e está relacionada com a constante dielétrica ϵ por:

$$\epsilon = 1 + 4\pi\eta \quad (2.21)$$

O vetor polarização elétrica também pode ser definido como:

$$\vec{P} = N \vec{p} \quad (2.22)$$

na qual N é o número de moléculas por unidade de volume e \vec{p} é o momento de dipolo.

Consideremos que \vec{p} , estabelecido sob influência de um campo \vec{E} é proporcional ao campo interno \vec{E}' do material que para um material dielétrico, isotrópico e uniforme é dado por [28]:

$$\vec{E}' = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \quad (2.23)$$

Assim, o momento de dipolo p pode ser escrito como

$$\vec{p} = \gamma \vec{E}' \quad (2.24)$$

na qual γ é a polarizabilidade do material que pode ser entendida como uma resposta do meio ao campo aplicado.

Deste modo, a polarização total resulta em:

$$\vec{P} = N\vec{p} = N\gamma\vec{E}' = N\gamma\left(\vec{E} + \frac{4\pi}{3}\vec{P}\right) \quad (2.25)$$

Utilizando a igualdade $\vec{P} = \eta\vec{E}$, obtemos uma expressão explícita para a susceptibilidade dielétrica do meio (parâmetro macroscópico) e a polarizabilidade γ (parâmetro microscópico), tal que:

$$\eta = \frac{N\gamma}{1 - \frac{4\pi}{3}N\gamma} \quad (2.26)$$

Expressando (2.26) em termos da constante dielétrica através da relação (2.21), obtemos:

$$\epsilon = \frac{1 + \frac{8\pi}{3}N\gamma}{1 - \frac{4\pi}{3}N\gamma} \quad (2.27)$$

Reescrevendo γ em termos da constante dielétrica e do número de moléculas por unidade de volume, temos:

$$\gamma = \frac{3}{4\pi N} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \quad (2.28)$$

Esta relação é conhecida como equação de Clausius-Mossoti [28], pois Mossoti (em 1850), e Clausius (em 1879) estabeleceram a mesma relação independentemente na qual, para qualquer material, $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ deveria ser proporcional à densidade deste. Utilizando a relação de Maxwell para o índice de refração $\epsilon = n^2$ e a equação de Clausius-Mossoti, Lorentz e Lorenz, mostraram

independentemente (1880 e 1881, respectivamente) que a polarizabilidade média γ é relacionada com o índice de refração n . Esta relação é conhecida como fórmula de Lorentz-Lorenz, e é dada por [28]:

$$\gamma = \frac{3}{4\pi N} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (2.29)$$

Para estimar os momentos de dipolo induzidos consideremos um modelo simples de cargas (elétrons e íons) ligadas harmonicamente. Cada elétron com carga e está ligada sob ação de uma força restauradora

$$\vec{F} = -m\omega_0^2 \vec{r} \quad (2.30)$$

onde m é a massa do elétron e ω_0 a frequência da oscilação em torno do equilíbrio. Agora, sob ação de um campo elétrico \vec{E} , a carga é deslocada da sua posição de equilíbrio em \vec{r} , tal que:

$$m\omega_0^2 \vec{r} = e\vec{E} \quad (2.31)$$

Conseqüentemente, o momento de dipolo induzido é:

$$\vec{p} = e\vec{r} = \frac{e^2}{m\omega_0^2} \vec{E} \quad (2.32)$$

Comparando as equações (2.24) e (2.32) obtemos a polarizabilidade $\gamma = e^2/m\omega_0^2$. Se em cada porção da matéria houver um conjunto de elétrons com cargas e_j , massas m_j e frequências de oscilação ω_j , então a polarizabilidade média γ será :

$$\gamma = \sum_j \frac{e_j^2}{m_j \omega_j^2} \quad (2.33)$$

Este resultado não mostra uma dependência explícita com a temperatura e como primeira aproximação poderia ser considerada constante. No entanto com o aumento da temperatura a distância interatômica varia (devido a expansão térmica) e, conseqüentemente, as forças de interação, o que pode resultar em uma posição de equilíbrio da nuvem eletrônica (r) diferente para cada temperatura. Assim temos a dependência da polarizabilidade eletrônica com a temperatura.

Izumitami e Toratani [20] mostraram esta dependência da polarizabilidade eletrônica com a distancia interatômica e conseqüentemente com a temperatura para vários sistemas vítreos.

Este resultado é dominante em materiais não-polares. Ao contrário, nos materiais polares, como o HCl e H₂O, que são polarizadas pela orientação parcial de dipolos permanentes (polarização dipolar ou de orientação), a possibilidade de que a agitação térmica das moléculas possa modificar a polarizabilidade destes dipolos exige uma análise mais detalhada.

Consideremos um conjunto de momentos de dipolo permanente p_0 . Na ausência de um campo externo, a agitação térmica faz com que a orientação espacial das moléculas seja aleatória, resultando num momento de dipolo médio nulo. Sob ação de um campo elétrico, há um alinhamento dos dipolos ao longo deste, numa configuração de menor energia, resultando num momento de dipolo induzido médio. Então, a hamiltoniana para a molécula na presença do campo externo é dada por [28]:

$$H = H_0 - \vec{p}_0 \cdot \vec{E} \quad (2.34)$$

na qual H_0 é uma função das coordenadas “internas” da molécula. Mas se adicionarmos uma energia térmica a este sistema, os momentos de dipolos permanentes não vão conseguir se alinhar com o campo elétrico. Assim podemos inserir o fator de Boltzman $f(H) = e^{-H/kT}$ o valor médio do momento de dipolo na direção do campo aplicado (tomado como eixo z), é dado por [28]:

$$\langle p \rangle = \frac{\int d^3 p \int d^3 x (ez) f(H)}{\int d^3 p \int d^3 x f(H)} \quad (2.35)$$

o qual pode ser escrito como:

$$\langle p_{mol} \rangle = \frac{\int p_0 \cos \theta \exp\left(\frac{p_0 E \cos \theta}{kT}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{p_0 E \cos \theta}{kT}\right) d\Omega} \quad (2.36)$$

Resolvendo as integrais sobre todas as variáveis, verifica-se que somente a componente de p_0 paralela ao campo é diferente de zero. Em geral, o termo $(\overline{p_0 E}/kT) \approx 1$ (exceto para baixas temperaturas) e podemos expandir as exponenciais obtendo [28]:

$$\langle p_{mol} \rangle \approx \frac{1}{3} \frac{p_0^2}{kT} E \quad (2.37)$$

Podemos verificar que a polarização dipolar é inversamente proporcional à temperatura, ou seja, o campo externo deve superar a oposição da agitação térmica.

Em geral, as polarizações induzidas (eletrônica, atômica) e a de orientação estão presentes, e a forma da polarizabilidade média é:

$$\gamma \approx \sum_j \frac{e_j^2}{m_j \omega_j^2} + \frac{1}{3} \frac{p_0^2}{kT} \quad (2.38)$$

na qual podemos observar a dependência da polarizabilidade com a temperatura. Portanto a mesma não pode ser considerada constante para a relação de Lorentz-Lorenz, como proposto inicialmente.

Cabe ressaltar que o termo de polarizabilidade dipolar é dominante para substâncias polares e para campos estáticos ou de baixa frequência, pois este tipo de polarização é resultado da orientação dos momentos de dipolos com relação à direção do campo. Assim, é necessário que a molécula gire em torno de seu centro de massa com a mesma frequência do campo externo, o que não ocorre em altas frequências, como na região do espectro visível utilizado neste trabalho.

Deste modo, utilizamos a equação (2.38) apenas para exemplificar que a polarizabilidade é função da temperatura, sabendo que em nosso trabalho o termo dominante será dado pela polarizabilidade eletrônica e (ou) atômica, devido a região de frequência utilizada.

A dependência da polarização, e conseqüentemente do índice de refração, com a frequência do campo eletromagnético é responsável pelo fenômeno conhecido como *dispersão*. A água (líquida) é um exemplo bem conhecido deste efeito, para qual a constante dielétrica estática é 80 ($\sqrt{80} = 8,944$) e seu índice de refração na região do visível é 1,33. Esta grande diferença é atribuída ao efeito de dispersão na região do infravermelho, associado ao espectro rotacional da molécula.

Nesta região do espectro os momentos de dipolo não são capazes de acompanhar a inversão do campo aplicado, de modo que a re-orientação acontece em um tempo finito, caracterizado pelo tempo de relaxação dielétrica (τ) [29].

Para introduzir este efeito no tratamento da polarização considera-se que ao aplicarmos o campo elétrico os momentos de dipolo não se alinham imediatamente na direção do campo, de modo que a polarização tende para um valor de equilíbrio seguindo a equação:

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \frac{(\vec{P} - \vec{P}_0)}{\tau} \quad \text{ou} \quad \vec{P} - \tau \frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{P}_0 \quad (2.39)$$

na qual $\vec{P}_0 = N \langle \vec{p}_{mol} \rangle$ é a polarização de equilíbrio, onde N é número de moléculas por unidade de volume e $\langle \vec{p}_{mol} \rangle$ é o valor médio para o momento de dipolo na direção do campo dado pela equação (2.37).

Considerando que o campo aplicado é alternado, o campo interno é dado por $\vec{E}' = \vec{E}'_0 \cdot e^{i\omega t}$, e equação (2.39) pode ser rescrita como:

$$\vec{P} - \tau \frac{d\vec{P}}{dt} = \frac{Np_0^2}{3kT} \vec{E}'_0 e^{i\omega t} \quad (2.40)$$

resultando em:

$$\vec{P} = \frac{Np_0^2}{3kT} \frac{\vec{E}'_0 e^{i\omega t}}{1 + i\omega\tau} = N\gamma\vec{E}' \quad (2.41)$$

Considerando a relação entre a constante dielétrica e a polarizabilidade, dado pela equação (2.27), obtemos:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{1 + \frac{8\pi\gamma_0}{3[1+i\omega\tau]}}{1 - \frac{4\pi\gamma_0}{3[1+i\omega\tau]}} = \varepsilon' + \varepsilon''i \quad (2.42)$$

na qual $\gamma_0 = \frac{Np_0^2}{3kT}$.

Na figura 2 mostramos a parte real (ε') e imaginária (ε'') da constante dielétrica em função da frequência, as quais descrevem os efeitos de dispersão e absorção respectivamente.

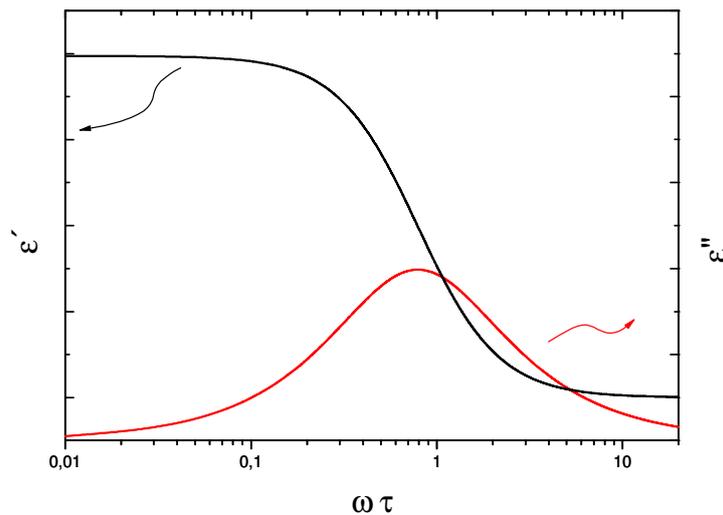


Figura 2: Comportamento da parte real (ε') e parte imaginária (ε'') da constante dielétrica em função da frequência para líquidos polares (com $\gamma_0=1$). [29]

Como a parte real da constante dielétrica está relacionada com o índice de refração ($n^2 \propto R\{\varepsilon\} = \varepsilon'$) [28] observamos que para $\omega \sim \tau$ o índice de refração (n) decai rapidamente tendendo a um valor constante ($\sqrt{\varepsilon_\infty}$) para $\omega\tau \gg 1$.

Medidas da constante dielétrica em função da frequência para água e etanol mostram bom acordo com este modelo para valores de $\tau(\text{água}) = 1 \times 10^{-11}$ s e $\tau(\text{etanol}) = 1,7 \times 10^{-10}$ s, e valores para $\epsilon_{\infty}(\text{água}) = 5,2$ e $\epsilon_{\infty}(\text{etanol}) = 3,7$. [29, 9, 11]

Estes valores são bem maiores que os valores estimados pelo índice de refração na região do visível ($n^2(\text{água}) = 1,77$ e $n^2(\text{etanol}) = 1,85$), sugerindo a existência de intensas bandas de absorção na região do infravermelho, associadas com os modos vibracionais das moléculas.

Para entendermos melhor este fenômeno vamos considerar que os elétrons e núcleos da molécula, quando sujeita a um campo elétrico \vec{E} , possa sofrer um deslocamento de suas posições de equilíbrio, gerando um momento de dipolo induzido. A soma de todos os momentos de dipolo é essencialmente o vetor polarização \vec{P} , discutido anteriormente.

Para determinarmos a dependência da polarização e do índice de refração sobre a frequência do campo \vec{E} devemos primeiro encontrar o deslocamento \vec{r} de sua posição de equilíbrio, para cada partícula carregada. Assumindo que cada elétron está submetido a força de Lorentz, dada por:

$$\vec{F} = e \left(\vec{E}' + \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B}' \right) \quad (2.43)$$

na qual e é a carga do elétron, \vec{v} é sua velocidade e \vec{B} o campo magnético.

Como a velocidade do elétron é pequena em relação à velocidade da luz (c), a contribuição do campo magnético na equação (2.43) pode ser desprezada.

Nesta aproximação, e assumindo que o elétron esteja “preso” à molécula por uma força restauradora quase-elástica dada por:

$$\vec{Q} = -q \vec{r} \quad (2.44)$$

e considerando que durante o seu movimento o elétron pode estar sujeita a uma força de amortecimento, a qual é proporcional a sua velocidade, a equação de movimento pode ser escrita como:

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = e \vec{E}' - q \vec{r} - \Gamma m \frac{d\vec{r}}{dt} \quad (2.45)$$

na qual Γ é a constante de amortecimento e m a massa do elétron.

Assumindo ω sendo a freqüência angular do campo aplicado, temos:

$$\vec{E}' = \vec{E}_0' \cdot e^{i\omega t} \quad (2.46)$$

e tomando como solução tentativa da equação (2.45):

$$\vec{r} = \vec{r}_0 e^{-i\omega t} \quad (2.47)$$

obtemos, finalmente:

$$\vec{r} = \frac{e \vec{E}'}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)} \quad (2.48)$$

com $\omega_0 = (q/m)^{1/2}$ sendo a freqüência de ressonância ou freqüência de absorção.

Analisando a equação (2.48) podemos afirmar que o elétron oscila com a freqüência do campo externo. Cada elétron contribui para a polarização com um momento $\vec{p} = e\vec{r}$. Além desta, existem também as contribuições do núcleo, e

como sabemos que sua massa é muito grande em comparação com a massa do elétron esta pode ser desprezada em primeira aproximação. Assim, a polarização total \vec{P} é dada por:

$$\vec{P} = N \vec{p} = Ne \vec{r} = \frac{Ne^2}{m} \frac{\vec{E}'}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)} \quad (2.49)$$

ou

$$\vec{P} = \left(\frac{Ne^2}{m} \right) \left[\frac{(\omega_0^2 - \omega^2) + (\omega\Gamma)i}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\Gamma)^2} \right] \vec{E}' \quad (2.50)$$

Considerando a equação (2.25) temos uma expressão para a “densidade de polarizabilidade” em termos de parâmetros atômicos.

$$N\gamma = \left(\frac{Ne^2}{m} \right) \frac{(\omega_0^2 - \omega^2) + (\omega\Gamma)i}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\Gamma)^2]} \quad (2.51)$$

que expressa a “densidade de polarizabilidade” em termos de parâmetros atômicos.

Considerando a relação entre a constante dielétrica e a polarizabilidade, dado pela equação (2.27) obtemos:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\left(1 + \frac{8\pi}{3} R\{\gamma\}\right) + \frac{8\pi}{3} I\{\gamma\}i}{\left(1 - \frac{4\pi}{3} R\{\gamma\}\right) - \frac{4\pi}{3} I\{\gamma\}i} = \varepsilon' + \varepsilon''i \quad (2.52)$$

para qual $R\{\gamma\}$ e $I\{\gamma\}$ correspondente a parte real e imaginária da polarizabilidade, respectivamente.

Na figura 3 mostramos a parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica, as quais descrevem os efeitos de dispersão e absorção respectivamente.

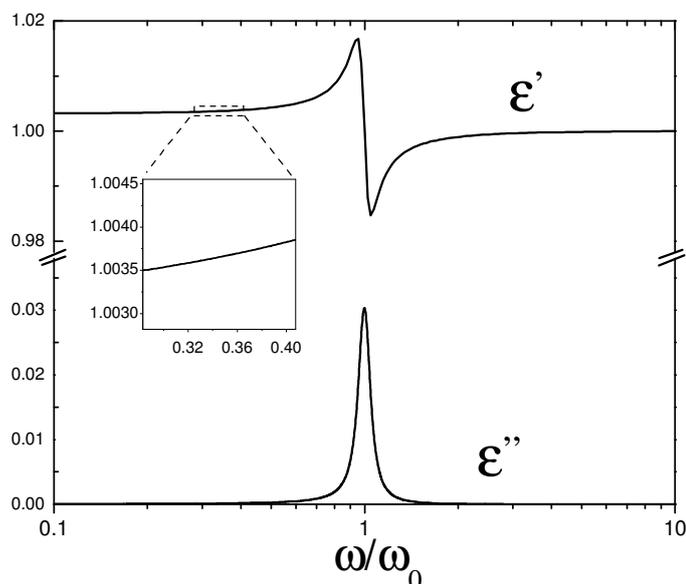


Figura 3: Comportamento da parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica em função de ω/ω_0 , calculada a partir da eq. (2.52) com $\Gamma = 0,1\omega_0$. No detalhe mostramos uma região de dispersão normal.

Como a parte real da constante dielétrica está relacionada com o índice de refração ($n^2 = \text{R}\{\epsilon\} = \epsilon'$) [28] observamos que com o aumento da frequência n cresce monotonicamente, como mostrado no detalhe da figura 3. Este efeito é denominado de dispersão normal, e é responsável pela “separação das cores” quando a luz branca atravessa um prisma ou uma gota de água (formação do arco-íris).

Quando ω aproxima-se da frequência de ressonância ω_0 , notamos uma variação abrupta no índice de refração, esta região é denominada de dispersão

anômala, na qual se observa um pico na parte imaginária ϵ'' (efeito de absorção ressonante).

Assim, podemos observar que o índice de refração (bem como sua variação com a temperatura) pode nos fornecer, através de sua relação com a polarizabilidade, uma “visão” microscópica do material a ser estudado.

Para a análise do comportamento do índice de refração com a temperatura, costuma-se definir uma quantidade chamada de refratividade molar (A), que é definida como:

$$A = \frac{4\pi}{3} N_m \gamma \quad (2.49)$$

na qual $N_m = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ é o número de moléculas por mol de uma substância, isto é, o número de Avogrado. Sendo W o peso molecular, ρ a densidade, p a pressão e T a temperatura absoluta, o volume molar é definido:

$$\frac{N_m}{N} = \frac{W}{\rho} = \frac{RT}{p} \quad (2.50)$$

Substituindo a equação (2.50) em (2.49), reescrevemos a refratividade molar como:

$$A = \frac{W}{\rho} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = \frac{RT}{p} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (2.51)$$

2.4 - O coeficiente térmico do índice de refração dn/dT

O conceito de invariância do índice de refração, introduzido por Gladstone [30] para gases e estendido para líquidos e sólidos por Lorentz e Lorenz (1880) postula a existência de uma relação linear entre o volume V do meio e o índice de refração, que pode ser escrita usando a eq.(2.51), como [30] :

$$A = V \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (2.52)$$

na qual a refratividade molar A é considerada independente da temperatura. No entanto, como vimos na seção anterior a polarizabilidade, ou a refratividade molar, geralmente apresentar dependência com a temperatura.

Assim a mudança do índice de refração com a temperatura é controlada por dois fatores: primeiro, o volume do meio muda com a temperatura, normalmente aumentando com o aumento da temperatura, o que causa uma diminuição no número de espécies polarizáveis por unidade de volume acarretando no decréscimo do índice de refração e segundo, a polarizabilidade eletrônica ou atômica que normalmente aumenta com a temperatura, resultando num aumento do índice de refração [31].

Tais argumentos podem ser examinados através da derivada do índice de refração da equação de Lorentz-Lorenz (2.52), conforme Prod'Homme [30]:

$$n^2 = \frac{V + 2A}{V - A} \quad (2.53)$$

Diferenciando temos,

$$2n dn = \frac{3V dA - 3A dV}{(V - A)^2} = \frac{3AV}{(V - A)^2} \left[\frac{dA}{A} - \frac{dV}{V} \right] \quad (2.54)$$

Expressando o fator $3AV/(V-A)^2$ da equação (2.54) em termos de n através da equação 2.52 ficamos com:

$$\frac{3AV}{(V-A)^2} = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{3} \quad (2.55)$$

na qual pode ser substituída em (2.54), e teremos:

$$2n \, dn = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{3} \left[\frac{dA}{A} - \frac{dV}{V} \right] \quad (2.56)$$

Derivando a equação (2.56) em relação a temperatura T , obtemos:

$$\frac{dn}{dT} = \left[\frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n} \right] \left[\frac{1}{A} \frac{dA}{dT} - \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \right] \quad (2.57)$$

Nesta equação podemos introduzir o coeficiente de temperatura da expansão volumétrica $\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$ e o coeficiente da variação da refratividade

$\varphi = \frac{1}{A} \frac{dA}{dT}$, lembrando que a polarização é proporcional à refratividade podemos

reescrever $\varphi = \frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dT}$. Assim, a eq. (2.57) fica:

$$\frac{dn}{dT} = \left[\frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n} \right] (\varphi - \beta) \quad (2.58)$$

Nota-se, o coeficiente térmico do índice de refração é dominado pelo coeficiente térmico da polarizabilidade e pelo coeficiente de expansão térmica.

Podemos enumerar dois casos envolvendo o coeficiente térmico do índice de refração [23]:

- Se $\beta > \varphi$ teremos $dn/dT < 0$. Este caso ocorre em substâncias como, líquidos, cristais iônicos como o fluoreto de lítio (LiF), vidros orgânicos, polímeros como metacrilatos, poliestireno etc. que possuem ligações mais fracas entre os átomos.
- Se $\beta < \varphi$ então $dn/dT > 0$. Este caso ocorre em substâncias com forte ligação entre seus constituintes tendo em função disto a expansão volumétrica baixa. Como exemplos podemos citar: cristais covalentes, vidros óxidos (silicatos, aluminatos, fosfatos) etc.

A dependência do índice de refração com a temperatura (dn/dT) de materiais transparentes é de considerável interesse, especialmente com a ampla variedade de aplicações ópticas, como exemplo podemos citar os vidros não térmicos usados para alta resolução de lentes fotográficas e as janelas de laser. E no intuito de se determinar as aberrações térmicas destes materiais é necessário conhecer seu valor do dn/dT .

A partir do parâmetro termo-óptico “ dn/dT ” do meio podemos estudar o comportamento da micro-estrutura, o efeito da composição do material e de outras propriedades em termos da expansão volumétrica e da polarização.

Como vimos nas seções anteriores o parâmetro dS/dT , e particularmente o dn/dT , pode trazer informações sobre variações da entropia no sistema, como no caso de uma transição de fase, ou em reações como dissociação, solubilização

etc.. Também podemos obter deste parâmetro informações sobre a polarizabilidade, o que pode nos dar uma “visão” microscópica dos sistemas em estudo.

Dentre os vários métodos para determinação de dS/dT em função da temperatura podemos destacar os métodos interferométrico, que apresentam boa precisão ($\approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ utilizando radiação visível) além de ser uma técnica remota, o que permite realizar as medidas em um grande intervalo de temperatura. Este método, utilizado neste trabalho, tem como princípio o fenômeno de interferência óptica. Assim, no próximo capítulo, faremos uma descrição mais detalhada deste efeito.

CAPITULO 3 – INTERFEROMETRIA ÓPTICA

No ano de 1670, Christian Huygens demonstrou as leis de reflexão e refração por meio de uma teoria ondulatória. Entretanto, esta teoria não explicava a origem das cores, e sua teoria foi duramente criticada por Newton [32].

Somente no início do século XIX, as descobertas de Thomas Young (1773-1829) e Augustin Jean Fresnel (1774-1862) levaram a aceitação da teoria ondulatória da luz. Em 1801, Young enunciou o princípio de interferência e a explicação para as cores nos filmes finos. Entretanto, somente em 1827 as experiências de Young e Fresnel demonstraram a existência de fenômenos ópticos (interferência e difração) aos quais a teoria corpuscular não se adequava, estabelecendo definitivamente a natureza ondulatória da luz [32].

Desde então a interferometria óptica se mostrou uma ferramenta muito útil em diversas áreas da pesquisa científica, desde a astronomia à própria óptica. Daquele tempo até os dias atuais as técnicas de interferometria tiveram várias aplicações, entre elas a determinação de propriedades físicas de materiais transparentes, o coeficiente de expansão α , o índice de refração n , o coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT), ou ainda o $dn/d\lambda$ (coeficiente do comprimento de onda do índice de refração) [33], parâmetros físicos importantes no estudo deste trabalho e que justificam a aplicação desta técnica.

3.1 - Princípio da superposição

O fenômeno de interferência é baseado no princípio de superposição de duas ou mais ondas em uma determinada região do espaço. Esta superposição proporciona uma intensidade cujas características dependem das intensidades, polarizações, frequências e fases das ondas que geram a interferência.

Quando as ondas consideradas são ondas em um líquido, o deslocamento de um ponto da superfície é o deslocamento vertical desse ponto, acima e abaixo do nível a que o mesmo se encontrava. Considerando ondas sonoras, o deslocamento se refere ao excesso ou à deficiência de pressão no ponto considerado.

No caso de ondas eletromagnéticas, como a luz, o deslocamento se refere à intensidade de campo elétrico ou magnético [33]. Assim a interferência óptica pode ser descrita em termos da superposição do campo elétrico.

Como a interferência é um fenômeno que ocorre apenas em ondas coerentes vamos estudar o efeito em ondas monocromáticas.

3.2 - Interferência de duas ondas monocromáticas

A intensidade I de uma onda monocromática é definida como uma quantidade de energia a qual cruza, numa unidade de tempo, uma unidade de área perpendicular à direção do fluxo de energia. Para uma onda plana, temos:

$$I = \frac{c}{4\pi} \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \langle \vec{E}^2 \rangle \quad (3.1)$$

Se duas ondas monocromáticas \vec{E}_1 e \vec{E}_2 são superpostas no mesmo ponto P. O campo elétrico total em P é:

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2, \quad (3.2)$$

tal que

$$\vec{E}^2 = \vec{E}_1^2 + \vec{E}_2^2 + 2\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \quad (3.3)$$

Assim, a intensidade total no ponto P é:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos \delta \quad (3.4)$$

com

$$I_1 = \langle \vec{E}_1^2 \rangle, \quad I_2 = \langle \vec{E}_2^2 \rangle \quad (3.5)$$

Definindo a diferença de fase δ como:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta s \quad (3.6)$$

na qual $\Delta s = n \cdot l$ é a diferença entre o caminho óptico para as duas ondas de suas fontes até o ponto P, e λ_0 é o comprimento de onda no vácuo.

Temos, então, que a intensidade apresenta máximos quando:

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{\max} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos \delta \\ |\delta| = 0, 2\pi, 4\pi, \dots \end{array} \right. \quad (3.7)$$

e mínimos quando

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{\min} = I_1 + I_2 - 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos \delta \\ |\delta| = \pi, 3\pi, \dots \end{array} \right. \quad (3.8)$$

No caso particular, quando $I_1 = I_2$, a equação (3.4) se reduz a:

$$I = 2I_1(1 + \cos \delta) = 4I_1 \cos^2 \frac{\delta}{2} \quad (3.9)$$

3.3 – Interferência de dois feixes em uma placa paralela

Vamos considerar que uma placa paralela de material transparente, isotrópica, de espessura h e com índice de refração homogêneo (n') seja iluminada por um feixe de luz monocromático S , como ilustrada a figura 4.

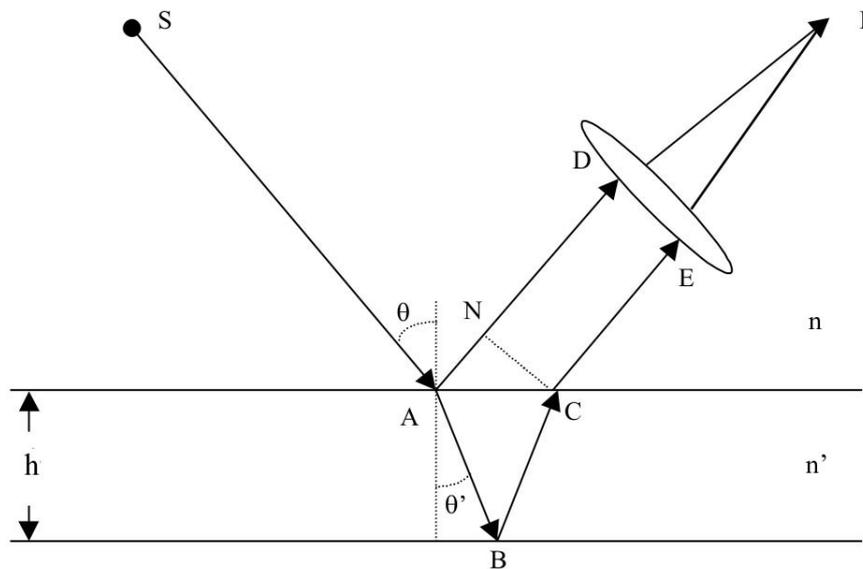


Figura 4: Placa plana e paralela iluminada por um feixe de luz ilustrando a reflexão e a formação de interferência em um ponto P.

Ao incidir na primeira superfície (ponto A) parte do feixe é refletido e parte é refratado, atravessando a placa e incidindo na segunda superfície, no ponto B, onde novamente parte do feixe é refratado saindo da placa, mas parte é refletida voltando à primeira superfície (ponto C) onde é refratado e propaga-se paralelamente ao primeiro feixe refletido.

A diferença de caminho óptico entre os dois feixes refletidos pode ser obtido da figura acima e é dada por:

$$\Delta s = n'(\overline{AB} + \overline{BC}) - n\overline{AN} \quad (3.10)$$

com n' e n sendo os índices de refração da placa e da vizinhança (do meio), respectivamente. Sendo h a espessura da placa, θ o ângulo de incidência e θ' o de refração, temos

$$AB = BC = \frac{h}{\cos \theta'} \quad (3.11)$$

$$AN = AC \sin \theta = 2h \tan \theta' \sin \theta, \quad (3.12)$$

usando a lei de Snell

$$n' \sin \theta' = n \sin \theta \quad (3.13)$$

temos que, a diferença de caminho óptico é dada por:

$$\Delta \delta = 2n'h \cos \theta' \quad (3.14)$$

e a correspondente diferença de fase é:

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda_0} n'h \cos \theta' \quad (3.15)$$

A intensidade no padrão das franjas varia de acordo com a equação (3.4), ou seja, para o caso particular de máximos de intensidade, temos:

$$2n'h \cos \theta' \pm \frac{\lambda_0}{2} = m\lambda_0, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.16)$$

e para os mínimos de intensidade

$$2n'h \cos \theta' \pm \frac{\lambda_0}{2} = m\lambda_0, \quad m = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}, \dots \quad (3.17)$$

no qual o termo $\lambda_0/2$ representa a mudança de fase na reflexão da primeira superfície.

3.4 - Interferência de múltiplos feixes

Ao estudarmos a interferência entre múltiplos feixes, podemos considerar um feixe de luz monocromático que incide numa placa transparente com ângulo θ em relação a normal, disto observamos múltiplas reflexões nas superfícies da placa; o resultando em, uma série de feixes com amplitudes decrescentes. Como estes feixes que emergem de cada superfície da placa apresentam diferenças de fase num ponto P, teremos interferência.

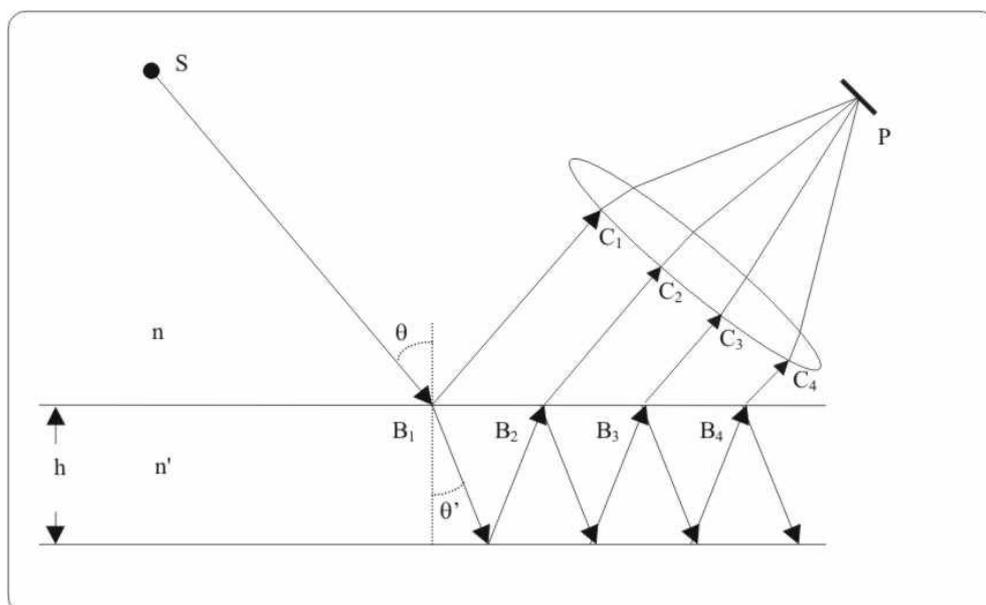


Figura 5: Placa plana paralela iluminada por um feixe de luz ilustrando a reflexão de múltiplos feixes: as franjas de interferência são formadas no ponto P.

Para uma onda monocromática se propagando do ar para a placa, assumindo que r seja o coeficiente de reflexão (razão das amplitudes refletidas e incidentes), e t o coeficiente de transmissão (razão da amplitude transmitida e amplitude incidente) e r' , t' os coeficientes correspondentes à onda se propagando da placa para o ar; podemos escrever as amplitudes complexas das ondas refletidas da placa são:

$$rA^{(i)}, tt'r'A^{(i)}e^{i\delta}, tt'r'^3A^{(i)}e^{2i\delta}, \dots, tt'r'^{(2p-3)}A^{(i)}e^{i(p-1)\delta}, \dots \quad (3.18)$$

com p sendo o número de reflexões.

Similarmente, as amplitudes complexas das ondas transmitidas através da placa são:

$$tt'A^{(i)}, tt'r'^2A^{(i)}e^{i\delta}, tt'r'^4A^{(i)}e^{2i\delta}, \dots, tt'r'^{2(p-1)}A^{(i)}e^{i(p-1)\delta}, \dots \quad (3.19)$$

Assim, para cada componente polarizada, temos que:

$$tt' = T, \quad r^2 = r'^2 = R \quad (3.20)$$

onde R e T são respectivamente a refletividade e transmissividade das superfícies da placa, relacionadas por:

$$R + T = 1. \quad (3.21)$$

Se as primeiras ondas refletidas p são superpostas, a amplitude $A^{(r)}$ (p) do vetor campo elétrico da luz refletida é dado pela expressão:

$$\begin{aligned} A^{(r)}(p) &= \{r + tt'r'e^{i\delta}(1 + r'^2e^{i\delta} + \dots + r'^{2(p-2)}e^{i(p-2)\delta})\}A^{(i)} \\ &= \left\{ r + \left(\frac{1 - r'^{2(p-1)}e^{i(p-1)\delta}}{1 - r'^2e^{i\delta}} \right) tt'r'e^{i\delta} \right\} A^{(i)} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Se a placa for suficientemente longa ou o ângulo de incidência muito pequeno ($\theta \rightarrow 0$), o número de ondas refletidas p é grande. Tomando o limite $p \rightarrow \infty$, obtemos:

$$A^{(r)} \equiv A^{(r)}(\infty) = -\frac{r' \{1 - (r'^2 + tt')e^{i\delta}\}}{1 - r'^2 e^{i\delta}} A^{(i)}, \quad (3.23)$$

Das equações (3.20) e (3.21), temos:

$$A^{(r)} = \frac{(1 - e^{i\delta})\sqrt{R}}{1 - Re^{i\delta}} A^{(i)}, \quad (3.24)$$

Como a intensidade de luz refletida é dada por $I^{(r)} = A^{(r)} \cdot A^{(r)*}$, temos que

$$I^{(r)} = \frac{(2 - 2 \cos \delta)R}{1 + R^2 - 2R \cos \delta} I^{(i)} = \frac{4R \sin^2 \frac{\delta}{2}}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \frac{\delta}{2}} I^{(i)} \quad (3.25)$$

na qual $I^{(i)} = A^{(i)} \cdot A^{(i)*}$.

A equação (3.25), conhecida como fórmula de Airy, ainda pode ser escrita da forma [24]:

$$I^{(r)} = \frac{F \sin^2 \frac{\delta}{2}}{1 + F \sin^2 \frac{\delta}{2}} I^{(i)}, \quad (3.26)$$

com o parâmetro F chamado de coeficiente de Finesse é dado por:

$$F = \frac{4R}{(1 - R)^2}. \quad (3.27)$$

e ainda define-se a Finesse como:

$$\mathcal{F} = \frac{\pi}{2} \sqrt{F} \quad (3.28)$$

tal que R , para uma incidência normal a superfície, pode ser escrito em termos de n e n' como:

$$R = \left(\frac{n' - n}{n' + n} \right)^2 \quad (3.29)$$

Na figura 6 podemos verificar que, embora as intensidades se apresentem de maneira diferente para a equação (3.4) (feixes com intensidades diferentes), equação (3.9) (feixes com intensidades iguais) e equação (3.25) (intensidade para múltiplos feixes), a posição dos máximos e mínimos, com relação à fase, é constante.

Como na interferométrica os valores de dS/dT são obtidos considerando apenas os máximos e mínimos de intensidade, podemos considerar o modelo de reflexão de dois feixes, que mais fácil de ser tratado do ponto de vista matemático e aplicar os resultados mesmo para sistemas que apresentem múltiplas reflexões, como é nosso caso.

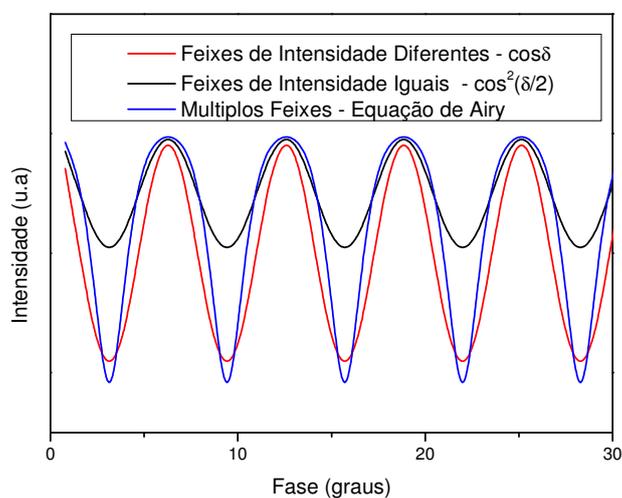


Figura 6: Interferência de dois feixes de intensidades diferentes, feixes de intensidades iguais e múltiplos feixes.

CAPITULO 4 – MÉTODO EXPERIMENTAL

4.1 – Montagem experimental

A montagem experimental utilizada neste estudo tem como base a técnica da interferometria óptica por múltiplas reflexões, discutido na seção 3.4, cujo esquema é mostrado nas figuras 7 e 8.

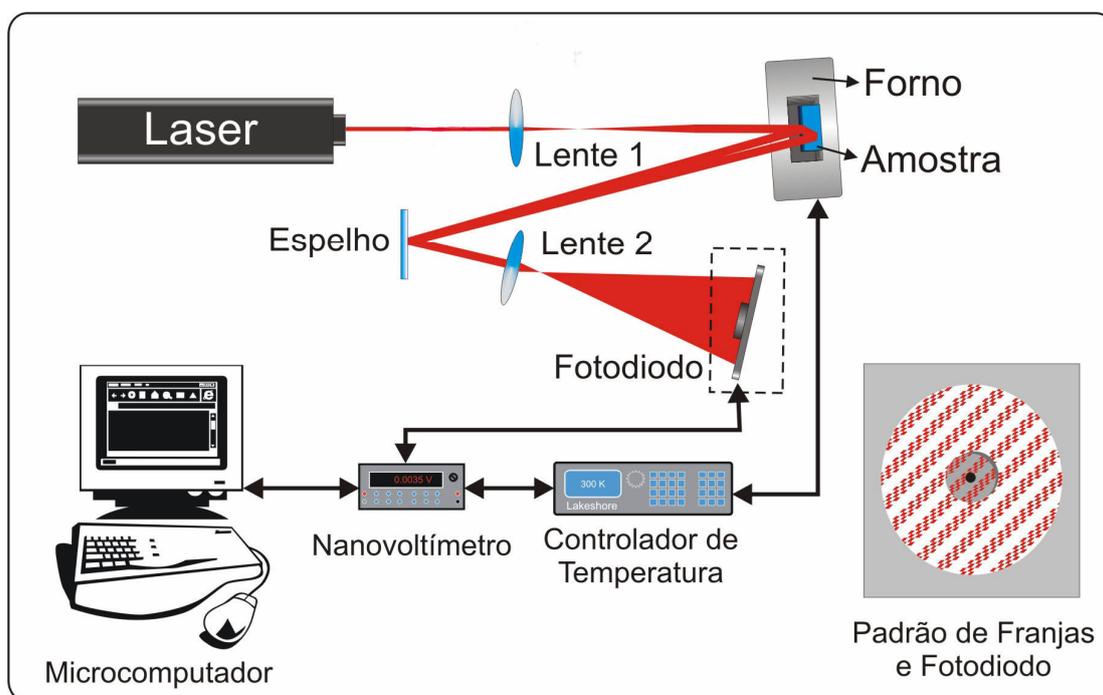


Figura 7: Diagrama esquemático da montagem

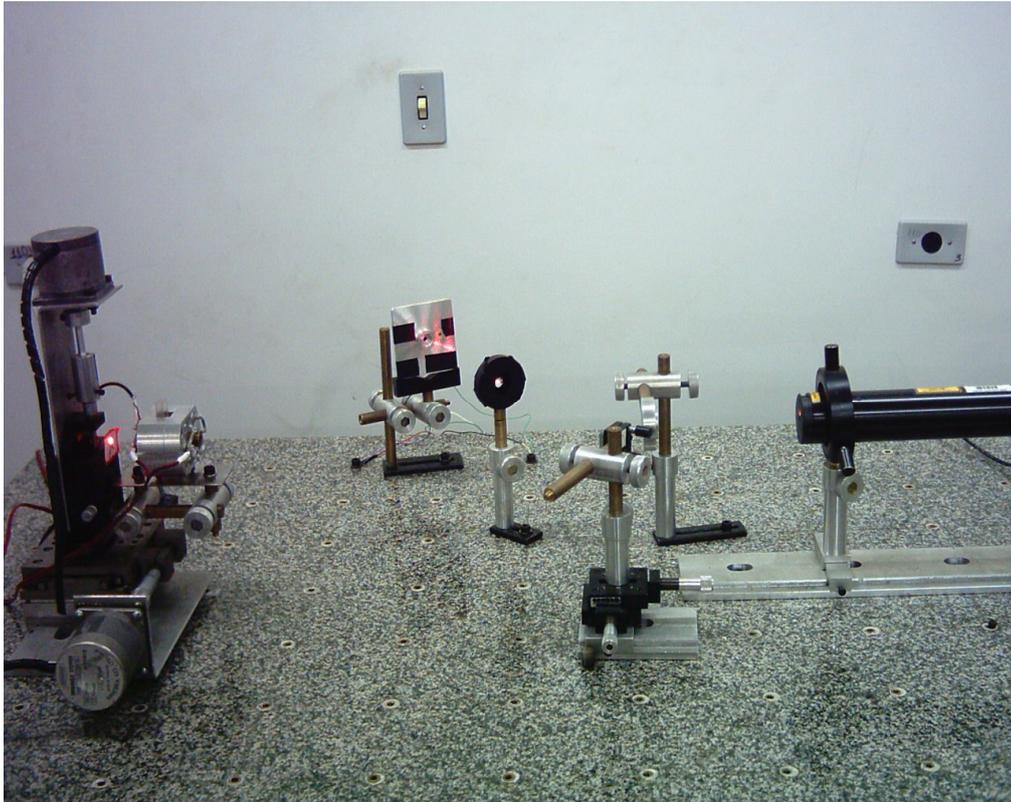


Figura 8: Foto da montagem da técnica da interferometria óptica

Nesta montagem utilizamos como fonte de luz um laser de He-Ne ($\lambda=632,8\text{nm}$), não-polarizado com potência de 3mW (Coherent) O feixe laser ao passa pela lente 1, de distância focal 10 cm que é colocada a 15 cm do laser incide na amostra que está na cavidade do forno resistivo, a uma distância de aproximadamente 30 cm da lente 1.

O feixe tem incidência quase perpendicular à amostra ($\theta \approx 0,8^\circ$), de tal modo que a reflexão da primeira superfície venha interferir com a reflexão da segunda superfície. Deste modo, as duas reflexões são expandidas pela lente 2, de foco de 3cm, até chegar ao fotodiodo, onde as franjas podem ser observadas.

Quando variamos a temperatura do forno resistivo, conseqüentemente da amostra, com um “controlador de temperatura” (Lakeshore Cryonics Inc. – mod.340, utilizando um sensor PT-100), da temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) até 70°C , numa taxa de aquecimento de $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ocorre um deslocamento de máximos e mínimos das franjas de interferência na área de detecção do fotodiodo. Este por sua vez gera um sinal que é captado por um nanovoltímetro (Keithley – mod. 2182), e então é enviado ao microcomputador, através do programa em linguagem Microsoft Quick BASIC V 4.5, para análise.

As amostras que utilizamos foram colocadas em uma cubeta de quartzo QS de 5mm de espessura como mostrado na figura 9 e a colocamos dentro do forno resistivo. Neste caso as franjas de interferência resultam da superposição das ondas refletidas nas paredes da cubeta.

Como o interferômetro apresenta grande sensibilidade a vibrações externas como, por exemplo, pessoas circulando no local da montagem (laboratório) e ar condicionado ligado, tais vibrações geram deslocamentos das franjas de interferência, resultando em ruído nas medidas. Também é susceptível a variações de intensidades de luz tanto do dia quanto do próprio laboratório. Estes foram os motivos pelos quais realizamos as nossas medidas durante o período da noite ou quando foi possível nos intervalos de tempo no qual não havia fluxo de pessoas no laboratório.

Um outro problema solucionado foi o deslocamento de ar próximo ao forno devido ao aquecimento deste (efeito de convecção), para minimizá-lo utilizamos uma “blindagem” no forno.



Figura 9: Foto da cubeta de quartzo com 5mm de espessura com amostra de solução

4.2 - As medidas de dn/dT

A partir do sinal do fotodiodo em função da temperatura encontramos as temperaturas dos máximos e mínimos de intensidade, as quais são utilizadas para determinarmos os valores de dS/dT . Para tanto, procedemos da seguinte maneira: primeiramente, considerando o modelo de reflexão de dois feixes, temos a diferença de caminho óptico para o sistema descrito acima, a qual pode ser escrita como um múltiplo do comprimento de onda:

$$\Delta s = 2nL \cos \theta' = m\lambda \quad (4.1)$$

Para um ângulo de incidência pequeno, podemos escrever:

$$\Delta s = nL = \frac{\lambda}{2} m \quad (4.2)$$

Derivando em relação à temperatura (T) e dividindo pela espessura (L) da amostra, temos

$$\frac{1}{L} \left(\frac{ds}{dT} \right) = \left(\frac{dn}{dT} \right) + n\alpha = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right) \quad (4.3)$$

na qual $\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{dL}{dT} \right)$ é o coeficiente de expansão térmica linear, na direção de propagação do feixe de laser.

Definindo $\frac{1}{L} \left(\frac{ds}{dT} \right) = \left(\frac{dS}{dT} \right)$, podemos escrever finalmente como:

$$\left(\frac{dS}{dT} \right) = n\alpha + \left(\frac{dn}{dT} \right) = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right) \quad (4.4)$$

Assim, o valor do dS/dT pode ser determinado conhecendo o comprimento de onda, a espessura da amostra e o dm/dT , o qual pode ser estimado usando a aproximação que $dm/dT = \Delta m_i / \Delta T$, na qual m_i são valores inteiros ou semi-inteiros que resultam nos pontos de máximos e mínimos de interferência, respectivamente.

Como para nossas medidas, a amostra (líquida) é colocada na cubeta de quartzo, cujo coeficiente de expansão térmico é muito pequeno ($6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) comparado com o coeficiente térmico do índice de refração da amostra ($\approx 10^{-4} \text{ K}^{-1}$), podemos desprezar a expansão na direção de propagação do feixe, e assim podemos escrever que:

$$\left(\frac{dS}{dT} \right) \approx \left(\frac{dn}{dT} \right) = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT} \right) \quad (4.5)$$

4.3 – Amostras utilizadas

Neste capítulo apresentamos as características das amostras utilizadas em nosso estudo: solução de água com etanol e solução de água com NaCl.

4.3.1 Solução de água e etanol

Para preparação das soluções de etanol em água, foram utilizados como material de partida, água destilada e deionizada e etanol (P.A) cedidas pelo Grupo de Cristais Líquidos do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá

As amostras foram preparadas nas concentrações de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100% em volume para o álcool. Sendo preparadas e medidas quatro amostras para cada uma das concentrações acima, para cada amostra foi preparada com volume total de solução de 1ml, para este preparo fizemos uso de uma pipeta graduada com precisão de 1 μ l.

Depois de preparada, a amostra foi colocada na cubeta de quartzo de 5mm de espessura. Para que a medida no interferômetro seja boa o líquido posto na cubeta não pode ter bolhas. Por isso a solução foi colocada em repouso por alguns minutos antes da medida ser feita, pois assim, se houver formação de bolhas, pode-se retirá-las antes da realização do experimento.

4.3.2 – Solução NaCl em água

Para a preparação da solução de NaCl em água, foram utilizadas , água destilada e deionizada cedidas pelo Grupo de Cristais Líquidos (DFI/UEM) e o sal NaCl (P.A) cedido pelo Professor Adley Rubira do Departamento de Química da UEM.

Para as medidas foram preparadas as soluções com concentrações de 0; 0,44; 0,89; 1,28 e 1,89M. A sua preparação consiste em medir a massa de NaCl e água através de uma balança, colocando-os em um Becker onde as duas substâncias foram misturadas até toda dissolução do NaCl. O líquido foi colocado também na cubeta de quartzo de 5mm de espessura e colocado na montagem do interferômetro.

CAPITULO 5 –RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – Medidas do dn/dT em função da temperatura para a mistura de água e etanol

Na figura 10 mostramos o sinal do fotodiodo em função da temperatura para três diferentes amostras: água destilada e deionizada, solução de etanol em água com concentração 50% e para o etanol (100%).

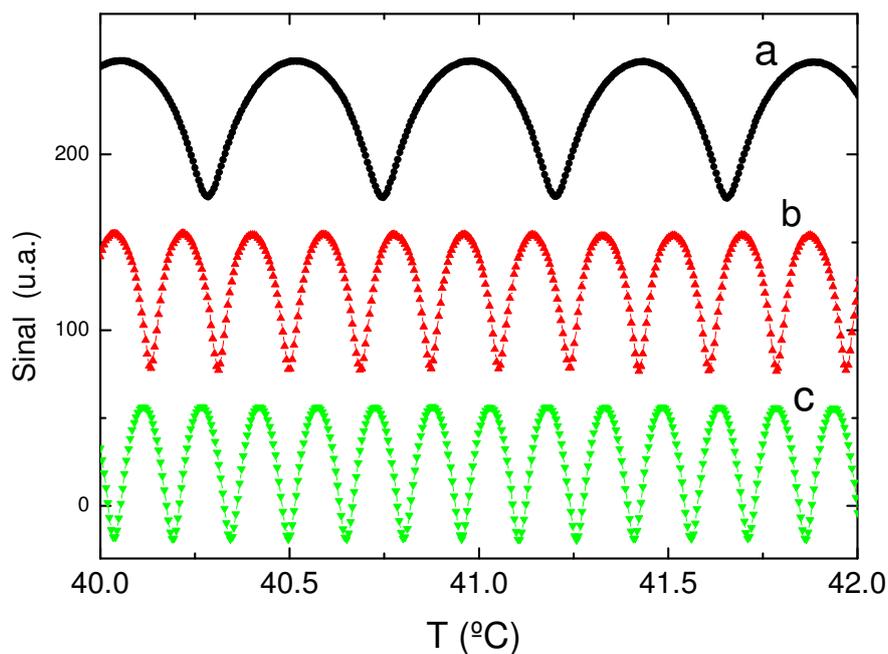


Figura 10: Sinal do fotodiodo em função da temperatura para as amostras de (a) água, (b) 50% etanol: água e (c) etanol, usando laser de He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm), não polarizado, com taxa de aquecimento $0,5$ °C/min

Como podemos observar neste interferograma, com o aumento da concentração de etanol a separação entre os máximos (ou mínimos) de intensidade tende a diminuir. Como o comprimento de onda e a espessura da amostra são fixos, e considerando a eq (4.5), conclui-se que com o aumento da concentração existe um aumento em dn/dT . Comparando a amostra de água e de etanol, podemos verificar que para este intervalo de temperatura o número de franjas que passa pelo detector é aproximadamente quatro vezes maior para o etanol que para a água, portanto temos que o dn/dT do etanol é aproximadamente 4 vezes o da água.

Para determinar o valor de dn/dT em função da temperatura, primeiramente determinamos as temperaturas dos máximos e mínimos de intensidade (m) e construímos os gráficos de m versus T . Cabe-nos ressaltar que, em princípio, o valor para o primeiro máximo (ou mínimo) é arbitrário e, portanto podemos escolhê-lo como zero. Além disto, a variação do número dos máximos (ou mínimos) com a temperatura é negativa ($dn/dT < 0$).

Em algumas situações foram observados “saltos” no sinal em função da temperatura, principalmente para a região de maior temperatura, este efeito é resultado da formação de bolhas no interior do líquido, as quais se desprendem e sobem à superfície, podendo passar em frente ao laser.

Para minimizar este efeito foram realizadas quatro medidas em cada concentração. Fizemos o gráfico de m vs. T e calculamos os valores médios, tomando o cuidado de eliminar as curvas que apresentavam os saltos. Na figura 11 mostramos três curvas de m vs. T , bem como a curva média, obtidas para a concentração de 50%.

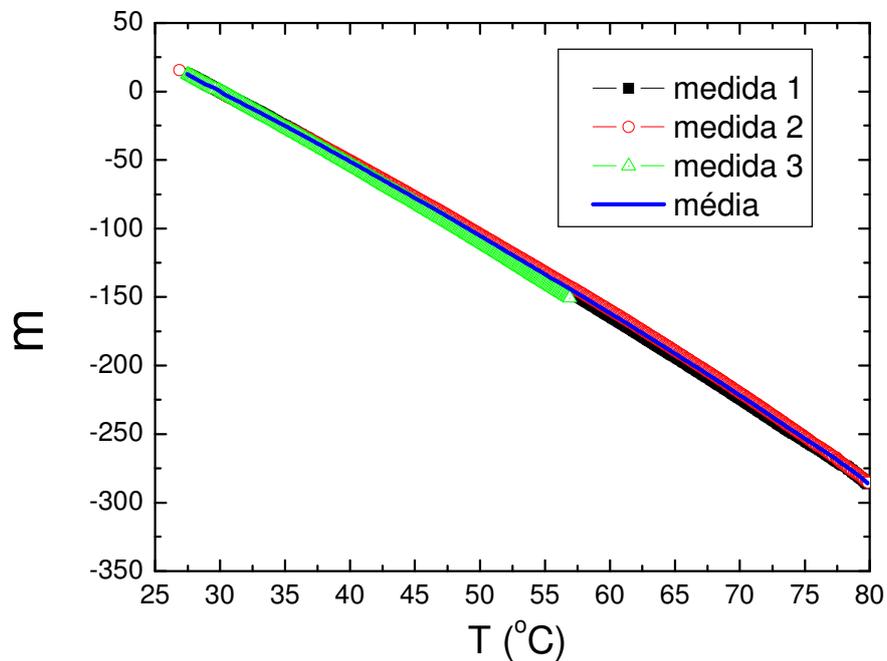


Figura 11: Curvas de m vs. T de três medidas para a concentração 50% etanol

O mesmo procedimento foi realizado para todas as concentrações. Na figura 12 mostramos, como exemplo, as médias das curvas de m vs. T para as três concentrações: água, solução de 50% de etanol em água e etanol.

Neste gráfico fica claro que ao aumentarmos a concentração de etanol, temos um aumento na variação de m com a temperatura, ou seja, ocorre um aumento, em módulo, em dm/dT e conseqüentemente no valor de dn/dT .

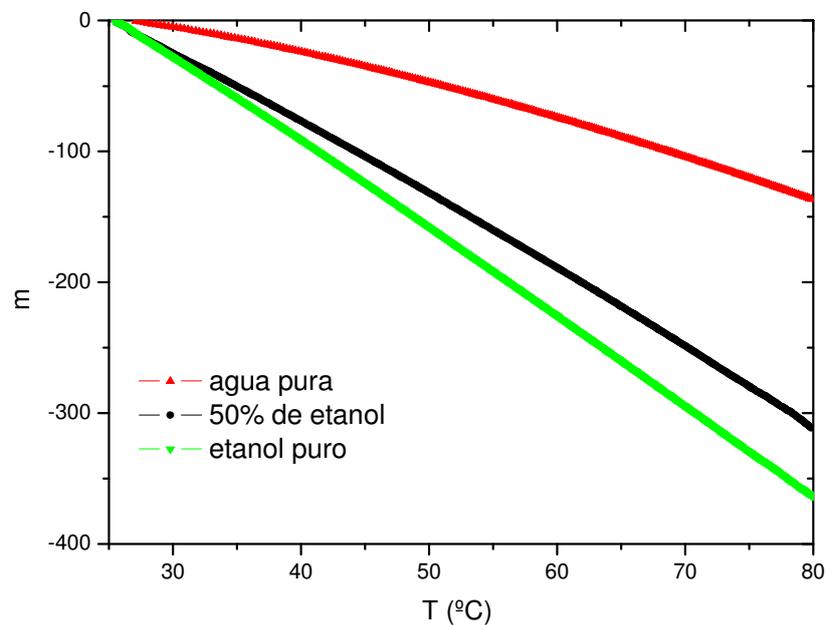


Figura 12: Pontos de máximo e mínimo de interferência (m) em função da temperatura para as seguintes concentrações: água pura, 50% e etanol puro.

A partir das curvas de m vs. T calculamos suas derivadas numericamente ($dm/dT = \Delta m_i / \Delta T$) e através da equação (4.5), conhecendo a espessura da amostra ($L = 5,00\text{mm}$) e o comprimento de onda ($\lambda = 632,8\text{nm}$), determinamos os valores de dn/dT das misturas de água e etanol em função da temperatura para as diferentes concentração (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100%) cujo resultado é mostrado na figura 13.

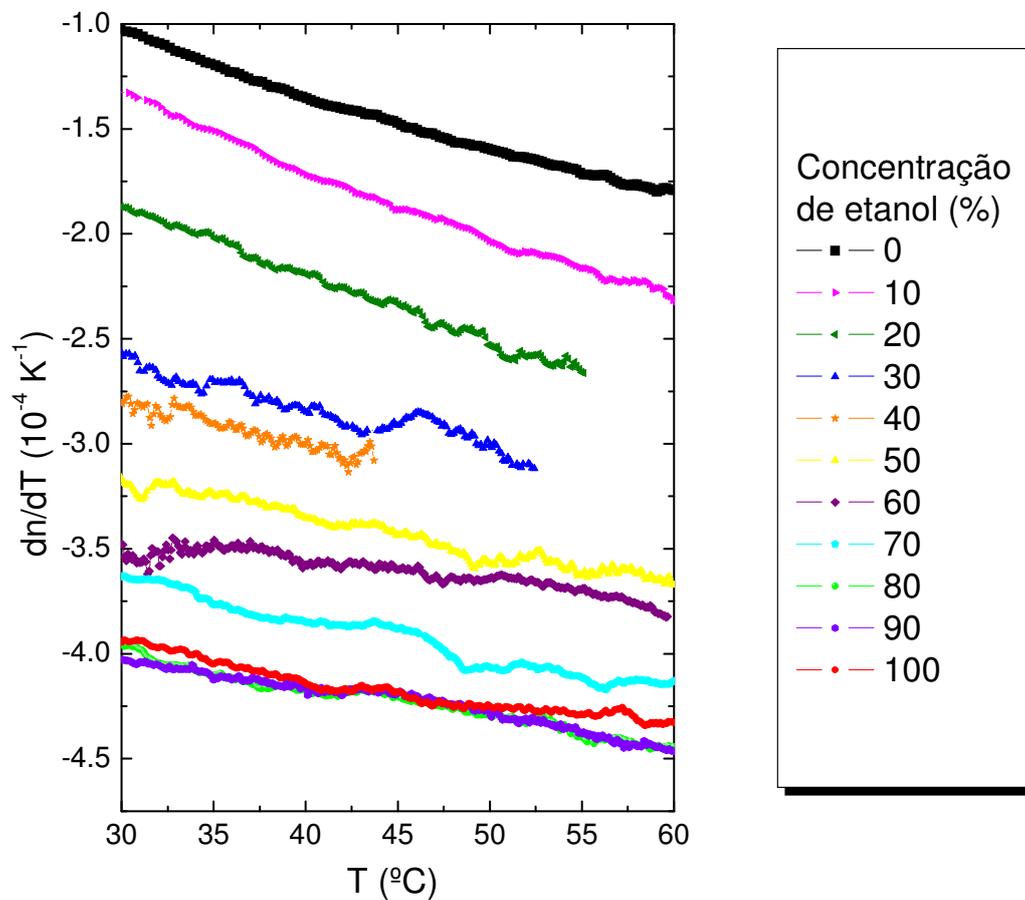


Figura 13: Valores de dn/dT em função da temperatura pra todas as concentrações referentes ao etanol.

Como podemos observar para algumas concentrações não foi possível medir em todo o intervalo de temperatura, como exemplo para 20 e 30% não foi possível medir acima de 55°C e para 40% não obtivemos resultados confiáveis acima de 45°C, pois para estas amostras houve formação de muita bolhas na parede da cubeta, gerando muito ruído prejudicando a aquisição de dados.

Da figura 13 podemos observar que dn/dT aumenta com a temperatura para todas as amostras. Observa-se também que na região de menor concentração a variação é muito maior que para a região rica em etanol, acima de 70%.

Comparando os valores de dn/dT para uma temperatura fixa, podemos observar que o mesmo aumenta com o aumento da concentração de etanol. Na figura 14 mostramos os valores de dn/dT em função da concentração para as temperaturas de 30°C e 40°C.

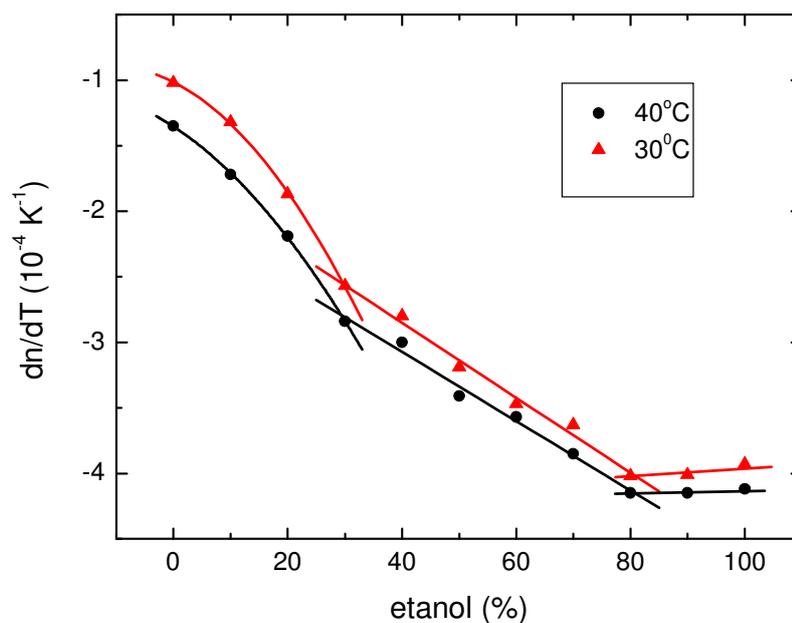


Figura 14: Valores de dn/dT em função da concentração de etanol nas temperaturas de 30°C e 40°C.

Neste gráfico podemos observar claramente que a variação de dn/dT com a concentração apresenta três regiões distintas: a região de baixa concentração menor que 30% de etanol, na qual dn/dT apresenta uma dependência quadrática

com a concentração; a região intermediária com concentrações entre 30 e 70%, na qual dn/dT varia linearmente e a região rica em etanol (concentração $\geq 80\%$) na qual dn/dT é praticamente independente da concentração.

Para estudarmos o comportamento do dn/dT em função da concentração e temperatura vamos utilizar o modelo descrito na seção 2.4, na qual vimos que o comportamento de dn/dT é determinado pela diferença entre o coeficiente de expansão térmico volumétrico (β) e o coeficiente térmico da polarizabilidade (φ).

Como discutido naquela seção, o dn/dT (para a região do espectro visível) para líquidos é negativo e grande quando comparado a materiais sólidos em geral ($\beta \gg \varphi$). Assim, o comportamento de dn/dT deve ser dominado pela expansão térmica.

Portanto vamos começar verificando o comportamento de β em função de concentração e temperatura. Para tanto, tomamos os valores da densidade (ρ) em função da temperatura para as diferentes concentrações encontrados na literatura [34], os quais são mostrados na figura 15, para o intervalo de temperatura entre 25°C e 45°C .

Podemos observar que para uma concentração fixa a densidade apresenta um comportamento aproximadamente linear com a temperatura. No entanto, se fixarmos a temperatura, a densidade não é uma função linear da concentração, como pode ser observado na figura 16(a).

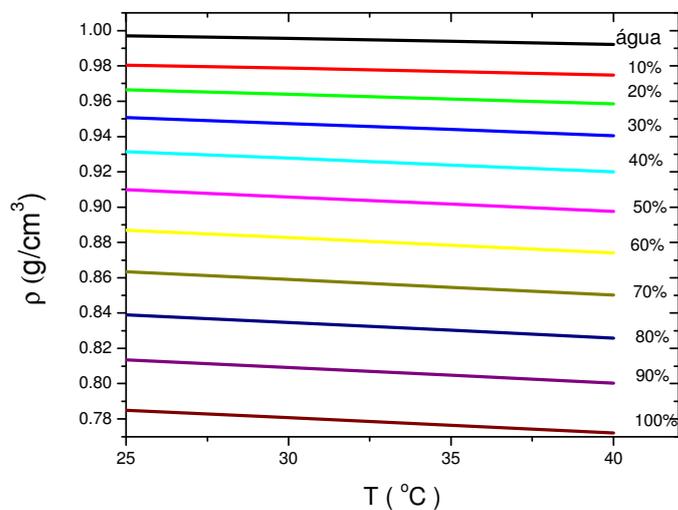


Figura 15: Densidade volumétrica (ρ) em função da temperatura para as diferentes concentrações de etanol [34].

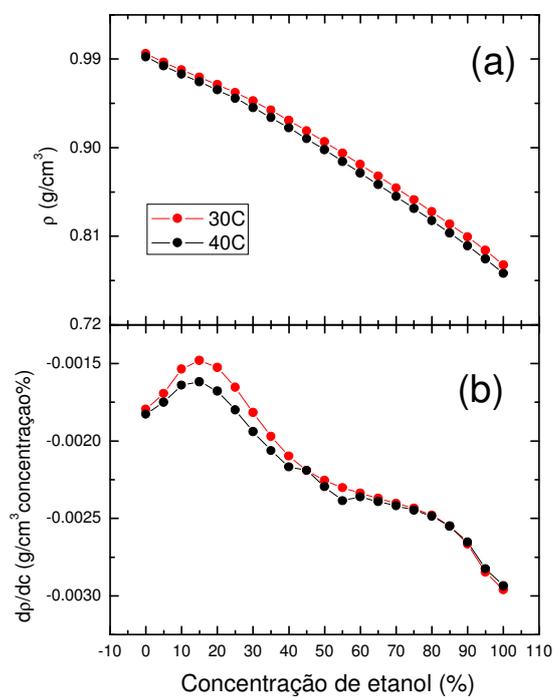


Figura 16: (a) Densidade volumétrica (ρ) e (b) dp/dc em função da concentração de etanol para as temperaturas de 30 $^{\circ}\text{C}$ e 40 $^{\circ}\text{C}$. [34]

A não linearidade da densidade com a concentração pode ser claramente observada se tomarmos a variação da densidade em relação à concentração (dp/dc), mostrada na figura 16(b). Este fato pode ter conseqüências relevantes tanto na física básica quanto na aplicação tecnológica.

Do ponto de vista da ciência básica, quando misturamos duas substâncias, a variação de entropia do sistema sempre tende para um máximo, ou seja, as partículas ou moléculas tendem a se misturar da forma mais aleatória possível, de modo a formar uma solução homogênea e uniforme. Devido a este efeito, em soluções homogêneas a densidade em função da concentração é linear (lei de Rooult's) [35]. Assim, a não linearidade da densidade com a concentração de etanol é um indício que a mistura água-etanol pode não formar solução homogênea em todo intervalo de concentração.

Com relação à aplicação, é comum usar a medida da densidade para determinar a concentração de etanol e água, como por exemplo, no álcool combustível, e como a relação entre densidade e concentração não é linear, deve-se tomar o cuidado de utilizar uma curva de calibração adequada baseada em soluções com concentrações de referência.

Conhecendo os valores de ρ em função da temperatura podemos calcular o coeficiente de expansão térmica. Para tanto usamos a definição de densidade, dado por [36]:

$$\rho = \left(\frac{m}{V} \right) \quad (5.1)$$

na qual m é a massa e V o volume da amostra.

Derivando a equação (5.1) em relação a temperatura, temos:

$$\frac{d\rho}{dT} = m \frac{d(V)^{-1}}{dT} = -mV^{-2} \frac{dV}{dT} \quad (5.2)$$

Definindo o coeficiente de expansão térmica volumétrica $\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$

ficamos com:

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} \quad (5.3)$$

Assim com os dados de ρ verso T (figura 15) e a equação (5.3), calculamos β em função da temperatura para as diferentes concentrações de etanol, cujo resultado é mostrado na figura 17.

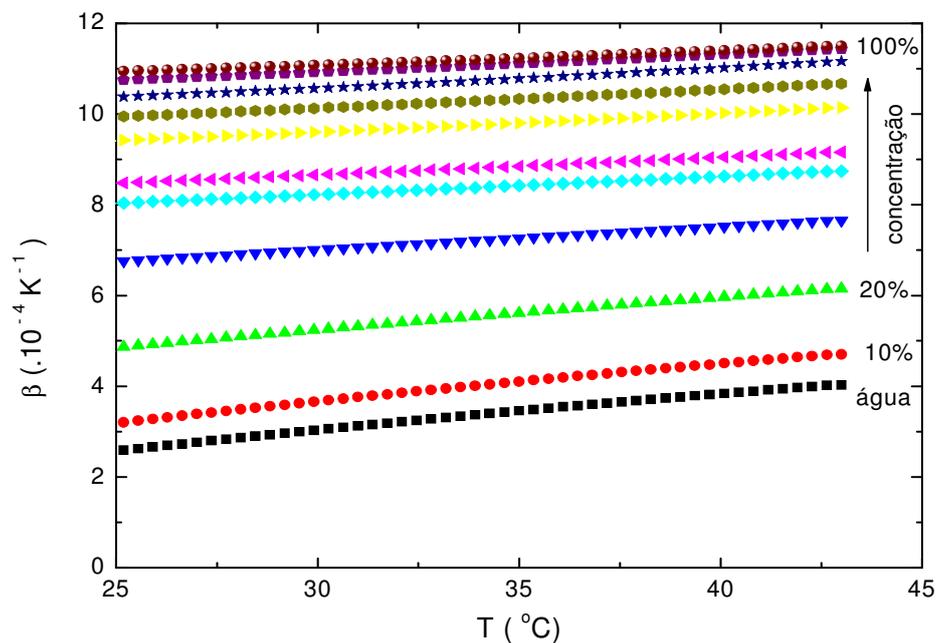


Figura 17: Coeficiente de expansão térmica volumétrica β em função da temperatura para as diferentes concentrações de etanol em água, calculado a partir da eq. 5.3 e usando os valores de densidade da literatura [34].

Comparando a figura 17 com a figura 13 (dn/dT vs. T), observamos que β apresenta (em modulo) comportamento semelhante ao dn/dT , ou seja, aumenta com a temperatura para todas as concentrações, mostrando uma variação maior na região de baixa concentração e para as concentrações de 80, 90, 100% apresentam valores muito próximos, fracamente dependentes da concentração.

Na figura 18 mostramos os valores de β em função da concentração, nas temperaturas de 30°C e 40°C, na qual podemos verificar o comportamento semelhante ao dn/dT (figura 14).

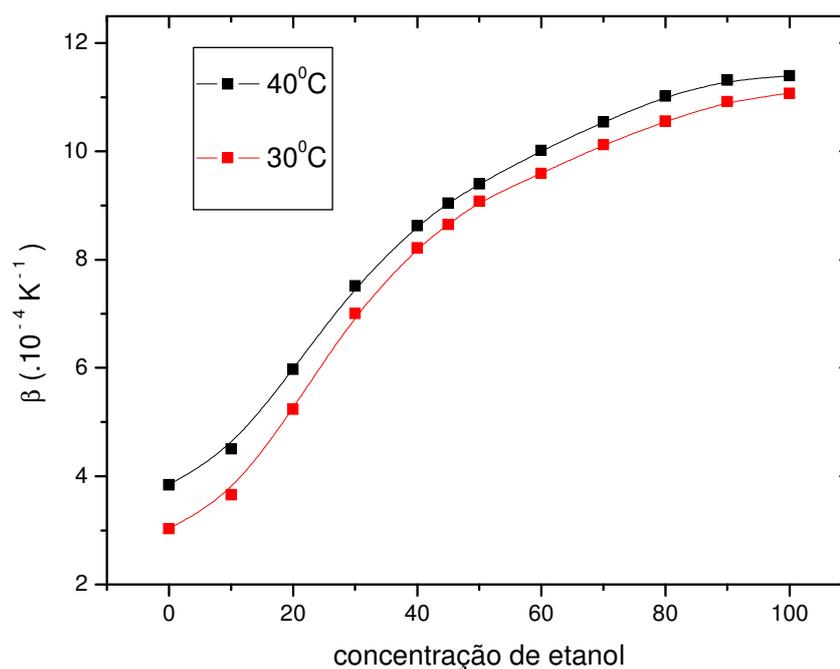


Figura 18: Coeficiente de expansão volumétrica em função da concentração de etanol em água nas temperaturas de 30°C e 40°C, obtidos usando os valores de densidade da referencia [34].

Este resultado sugere que o comportamento de dn/dT com a temperatura e concentração são dominados pela expansão térmica, como esperados para líquidos.

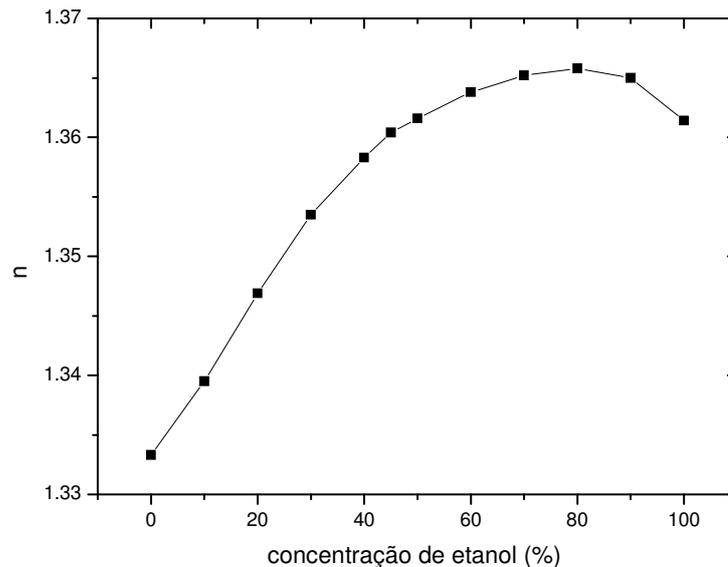


Figura 19: Índice de refração em função da concentração de etanol para a temperatura de 20°C [34]

A partir da equação (2.58) e usando os valores do índice de refração n (na região do visível) para a mistura de etanol e água a 20°C [34], mostrados no gráfico da figura 19, o qual foi assumido constante em função da temperatura, pois sua variação em todo intervalo de temperatura é menor que 0,5%, calculamos a contribuição da expansão térmica (CET) ao dn/dT , ou seja:

$$CET = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} (-\beta) \quad (5.4)$$

A comparação entre os valores de dn/dT medidos pelo interferômetro e a CET, calculada pela eq. (5.4), para algumas concentrações no intervalo entre temperatura ambiente à 45°C é mostrada na figura 20. Como podemos observar, para a água a CET mostra um excelente acordo com os dados experimentais, indicando que para esta substância o coeficiente térmico da polarizabilidade (φ) é muito pequeno e sua contribuição ao dn/dT pode ser desprezada.

No entanto, à medida que aumentamos a concentração de etanol, observamos que a CET não é suficiente para explicar os valores de dn/dT , sugerindo que a contribuição de φ passa a ser importante.

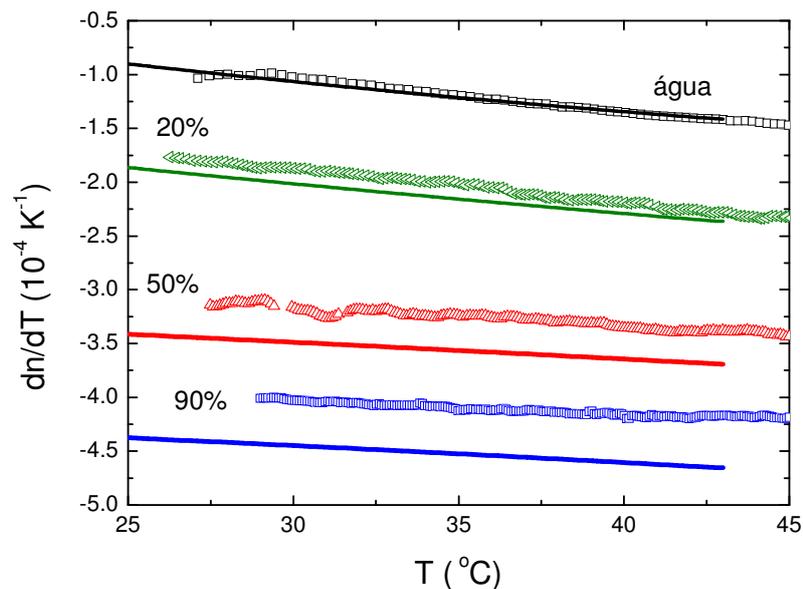


Figura 20: Comparação entre dn/dT e a CET para as amostras de água, 20%, 50% e 90% de etanol. Os pontos correspondem aos valores de dn/dT (experimentais) e as linhas contínuas a CET calculadas a partir da eq. (5.4)

Para melhor visualização do efeito do coeficiente térmico da polarizabilidade no comportamento do dn/dT em função da concentração, comparamos na figura 21 os valores experimentais e a CET para as temperaturas de 30°C e 40°C.

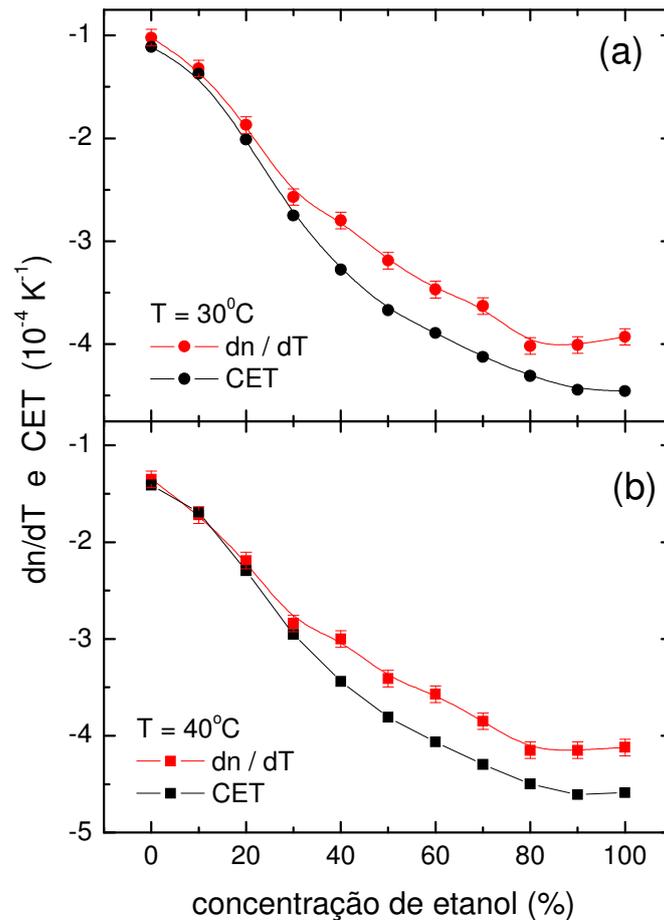


Figura 21: dn/dT e CET em função da concentração de etanol para as temperaturas de (a) 30°C e (b) 40°C. As linhas são apenas guias para os olhos.

Como podemos observar destes gráficos, para baixas concentrações do álcool, até a concentração de 30%, os valores de dn/dT e a CET não apresentam diferença significativa. Acima desta podemos observar a discrepância entre as

curvas, diferença que se deve à contribuição do coeficiente térmico de polarizabilidade φ .

A partir dos valores de dn/dT determinados pela interferometria e usando a CET obtido com os dados da literatura podemos calcular o coeficiente térmico da polarizabilidade φ , o qual, considerando a eq. (2.58), será dado por:

$$\varphi = \frac{6n}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)} \left(\frac{dn}{dT} - CET \right) \quad (5.5)$$

Na figura 22, mostramos os valores de φ em função da concentração de etanol para as temperaturas de 30°C e 40°C.

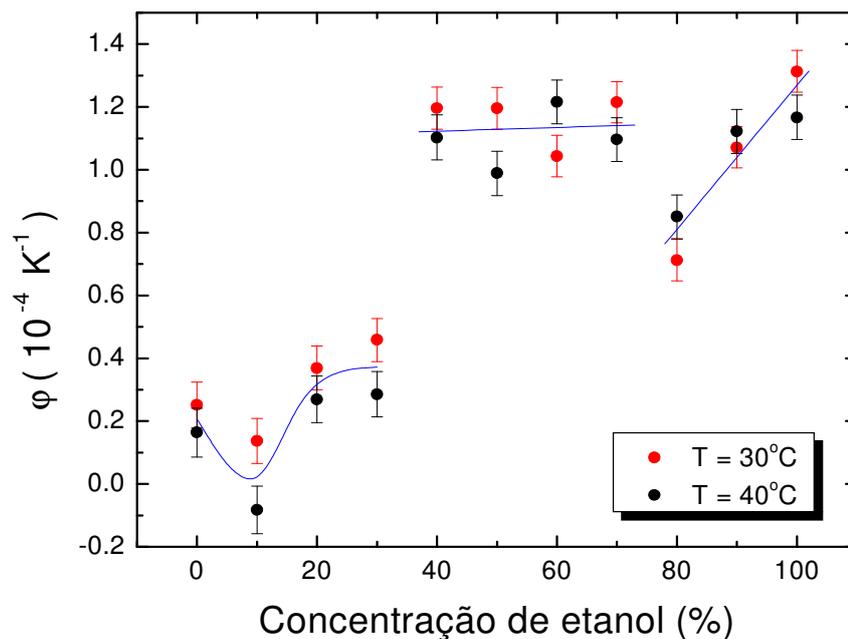


Figura 22: Coeficiente térmico da polarizabilidade (φ) em função da concentração de etanol para as temperaturas de 30°C e 40°C. As linhas representam os valores médios de φ .

Da figura 22 podemos observar três regiões bem distintas: concentração menor que 30%; entre 40 e 70% na qual φ é aproximadamente constante; e entre 80 e 100%, onde φ apresenta comportamento linear.

Como o coeficiente térmico da polarizabilidade é um parâmetro microscópico que depende do campo médio local, ou seja, depende das interações intra e intermoleculares como: o tipo de ligação química, pontes de hidrogênio, interação de Van der Waals, campos eletrostáticos gerados principalmente pela primeira esfera de coordenação (primeiros vizinhos), etc., o comportamento de φ sugere que o sistema álcool-água exibe diferentes estruturas moleculares, dependendo da concentração.

Resultados semelhantes foram obtidos por medidas de relaxação dielétrica (entre 300MHz e 25GHz) em misturas de álcool e água, realizadas por T.Sato et al [9, 11]. Estes autores mostraram que para estas soluções o tempo de relaxação dielétrica em função da fração molar do álcool apresenta três regiões distintas como pode ser observado nos gráficos da figura 23 para as misturas (a) etanol-água e (b) metanol-água.

A partir destes resultados os autores estimaram o excesso na variação da energia livre de ativação (ΔG^E), na entalpia (ΔH^E) e na entropia (ΔS^E) da mistura, mostrando que as mesmas não variam da maneira esperada para soluções homogêneas sugerindo que apesar de macroscopicamente a solução apresentar-se uniforme, no ponto de vista microscópico, a mistura parece apresentar microfases separadas [11]. Estes resultados são reproduzidos na figura 24(a) e para

comparação na figura 24(b) mostramos o gráfico de ϕ em função da fração molar de etanol.

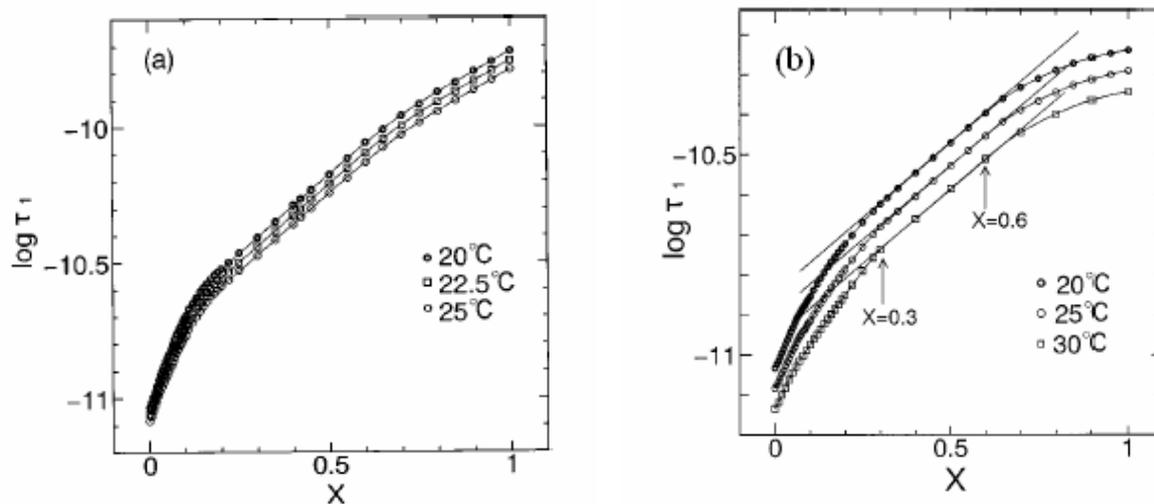


Figura 23: Logaritmo do tempo de relaxação dielétrico para soluções de álcool e água, em função da fração de (a) etanol [11] e (b) metanol [9].

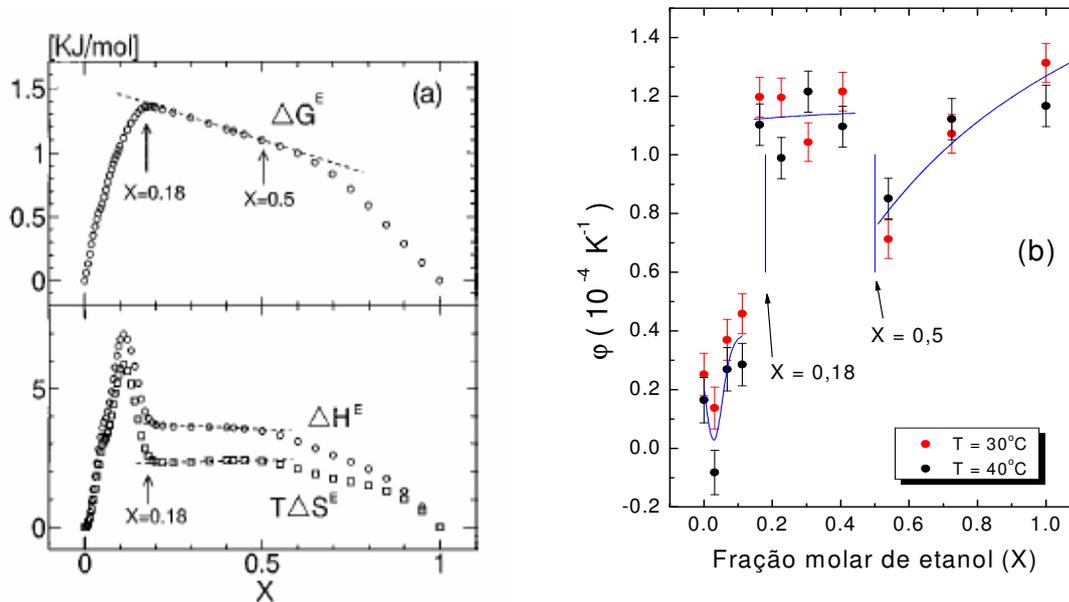


Figura 24: (a) Excesso na energia livre de ativação ΔG^E , entalpia ΔH^E e entropia ΔS^E para a mistura etanol-água [11]. (b) ϕ em função da fração molar de etanol.

Da figura 24 podemos observar que o comportamento de ϕ apresenta várias características que parecem estar relacionadas com as propriedades termodinâmicas.

Para baixas concentrações observa-se um mínimo em ϕ ($X \approx 0,1$) sendo que na mesma região ΔH^E e ΔS^E apresenta um máximo, ao qual tem sido atribuída uma origem estrutural. T. Sato et al [9, 11] propõem que nesta região as moléculas do álcool são cercadas por uma esfera de água (*hydrophobic hydration*) resultando em um aumento nas interações via ponte de hidrogênio.

Para $0,18 < X < 0,5$ observa-se que ΔH^E e ΔS^E são praticamente constante, o mesmo acontecendo com ϕ . Além disto, nos pontos de mudança no comportamento das propriedades termodinâmicas ($X = 0,18$ e $X = 0,5$) o coeficiente térmico da polarizabilidade apresenta descontinuidade.

Para região de alta concentração de álcool, tanto as propriedades termodinâmicas quanto ϕ variam de forma monotônica e os parâmetros físicos, como dn/dT (figura 14), β (figura 17) e n (figura 19) apresentam pouca diferença do obtidos para o álcool puro. Este fato tem sido explicado considerando que a água e o álcool não se misturam de forma homogenia, havendo a formação de *clusters* (aglomerados) [6, 9, 11].

A presença destes *clusters*, na mistura de metanol e água, tem sido comprovada por difração de nêutrons[12] e espectroscopia de emissão de Raios-X [10] com concentrações molares de 70% e 50% respectivamente. Na figura 25, reproduzimos a simulação da estrutura considerando os resultados da difração de nêutrons.

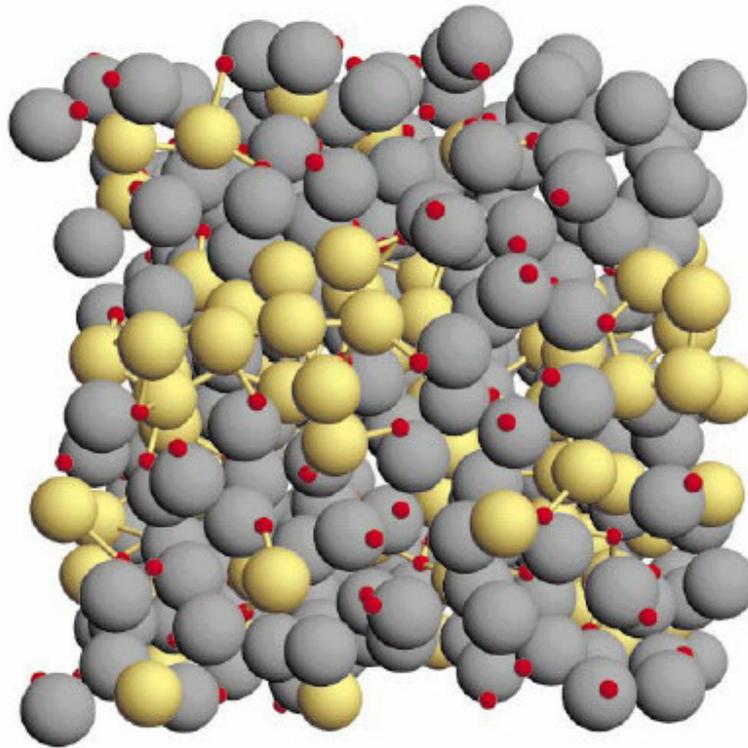


Figura 25: Simulação da estrutura molecular para a mistura metanol-água. As esferas cinza representam os grupos metil (CH_3), as esferas amarelas são usadas para iluminar as posições das moléculas de água e as pequenas esferas vermelhas mostram o átomo de oxigênio de oxigênio do metanol [12].

Ao nível microscópico, uma mistura completa de água e álcool exigiria que duas moléculas se unissem de maneira aleatória formando uma única fase líquida, sem interagir uma com a outra. Isso significa que a entropia para uma solução de água e álcool deveria aumentar substancialmente com relação à entropia do álcool puro.

Como a água forma estruturas aglomeradas, com elos de hidrogênio servindo de cola para manter unidos os aglomerados, e estes interagem com as cadeias de metanol em solução de água e álcool, não existem moléculas de água

nadando livremente. Isso ajuda a explicar por que a entropia diminui para estas soluções [10].

5.2 – Medidas do dn/dT em função da temperatura para a mistura de água e NaCl.

Para as medidas de dn/dT em função da temperatura para as soluções de NaCl em água foram preparadas as seguintes concentrações molares: 0, 0.44, 0.89, 1.28 e 1.89M. Os experimentos seguiram um procedimento análogo ao descrito para as misturas etanol-água.

Na figura 26 apresentamos o sinal do fotodiodo em função da temperatura ($38^{\circ}\text{C} \leq T \leq 40^{\circ}\text{C}$) para a concentração 0 (água pura) e 1,89M de NaCl.

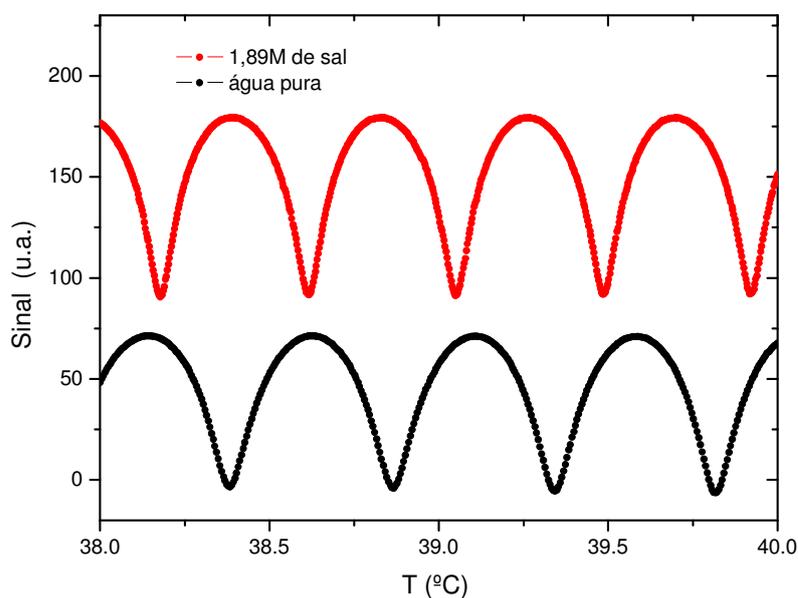


Figura 26: Sinal do fotodiodo em função da temperatura para as concentrações de 0 e 1,89M de NaCl. O experimento foi realizado com aquecimento de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Através deste interferograma verificamos que a presença do sal provoca uma redução na diferença de temperatura entre os máximos (ou mínimos) de intensidade, ou seja, há uma maior variação (em módulo) do índice de refração com a temperatura.

Seguindo procedimento análogo ao descrito para a mistura etanol - água, determinamos as temperaturas dos máximos e mínimos de intensidade (m) e construímos os gráficos de m vs. T . Como para cada concentração foram realizadas várias medidas, trabalhamos com a média destas curvas. Como exemplo, mostramos na figura 27 o resultado de quatro medidas para a concentração de 0,89M de NaCl e a curva média de m vs. T para esta concentração.

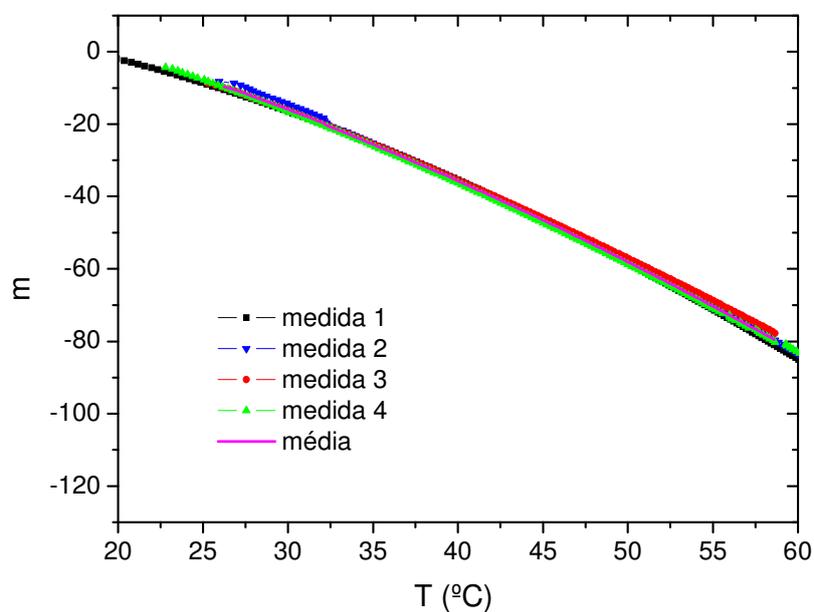


Figura 27: Número dos máximos e mínimos (m) em função da temperatura para a concentração de 0,89M.

Na figura 28 apresentamos as curvas médias de m em função da temperatura para as seguintes concentrações: 0M (água pura), 0,89M e 1,89M de NaCl, na qual podemos observar a variação com a concentração.

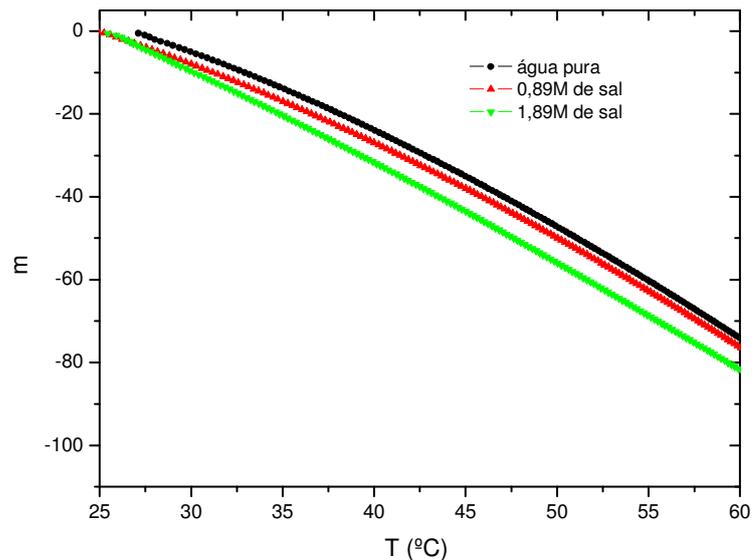


Figura 28: Número dos máximos e mínimos (m) em função da temperatura para as concentrações: 0; 0,89 e 1,89M.

A partir da derivação numérica determinamos os valores de dm/dT e, conhecendo a espessura da amostra ($L = 5,00\text{mm}$) e o comprimento de onda ($\lambda = 632,8\text{nm}$), calculamos os valores de dn/dT em função da temperatura através da equação (4.5), para as diferentes concentrações, cujo resultado é mostrado na figura 29.

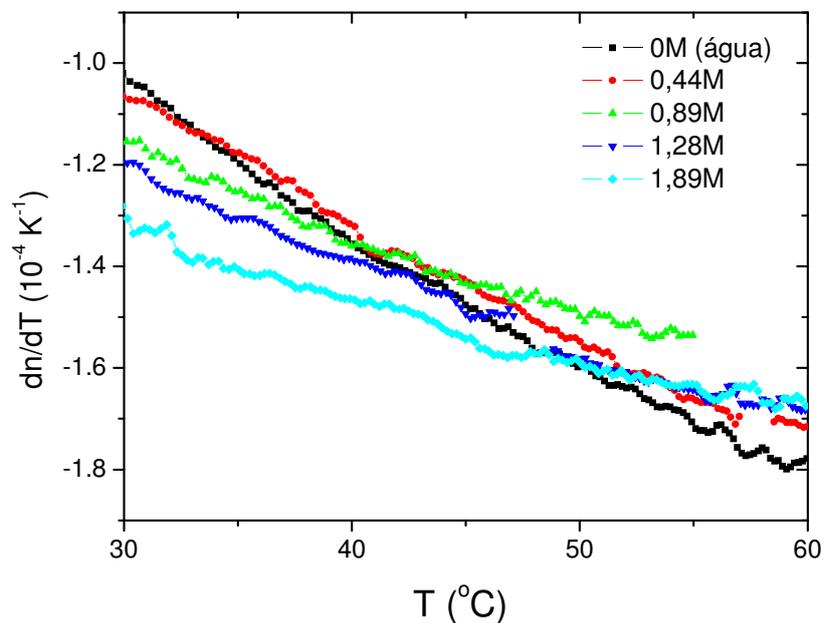


Figura 29: Valores de dn/dT em função da temperatura para as concentrações :0; 0,44; 0,89; 1,28 e 1,89M.

Neste gráfico podemos observar que próximo à temperatura ambiente, o valor absoluto de dn/dT aumenta com a concentração de NaCl, comportamento análogo ao observado para a mistura etanol-água.

Para a temperatura de 30°C, dn/dT varia linearmente com a concentração do sal, como pode ser visto na figura 30, na qual verificamos uma variação na ordem de 30% no valor de dn/dT para o intervalo de concentração estudado.

Este resultado, sugere que a medida de dn/dT em uma temperatura fixa pode ser utilizada para determinar a concentração de NaCl (salinidade) de uma solução.

Considerando que a taxa de variação de dn/dT com a concentração $\left(\frac{\Delta(dn/dT)}{\Delta X}\right)$ obtida pela regressão linear é de $-1,6 \times 10^{-5} \text{ (K}^{-1}/\text{molar)}$ e que o erro para os valores de dn/dT é da ordem de $\Delta(dn/dT) = 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, (aproximadamente 2%), podemos estimar a precisão na determinação da concentração, assim $\Delta X = 2 \times 10^{-6} / 1,6 \times 10^{-5} = 0,125 \text{ molar}$, ou seja, conseguimos detectar uma concentração de 0,13 moles de NaCl em um litro de água, o que equivale a concentração em massa de 0,75%.

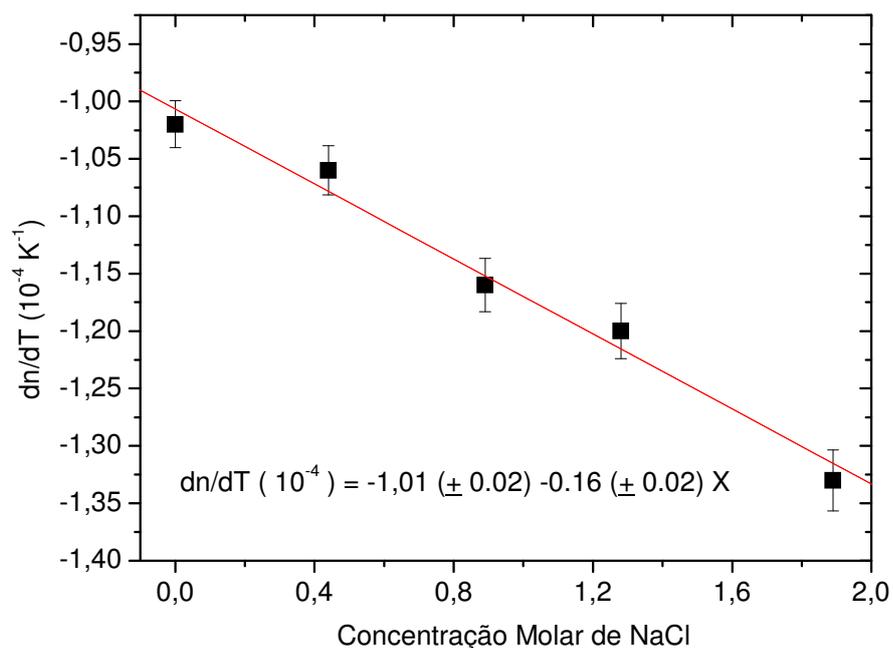


Figura 30: dn/dT em função da concentração de NaCl na temperatura de 30°C.

Da figura 29 observamos também que $|dn/dT|$ aumenta com a temperatura para todas as concentrações, no entanto a variação é menor para concentrações

maiores. Apesar de $|dn/dT|$ aumentar linearmente com a concentração próximo a temperatura ambiente (figura 30), observamos que conforme aumentamos a temperatura há um cruzamento das curvas de dn/dT para as diferentes concentrações com a curva da água pura, e também entre as mesmas, de modo que para a região de alta temperatura há uma inversão no comportamento de dn/dT com a concentração, ou seja o valor absoluto de dn/dT é maior para as amostras de menor concentração.

Para analisarmos este comportamento vamos retomar a eq. (2.58), da qual podemos verificar que dn/dT depende do índice de refração n e da diferença entre o coeficiente térmico da polarizabilidade e o coeficiente de expansão térmico volumétrico ($\varphi - \beta$). É bem conhecido que a adição de NaCl em água aumenta o valor de n , Assim, vamos verificar inicialmente a contribuição desta variação ao dn/dT .

Segundo Kamal e Esmail [13] o índice de refração para solução de NaCl em água em função da concentração e temperatura é dado pela equação:

$$n = a + bT + cT^2 \quad (5.6)$$

Na qual, T é a temperatura (em Kelvin), a , b e c são constantes referentes à concentração Molar de NaCl em água dadas pelas equações abaixo:

$$a = 1.27758 - 0.37984C_n + 0.540242C_n^2 - 0.230089C_n^3 + 0.0308478C_n^4 \quad (5.7a)$$

$$b = 0.000511695 + 0.00240207C_n - 0.00332772C_n^2 + 0.00141332C_n^3 - 0.000188917C_n^4 \quad (5.7b)$$

$$c = (-1.07793 - 3.68275C_n + 5.08741C_n^2 - 2.15263C_n^3 + 0.286596C_n^4) \cdot 10^{-6} \quad (5.7c)$$

o qual C_n é a concentração de NaCl em água.

Calculamos as constantes **a**, **b** e **c** para as concentrações utilizadas, as quais estão listadas na tabela I, e o índice de refração em função da temperatura para as diferentes concentrações a partir da equação (5.6). Na tabela I mostramos os valores de n para a temperatura de 30°C.

C_n (molar)	a	b ($\times 10^{-4}$)	c ($\times 10^{-6}$)	n (T=30°C)	$\frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n}$
0	1,27758	5,11695	-1,07793	1,33362	0,36764
0,44	1,1965702	10,37899	-1,88640	1,33783	0,37288
0,89	1,2245970	8,91466	-1,66356	1,34197	0,37806
1,28	1,2767921	5,90501	-1,21704	1,34537	0,38232
1,89	1,3297668	2,95801	-0,74163	1,35128	0,38976

Tabela I: Constante a, b e c e o índice de refração na temperatura de 30°C para as diferentes concentrações de NaCl.

Como podemos observar o termo $\frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n}$ para T=30°C varia aproximadamente 6% para todo o intervalo de concentração estudado, enquanto dn/dT varia aproximadamente 30% (figura 30), de modo que podemos concluir que apesar deste termo contribuir com o aumento de dn/dT não é o fator dominante.

Utilizando os valores de n em função da temperatura dados pelas equações (5.6) e (5.7), e os valores de dn/dT medidos pela interferometria calculamos (usando a equação 2.58) a diferença $(\varphi - \beta)$, a qual é mostrada na figura 31.

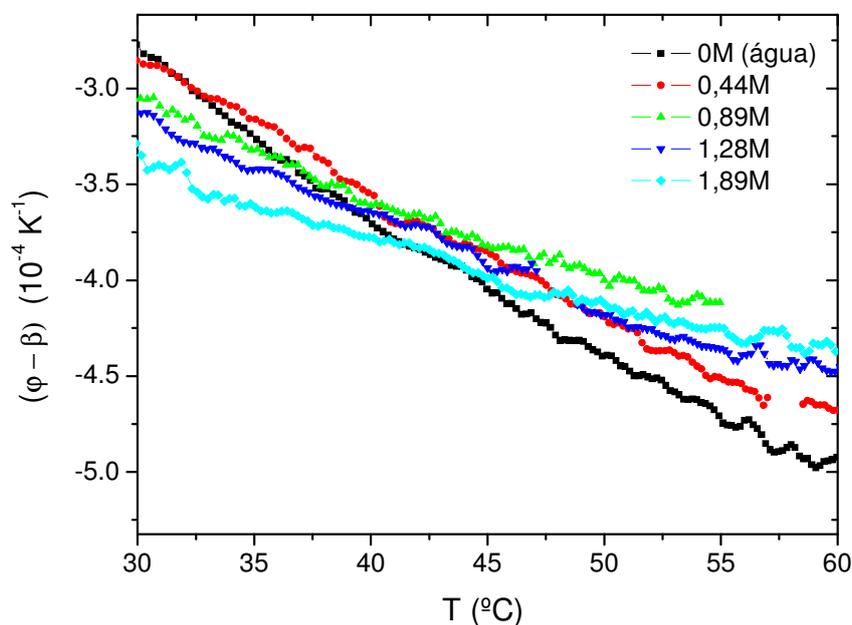


Figura 31: Diferença entre o coeficiente térmico da polarizabilidade e o coeficiente de expansão térmico volumétrico ($\varphi - \beta$) em função da temperatura para as diferentes concentrações de NaCl em água (0; 0,44; 0,89; 1,28 e 1,89M)

Como podemos observar o comportamento de $(\varphi - \beta)$ em relação a temperatura reflete o comportamento do dn/dT . Como discutido anteriormente, para a região visível do espectro eletromagnético, a polarizabilidade dominante é a eletrônica e/ou a atômica e no caso dos líquidos, na região de temperatura estudada, o coeficiente térmico da polarizabilidade é muito menor que o coeficiente de expansão térmico volumétrico.

Em particular para a água (pura) a CET é suficiente para explicar o comportamento do dn/dT (figura 20). Assim, para as soluções estudadas (concentração $< 2M$) é razoável supor que a variação da polarizabilidade (φ)

contribuí muito pouco ao dn/dT , portanto a figura 31 deve refletir o comportamento do coeficiente de expansão térmica.

Medidas recentes do coeficiente de expansão térmica em função da temperatura para soluções aquosas iônicas realizadas por L-N Lin et al [37], mostraram comportamento semelhante ao que encontramos para $(\varphi-\beta)$, como pode ser visto na figura 32, confirmando nossa hipótese que o comportamento de dn/dT é dominado pela expansão térmica.

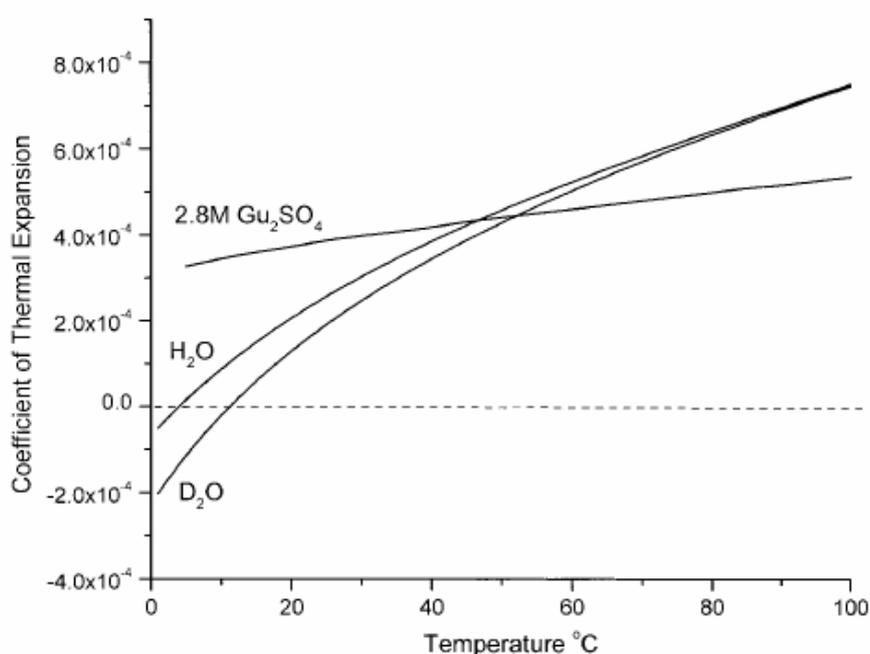


Figura 32: Coeficiente de expansão térmica volumétrica para água (H_2O), água “pesada” (D_2O) e guanidinium sulfate (Gu_2SO_4) em função da temperatura. [37]

Este comportamento tem sido atribuído à quebra de estrutura (*structure melting*) da água pelos íons, ou seja a interação íon-água predomina sobre a interação água-água (pontes de hidrogênio), perturbando o arranjo estrutural de longo alcance [37,38].

CAPITULO 6 – CONCLUSÃO

Neste trabalho utilizamos a técnica da interferometria óptica para o estudo do coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) em função da temperatura para as misturas de etanol - água e NaCl - água em diferentes concentrações.

Para a mistura de etanol e água foram estudadas as concentrações (X_v) de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 %, nas quais observamos o aumento no valor absoluto de dn/dT com temperatura e com a concentração do etanol.

Fixando-se uma temperatura ($T = 30^\circ\text{C}$ ou 40°C), observamos que dn/dT em função da concentração apresenta três regimes (regiões) bem definidos: para $X_v \leq 0,3$, dn/dT apresenta uma dependência quadrática com a concentração, para $0,3 \leq X_v \leq 0,7$ varia linearmente e para altas concentrações ($X_v > 0,7$) é praticamente independente da concentração.

A partir dos valores de densidade em função da temperatura para as diferentes concentrações, obtidos da literatura, calculamos o coeficiente de expansão térmico volumétrico (β). Utilizando este resultado e os valores do índice de refração (n) encontrados na literatura calculamos a contribuição da expansão térmica (CET) ao dn/dT e mostramos que a mesma concorda muito bem com os valores de dn/dT medidos pela interferometria para a água. No entanto, com o aumento da quantidade de etanol, a CET não é suficiente para explicar os valores de dn/dT , sugerindo que a contribuição do coeficiente térmico da polarizabilidade (φ) é importante.

A partir dos valores de dn/dT medidos, β e n obtidos da literatura, calculamos os valores de φ , o qual mostra claramente os três regimes da mistura

etanol-água, mostrando descontinuidade na transição de um regime à outro.

Estes resultados, bem como as concentrações nas quais ocorre a mudança de regime, concordam com a variação das propriedades termodinâmicas do sistema (energia livre, entalpia e entropia), obtidas por medidas de relaxação dielétrica na região de microondas (300MHz a 25GHz) e mostram que a mistura etanol-água não forma uma solução homogênea, sugerindo que microscopicamente água e álcool não se misturam, mas há a formação de *clusters*. Esta hipótese tem sido verificada por experimentos recentes de difração de neutros e espectroscopia de emissão de Raios-X.

Para as soluções de NaCl e água foram estudadas as concentrações: 0.44, 0.89, 1.28 e 1.89M, para as quais verificamos que próximo a temperatura ambiente dn/dT varia linearmente com a concentração, sugerindo que o método pode ser utilizado para determinar a salinidade de solução.

Para todas as concentrações o valor absoluto de dn/dT aumenta com a temperatura, porém a variação é menos intensa para concentrações maiores. As curvas de dn/dT das soluções cruzam a da água pura e para altas temperaturas há uma inversão na dependência do dn/dT com a concentração.

A estimativa dos valores de $(\varphi - \beta)$, usando os valores de n em função a temperatura e concentração encontrados na literatura, sugerem que o comportamento de dn/dT é governado pelo comportamento de β , o qual tem sido atribuído a quebra da “estrutura” do arranjo de longo alcance da água devido a interação dos íons com o solvente.

Referências Bibliográficas

- [1] <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/applychem/waternatural.html>
- [2] <http://www.dcs.ex.ac.uk/water/life.htm>
- [3] <http://www.physicalgeography.net/fundamentals/9a.html>
- [4] KRISHANA, V.; FAN, C. H., LONGTIN, J. P.; Rev. Scient. Instr. Vol. 71(2000), 3864
- [5] ZHENG, Y; ROBERTS, J. A.,; J. Phys. Condens. Matter Vol. 8 (1996), 8089
- [6] WAKISAKA, A.; KOMATSU, S.; USUI, Y.; J. of Molecular Liquids Vol. 90(2001), 175
- [7] <http://noticias.uol.com.br/inovacao/ultimas/ult762u1753jhtm>
- [8] www.udop.com.br/biblioteca/arquivos/28_10_02_zarpelon.doc
- [9] SATO, T.; CHIBA, A.; J. of Chem. Phys. Vol. 112 (2000), 2924
- [10] GUO, J. -H.; LUO, Y. AUGUSTSSON, A.; RUENSSON, J. - E.; SHUH, D. K.; AGREN, H.; NORDGREN, J.; Phys. Rev. Lett. Vol. 91 N° 15(2003), 157401-1
- [11] SATO, T.; CHIBA, A.; J. Chem. Phys. Vol. 110 (1999), 2508
- [12] DIXIT, S.; CRAIN, J.; POON, W. C. K.; SOPER, A. K.; Nature Vol. 416 (2002), 829
- [13] KAMAL, M. ALY; ESMAIL, E.; Optical Materials Vol. 2 (1993), 195
- [14] ABDULAGATOV, I. M.; DVORYANCHIKOV, V. I.; MURSALOV, B. A.; KAMALOV, A. N.; Fluid Phase Equilibria Vol. 143 (1998), 213
- [15] <http://encyclopedia.thetreedictionary.com/sodium%20chloride>
- [16] <http://www.vitamins-nutrition.org/vitamins/chloride.html>
- [17] Longtin, Jon P.; Fan, Ching - Hua; Microsc. Termophys. Eng. Vol. 4 (1998), 261
- [18] ABBATE, G.; ATTANASIO, A.; BERNINI, U.; RAGOZZINO, E.; SOMMA, F.; J. Phys., Vol. 9 (1976), 1945
- [19] AKIRA, O. A., Dissertação de Mestrado, “APLICAÇÃO DA INTERFEROMETRIA OPTICA NO ESTUDO DA ANISOTROPIA DE SISTEMAS UNIAXIAIS EM FUNÇÃO DA TEMPETATURA”, DFI – UEM/PR (2004).

- [20] IZUMITANI, T.; TORATANI, H.. J.Non-Cryst.Solids Vol. 40(1980), 611
- [21] TAN, C.Z.; ARNDT, J. Physica B, Vol. 229 (1997), 217
- [22] BAESSO, M. L.; SHEN, J.; SNOOK, R.D.; Journal Appl. Phys. Vol.75 (1974), 3732
- [23] Mura, João.. Exame de qualificação de doutorado, “Fatores que afetam o coeficiente de temperatura do comprimento do caminho óptico de meios isotrópicos”, DFI-UEM/PR. (JULHO/2002).
- [24] BORN, M.; WOLF, E. “Principles of Optics”. Pergamon Oxford, Cambridge. (1984)
- [25] CERQUEIRA LEITE, R. C. ;CASTRO. “Física do Estado Sólido”. Editora Edgard Blücher Ltda; (1978)
- [26] CONDON, E. U. ; ODISHAW, H. “Handbook of Physics”. Ed. Oxford Univ. Press. NY (1958)
- [27] PIRARD, A . B.; “Elements of Termodinamics” University Cambridge Press(1964).
- [28] JACKSON, J. D. “Eletrodinâmica Clássica”. Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro. (1983).
- [29] BLEANEY, B. I.; BLEANEY, B.; “Electricity and Magnetism” Oxford Press, second edition (1968).
- [30] PROD’HOMME, L. Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 1(1960), (4), 119
- [31] JEWELL, J. M.; Journal . of Non-Cryst. Solids Vol. 146 (1992), 145
- [32] SEARS, F. W. “Óptica”, Vol. III. Editora Livro Técnico, Rio de Janeiro. (1961)
- [33] TAN, C. Z.; ARNDT, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 61 (2000), 1315.
- [34] www.thewiskystore.de/experts/alcohol.htm
- [35] GORDON, P.; “Principles of the Phase diagrams in materials Science” Ed. MacGraw – Hill (1968)
- [36] www.nyu.edu/pages/mathymol/texbook/density.html
- [37] LIN L-N, BRANDTS J. F., BRANDTS J. M., PLOTNIKOV V., Analytical Biochemistry Vol. 302 (2002), 144
- [38] HEPLER L.G., Can. J. Chem. Vol 47 (1969), 4613