

Equilíbrio vapor-líquido num sistema aberto

CITAÇÃO

LAGE, E. (2019)

Equilíbrio vapor-líquido próximo do ponto crítico,

Rev. Ciência Elem., V7 (03):062.

doi.org/10.24927/rce2019.062

EDITOR

José Ferreira Gomes,
Universidade do Porto

RECEBIDO EM

28 de janeiro de 2019

ACEITE EM

25 de maio de 2019

PUBLICADO EM

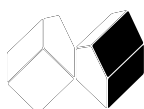
16 de outubro de 2019

COPYRIGHT

© Casa das Ciências 2019.

Este artigo é de acesso livre, distribuído sob licença Creative Commons com a designação [CC-BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/), que permite a utilização e a partilha para fins não comerciais, desde que citado o autor e a fonte original do artigo.

rce.casadasciencias.org



Eduardo Lage
Universidade do Porto

Todas as substâncias apresentam fases termodinâmicas distintas dependentes das condições externas a que estejam submetidas. As transições mais vulgares são as sólido-fluido (fusão) ou vapor-líquido (condensação) determinadas pela temperatura ou pressão. Qualquer transição de fase é um fenómeno cooperativo, o resultado de uma enorme quantidade de partículas (átomos ou moléculas) em interação. É, pois, um fenómeno emergente da competição entre a agitação térmica que tende a dispersar as partículas e a parte atrativa do potencial entre as partículas que tende a aglutiná-las.

Na referência 1, considerou-se o fluido como um sistema termodinâmico fechado (*i.e.*, número fixo de partículas), submetido a uma pressão exterior constante, ficando indefinido o volume ocupado pelo fluido, mas que vem a ser determinado pelas condições de equilíbrio, tendo-se mostrado que a transição de fase corresponde à coexistência de duas soluções para o volume, as quais coalescem no ponto crítico. Aqui é apresentada uma outra descrição que, embora gerando os mesmos resultados que a anterior, é, contudo, suscetível de importantes generalizações que a primeira não consegue.

Esta nova descrição considera o sistema termodinamicamente aberto (*i.e.*, número variável de partículas), ocupando um volume V fixo e em contacto com uma fonte de partículas que fixa o potencial químico exterior (μ_0). É mostrado no Apêndice (ver eq. (A11)) que a função termodinâmica que define o equilíbrio, para volume unitário, é:

$$\psi(T, \mu_0; n) \equiv f(T, n) - \mu_0 n \quad (1)$$

onde $f(T, n)$ é a densidade volúmica de energia livre (de Helmholtz) do fluido e n é a densidade (número de partículas por unidade de volume). Embora sejam aqui usadas as mesmas letras para funções termodinâmicas como as usadas na referência 1, deve sublinhar-se que são funções diferentes com distintos significados físicos. É esta função que determina a densidade (ou densidades) no equilíbrio com a fonte de partículas como mínimo absoluto da função Ψ . Assim:

$$\frac{\partial \psi}{\partial n} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial f}{\partial n} \equiv \mu(T, n) = \mu_0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial n^2} \geq 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial^2 f}{\partial n^2} = \frac{\partial \mu}{\partial n} \geq 0 \quad (3)$$

Aqui, $\mu(T, n)$ é, por definição, o potencial químico do fluido: a condição de equilíbrio expressa pela eq. (2) desempenha, no sistema aberto, o mesmo papel que a igualdade de pressões obtida na referência 1. Adicionalmente, o mínimo absoluto de ψ é, simplesmente, o negativo da pressão exercida pelo fluido, como se mostra no Apêndice (eq. (A12)):

$$\psi_{min} = -p \quad (4)$$

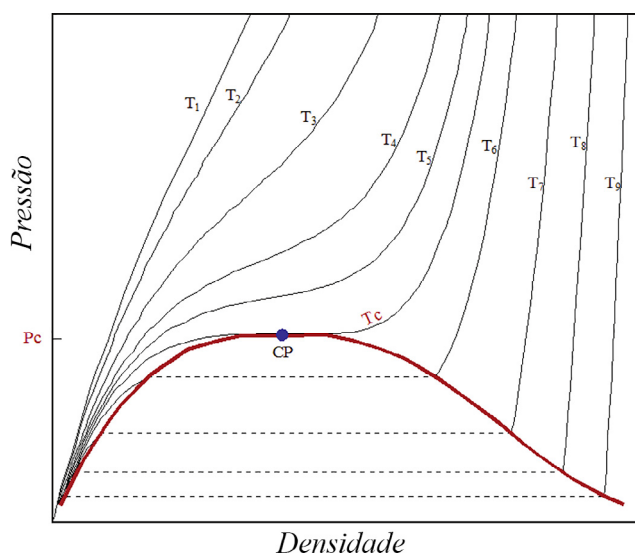


FIGURA 1. Isotérmicas do dióxido de carbono.

A FIGURA 1 exibe as isotérmicas $p(n, T)$ para o dióxido de carbono, um exemplo do comportamento típico de muitos outros fluidos. Esta figura não é mais do que a FIGURA 1 na referência 1, mas onde, agora, o eixo horizontal representa a densidade. O ponto crítico é, aqui, definido pelas condições:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_{T_c, n_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial n^2} \right)_{T_c, n_c} = 0 \quad (5)$$

Facilmente se reconhece que são as mesmas condições invocadas na referência 1. Há várias observações a salientar nesta figura.

- Para baixas densidades e pressões e altas temperaturas ($T \gg T_c$), as curvas aproximam-se da equação dos gases ideais, i.e., $p = knT$, onde k é a constante de Boltzmann.
- Seguindo uma isotérmica acima da crítica, a pressão, para densidades elevadas, é menor que a prevista para gases ideais; tal resulta da parte atrativa do potencial entre partí-

culas, como já foi referido na referência 2.

- Esta curvatura negativa (*i.e.*, para baixo) é tanto mais pronunciada quanto menor for a temperatura considerada: menores temperaturas significam menores energias cinéticas médias das partículas, *i.e.*, menores velocidades térmicas, levando as partículas a experimentarem durante mais tempo a referida parte atrativa do potencial.

- A isotérmica crítica (notada por T_c , na figura) separa dois regimes: para temperaturas superiores, o fluido é um gás, enquanto que para temperaturas inferiores o fluido separa-se nas fases de vapor e líquida como é caracterizado, na figura, pela linha vermelha, limite dos patamares horizontais das isotérmicas.

- Abaixo da isotérmica crítica e na fase líquida, a pressão aumenta muito rapidamente com a densidade como consequência da parte fortemente repulsiva do potencial.

No que se segue, iremos, apenas, analisar o comportamento do fluido nas vizinhanças do seu ponto crítico, o qual é definido por $T = T_c, p = p_c, n = n_c$. Mais precisamente, exigiremos $|\theta| \ll T_c$ e $|n'| \ll n_c$, onde $\theta \equiv T - T_c$ e $n' \equiv n - n_c$ medem desvios em relação ao ponto crítico. A exposição aqui seguida é conhecida por teoria de Landau^{1,2}, reencontrando-se, sob outra forma, os resultados obtidos na referência 1.

No Apêndice mostra-se que as condições impostas pelo ponto crítico, eqs.(5), podem reescrever-se, para um sistema aberto sob a forma:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{T_c, n_c} = \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial n^2}\right)_{T_c, n_c} = 0 \quad (6)$$

Então, para a isotérmica crítica e nas vizinhanças do ponto crítico, tem-se:

$$\mu(T_c, n) = \mu_c + Cn'^3 + \dots$$

onde $\mu_c \equiv \mu(T_c, n_c)$ é o potencial químico no ponto crítico e C é uma constante que se mostrará a seguir ser positiva. Com efeito, no Apêndice, é demonstrada a relação genérica (ver eq. (A6)):

$$\frac{\partial p}{\partial n} = n \frac{\partial \mu}{\partial n} \quad (7)$$

Então, para a isotérmica crítica e nas vizinhanças do ponto crítico:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_{T_c} \cong n_c \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{T_c} = 3Cn_c n'^2$$

Ora, observando a FIGURA 1, vemos que $\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_{T_c} \geq 0$ porque $p(T_c, n)$ é sempre não decrescente (a sua derivada só se anula no ponto crítico). Assim, é $C > 0$.

Consideremos uma outra isotérmica $\theta \neq 0$. Agora, já deverão surgir termos lineares e quadráticos na expansão de $\mu(T, n)$, os quais se devem anular para $\theta \neq 0$. Assim, esperamos que aquela expansão tenha a forma:

$$\mu(T, n) = \mu_c + A\theta n' - B\theta n'^2 + Cn'^3 \quad (8)$$

onde A e B são constantes positivas porque para $\theta > 0$ as isotérmicas apresentam $p(T, n)$ a crescerem com a densidade, mas com curvatura negativa, obtendo-se o resultado por aplicação da eq. (7). Invocando a definição do potencial químico, encontramos a expansão para a energia livre:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)_T = \mu(T, n) \rightarrow f(T, n) = f(T, n_c) + \int_{n_c}^n dn_1 \mu(T, n_1)$$

Usando a eq. (8), tem-se:

$$f(T, n) = f(T, n_c) + \mu_c n' + \frac{A\theta}{2} n'^2 - \frac{B\theta}{3} n'^3 + \frac{C}{4} n'^4 \quad (9)$$

O termo cúbico pode ser eliminado com a seguinte mudança de variável:

$$n' = \frac{B\theta}{3C} + \phi \quad (10)$$

obtendo-se:

$$f(T, n) = f(T, n_c) + \mu_c \frac{B\theta}{3C} + \left(\mu_c + \frac{AB\theta^2}{3C}\right) \phi + \frac{A\theta}{2} \phi^2 + \frac{C}{4} \phi^4 \quad (11)$$

tendo-se mantido, apenas, os termos de menor ordem em θ . Inserindo na eq. (1), tem-se finalmente, a função que determina o equilíbrio e que escreveremos sob forma:

$$\psi(T, \mu_0; n) = f(T, n_c) - \mu_0 n_c - (\mu_0 - \mu_c) \frac{B\theta}{3C} + g(h, \phi) \quad (12)$$

onde:

$$g(h, \phi) \equiv -h\phi + \frac{A\theta}{2} \phi^2 + \frac{C\phi^4}{4} \quad (13)$$

é a função de Landau³, com:

$$h = \mu_0 - \mu_c - \frac{AB\theta^2}{3C} \quad (14)$$

A procura dos mínimos de ψ em ordem à densidade é equivalente à procura dos mínimos da função de Landau⁴ em ordem a ϕ , desempenhando o "campo" h o papel de parâmetro de controle em vez do potencial químico da fonte. A função de Landau está graficamente representada na FIGURA 4 e da referência 1 e, realmente, a discussão aí efetuada sobre os mínimos de $g(h, \phi)$ pode ser totalmente recuperada no presente contexto. A principal diferença está no significado do mínimo absoluto de ψ que, aqui, é o negativo da pressão (ver eq. (4)). Este resultado permite-nos dar uma outra forma aos resultados anteriores. Com efeito, conhecemos a solução no ponto crítico ($\theta = 0; \mu_0 = \mu_c; n = n_c$ ou $\phi = 0$) e sabemos que aí a pressão é p_c . Assim a eq. (12) neste caso particular, fica:

$$-p_c = \psi(T_c, \mu_c; n_c) = f(T_c, n_c) - \mu_c n_c$$

Subtraindo este resultado à eq. (12), podemos escrever:

$$p_c - p = f(T, n_c) - f(T_c, n_c) - (\mu_0 - \mu_c) \left(n_c + \frac{B\theta}{3C} \right) + \min[g(h, \phi)]$$

Ora, sendo $T \approx T_c$, então a diferença das energia livres dá (ver eq. (A4) no Apêndice):

$$f(T, n_c) - f(T_c, n_c) \cong -s(T_c, n_c)\theta$$

onde $s(T_c, n_c)$ é a densidade volúmica de entropia no ponto crítico. Substituindo na expressão anterior, obtemos finalmente:

$$p_c - p = -s(T_c, n_c)\theta - (\mu_0 - \mu_c) \left(n_c + \frac{B\theta}{3C} \right) + \min[g(h, \phi)] \quad (15)$$

Assim, para cada temperatura θ , o "campo" h determina o valor de ϕ , i.e., da densidade, que minimiza a função de Landau e o valor da função no mínimo define a pressão correspondente pela equação anterior. Em particular, para $\theta < 0$ e $h = 0$ surgem dois mínimos em $\phi = \pm \bar{\phi}$ com $\bar{\phi} = \sqrt{\frac{A|\theta|}{C}}$ (ver FIGURA 4 da referência 1), gerando o mesmo valor da pressão – trata-se do equilíbrio das fases líquida ($+\bar{\phi}$) e vapor ($-\bar{\phi}$). Não iremos avançar com esta análise porque são reproduzidos todos os resultados encontrados na referência 1.

Generalizações

A formulação aqui apresentada, baseada no sistema aberto, é suscetível de várias importantes generalizações dificilmente implementáveis se usássemos o sistema fechado como na referência 1.

Um primeiro exemplo considera dois (ou mais) fluidos com temperaturas críticas muito próximas e que interagem quando misturados. A função termodinâmica que determina o equilíbrio é uma simples generalização da eq.(1):

$$\psi(T, \mu_{01}, \mu_{02}; n_1, n_2) = f_1(T, n_1) - \mu_{01} n_1 + f_2(T, n_2) - \mu_{02} n_2 + k n_1 n_2$$

O último termo no 2º membro representa uma interação binária entre os dois fluidos, a qual pode ser repulsiva ($k > 0$) ou atrativa ($k < 0$). Como consequência desta interação, a mistura apresenta uma temperatura crítica mais elevada do que a dos seus componentes e na fase de coexistência poderão surgir comportamentos muito diferentes consoante o sinal de k . O valor mínimo de ψ continua a ser o negativo da pressão exercida pela mistura. Não prosseguiremos aqui esta generalização.

Um segundo exemplo procura responder à questão: como se distribuem espacialmente as fases líquida e vapor quando coexistem em equilíbrio? É bem conhecido que, por exemplo, um campo gravítico, por pequeno que seja, determina a localização do líquido "em baixo" (menor potencial gravítico) e do vapor "em cima" (maior potencial gravítico)

conseguindo, dessa forma, minimizar a energia porque o líquido é mais denso que o vapor, embora haja um aumento da energia livre de todo o fluido porque na região da transição de líquido para vapor a densidade tem de variar continuamente, *i.e.*, existe um gradiente de densidade. É esta zona de transição que agora se pretende estudar e o termo mais simples a incluir na densidade de energia livre é $\frac{1}{2}\alpha\left(\frac{d\phi}{dz}\right)^2$, onde α é uma constante positiva, não existindo termo linear por simetria. Temos, assim, que a energia livre de todo o fluido, ignorando termos independentes da densidade, é, por unidade de área do plano xy :

$$F[\phi] = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \left[g(\theta, \phi) + \frac{1}{2}\alpha\left(\frac{d\phi}{dz}\right)^2 \right]$$

(Esta expressão $F[\phi]$ designa-se por funcional: é uma função de função. Para uma qualquer função $\phi[z]$, $F[\phi]$ é um número.)

Aqui, $g(\theta, \phi)$ é a função de Landau definida na eq.(13) para $h = \theta$ e $\theta < \theta_c$, as duas condições que definem a coexistência de uma fase líquida (densidade $\bar{\phi}$), com uma fase de vapor (densidade $-\bar{\phi}$). O objetivo é determinar a função $\phi(z)$ que minimiza $F[\phi]$, sujeita às condições-fronteira:

$$\begin{aligned} \phi(z) &\xrightarrow{z \rightarrow -\infty} +\bar{\phi} \\ \phi(z) &\xrightarrow{z \rightarrow +\infty} -\bar{\phi} \end{aligned}$$

Se $\phi(z)$ é a solução, então qualquer acréscimo à função deve não diminuir $F[\phi]$. Assim, para um acréscimo muito pequeno $\delta\phi$ a função $\phi(z) + \delta\phi(z)$, satisfazendo às mesmas condições-fronteira (pelo que $\delta\phi(z) \xrightarrow{z \rightarrow \pm\infty} 0$) deve obrigar $F[\phi + \delta\phi] - F[\phi]$ a não ter termos lineares no acréscimo, tal como no desenvolvimento de uma função junto a um mínimo não tem termos lineares. Ora:

$$\begin{aligned} F[\phi + \delta\phi] - F[\phi] &= \int_{-\infty}^{+\infty} dz \left[g(\theta, \phi + \delta\phi) - g(\theta, \phi) + \frac{\alpha}{2} \left(\left(\frac{d}{dz}(\phi + \delta\phi) \right)^2 - \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 \right) \right] = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dz \left[\frac{\partial g(\theta, \phi)}{\partial \phi} \delta\phi(z) + \alpha \frac{d\phi}{dz} \frac{d\delta\phi}{dz} \right] \end{aligned}$$

onde se ignoraram termos quadráticos ou superiores no acréscimo. Integrando por partes o último termo e lembrando que o acréscimo se anula nos limites, obtemos:

$$F[\phi + \delta\phi] - F[\phi] = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \left[\frac{\partial g(\theta, \phi)}{\partial \phi} - \alpha \frac{d^2 \phi}{dz^2} \right] \delta\phi(z)$$

Este acréscimo da energia livre deverá ser nulo qualquer que seja $\delta\phi(z)$. Obtemos, assim, a equação para o perfil de densidade:

$$\alpha \frac{d^2 \phi}{dz^2} = \frac{\partial g(\theta, \phi)}{\partial \phi} = -A|\theta|\phi + C\phi^3 = C(-\bar{\phi}^2\phi + \phi^3)$$

A solução satisfazendo às condições-fronteira é:

$$\phi(z) = -\bar{\phi} \operatorname{th} \left(\frac{z - z_0}{\xi} \right)$$

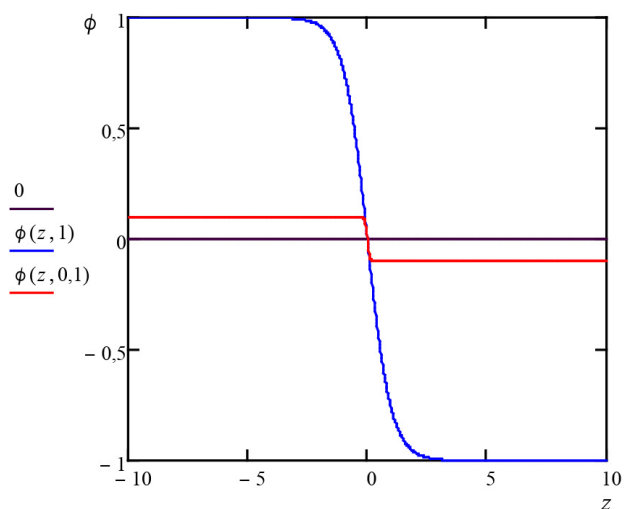


FIGURA 2. Perfis de densidade na transição líquido-vapor para $\bar{\phi} = 1$ (a azul) e $\bar{\phi} = 0$ (a vermelho).

onde z_0 é arbitrário e $\xi = \frac{1}{\bar{\phi}} \sqrt{\frac{2\alpha}{C}}$. Este perfil está representado na FIGURA 2: a transição líquido para vapor efetua-se numa distância ξ , em geral muito pequena, mas que diverge junto ao ponto crítico, onde, contudo, também se anula a amplitude do perfil (na figura, $\bar{\phi} = 1$ na curva azul e $\bar{\phi} = 0, 1$ na curva vermelha). À medida que nos aproximamos do ponto crítico, a distinção líquido-vapor é cada vez mais ténue, ficando mais difícil estabelecer uma fronteira entre as duas fases.

Podemos, finalmente, obter o acréscimo na energia livre originada por este perfil de densidade. Para a unidade de área perpendicular ao gradiente, tem-se:

$$F[\phi(z)] - F[\bar{\phi}] = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \left[g(0, \phi(z)) - g(0, \bar{\phi}) + \frac{\alpha}{2} \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 \right] = \frac{2}{3} \sqrt{2\alpha\bar{\phi}^3} \propto (T_c - T)^{\frac{3}{2}}$$

Esta energia livre adicional é a tensão superficial e o seu anulamento no ponto crítico é característico de transições de fase de 2ª ordem.

Apêndice: Caracterização termodinâmica de um sistema aberto

Consideremos um sistema termodinâmico constituído por N partículas da mesma espécie química ocupando um volume V e em equilíbrio térmico com uma fonte de calor à temperatura T . A função termodinâmica apropriada para caracterizar este sistema é a energia livre de Helmholtz², $F(T, V, N)$, cuja diferencial é:

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad (\text{A1})$$

Aqui, S é a entropia, p a pressão e μ o potencial químico. A energia livre é uma função

extensiva pelo que, para qualquer $x > 0$, é:

$$F(T, xV, xN) = xF(T, V, N)$$

Derivando em ordem a x e pondo $x = 1$, obtemos:

$$F(T, V, N) = -pV + \mu N \quad (\text{A2})$$

É útil definir a densidade volúmica de energia livre:

$$f(T, n) \equiv \frac{F}{V} = -p + \mu n \quad (\text{A3})$$

onde $n = \frac{N}{V}$ é a densidade (número de partículas por unidade de volume). Qual a diferencial desta função? Como $F = Vf$, basta considerar $V = \text{constante}$ e usar a eq. (A1), obtendo-se:

$$Vdf = -SdT + \mu Vdn \rightarrow df = -sdT + \mu dn \quad (\text{A4})$$

Aqui, $s \equiv \frac{S}{V}$ é a densidade volúmica de entropia. Ora, diferenciando a eq. (B3) e comparando com a eq. (A4), tem-se:

$$dp = -sdT + nd\mu \quad (\text{A5})$$

Esta expressão é conhecida por relação de Gibbs-Duhem. Dela decorre a expressão genérica:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T = n \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T \quad (\text{A6})$$

Segue-se que no ponto crítico, onde se verificam as condições (A5), é:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_{T_c, n_c} = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{T_c, n_c} = 0 \quad (\text{A7})$$

Derivando a eq. (A6) em ordem à densidade, tem-se:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial n^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T + n \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial n^2}\right)_T$$

Então, no ponto crítico:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial n^2}\right)_{T_c, n_c} = 0 = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{T_c, n_c} + n_c \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial n^2}\right)_{T_c, n_c} \rightarrow \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial n^2}\right)_{T_c, n_c} = 0 \quad (\text{A8})$$

Finalmente consideremos a questão: qual a função termodinâmica que determina o estado de equilíbrio de um sistema aberto? Para isso, imaginemos que o nosso sistema pode

trocar partículas com outro sistema, sendo constante o número de partículas do conjunto (N_0). Nestas condições, o equilíbrio é definido pelo mínimo (em relação a N) da função $F(T, V, N) + F'(T, V', N')$ com $N + N' = N_0$, onde F' é a energia livre do 2º sistema. Prescindindo de estudar o caso geral, consideremos, desde já, que este 2º sistema é muito maior que o sistema de interesse ($N' \gg N$), mantendo-se sempre em equilíbrio independentemente do número de partículas trocadas. Nestas condições, este 2º sistema é designado por fonte de partículas e tem-se:

$$F'(T, V', N') = F'(T, V', N_0 - N) \simeq F'(T, V', N_0) - \mu_0 N$$

onde $\mu_0 = \left(\frac{\partial F'}{\partial N'} \right)_{N_0}$ é, pois, o potencial químico da fonte. Como $F'(T, V', N_0)$ é independente de N , o equilíbrio é, então, caracterizado pelo mínimo da função:

$$\Psi(T, \mu_0; N) = F(T, V, N) - \mu_0 N \quad (\text{A9})$$

No mínimo deve ser:

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial N} \right)_{T, V, \mu_0} \rightarrow \mu(T, n) = \mu_0 \quad (\text{A10})$$

O equilíbrio é, pois, determinado pela igualdade dos potenciais químicos. Mas há outra condição de mínimo:

$$\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial N^2} \right)_{T, V, \mu_0} \geq 0 \rightarrow \frac{\partial \mu(T, n)}{\partial n} \geq 0$$

relação conhecida por condição de estabilidade termodinâmica.

Uma vez estabelecido o equilíbrio, as eqs. (A9), (A10) e (A2) mostram que:

$$\Psi_{min} = -pV$$

Voltando ao sistema de interesse, como o volume é mantido constante, usaremos a função:

$$\psi(T, \mu_0; n) = \frac{\Psi}{V} = f(T, n) - \mu_0 n \quad (\text{A11})$$

Esta função deve ser mínima no equilíbrio e o seu valor no mínimo é:

$$\psi_{min} = -p \quad (\text{A12})$$

REFERÊNCIAS

- ¹ LAGE, E., [Equilíbrio vapor-líquido próximo do ponto crítico](#), *Rev. Ciência Elem.*, V7(03):061. 2019. DOI: 10.24927/rce2019.061.
- ² LAGE, E., [Fluídos](#), *Rev. Ciências Elem.*, V6(04):071. 2018. DOI: 10.24927/rce2018.071
- ³ LAGE, E., [Introdução à Termodinâmica](#), *Rev. Ciência Elem.*, V7(02):040. 2019. DOI: 10.24927/rce2019.020.
- ⁴ LANDAU L. D. & LIFSHITZ E. M., Elsevier Science & Technology, 1996.
- ⁵ CHAIKIN, P.M. & LUBENSKY, T. C., *Principles of condensed matter physics*. Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995.