

Primeira série de exercícios
Tópicos de Mecânica Estatística - Transições de Fases - 2020

A equação de van der Waals é usualmente escrita na forma

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

em que p é pressão, v o volume por mol, T a temperatura absoluta, e R é a constante dos gases. Os parâmetros positivos a e b referem-se à “impenetrabilidade da matéria”, que é o moderno “caroço duro”, e aos efeitos da pequena “atração média entre pares de moléculas”.

(1) Definindo as variáveis adimensionais

$$\tilde{p} = \frac{p}{p_c}; \quad \tilde{v} = \frac{v}{v_c}; \quad \tilde{T} = \frac{T}{T_c},$$

em que p_c , v_c e T_c são os valores da pressão, do volume por mol e da temperatura no ponto crítico, mostre que se obtém a “equação de estados correspondentes”, que é válida para qualquer fluido,

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2}\right)\left(\tilde{v} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tilde{T}.$$

(2) Mostre que a equação de van der Waals está associada à energia livre de Helmholtz por mol,

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

em que f_0 é uma função bem comportada da temperatura.

Verifique que essa forma de energia livre quebra um requisito fundamental da termodinâmica!

Para corrigir esse problema, na região de coexistência de fases, Maxwell propôs a relação

$$\int_{v_L}^{v_G} p(T, v) dv = p(v_G - v_L),$$

em que v_G e v_L são os volumes por mol das fases (gasosa e líquida) que estão em coexistência (a temperatura T e pressão p). Mostre que

$$p = -\frac{f_G - f_L}{v_G - v_L},$$

que é conhecida como "construção da dupla tangente". Desenhe um gráfico de $f(T, v)$ contra v , abaixo da temperatura crítica. Nesse gráfico, é possível notar que a "construção da dupla tangente" restaura a convexidade da energia livre.

(3) Vamos agora obter os “expoentes críticos de van der Waals”, que assumem valores universais, para qualquer fluido, pois não dependem dos valores dos parâmetros a e b . Torna-se então conveniente escrever a equação de van der Waals na forma

$$\pi = \frac{4(1+t)}{1+\frac{3}{2}\omega} - \frac{3}{(1+\omega)^2} - 1,$$

em termos das variáveis reduzidas

$$\pi = \frac{p - p_c}{p_c}, \quad \omega = \frac{v - v_c}{v_c}, \quad t = \frac{T - T_c}{T_c}.$$

Note que essa também é uma “equação de estados correspondentes”, válida para as variáveis reduzidas de qualquer fluido simples.

Mostre que, nas vizinhanças do ponto crítico (para $t, \omega \rightarrow 0$), podemos escrever a expansão

$$\pi = 4t - 6t\omega - \frac{3}{2}\omega^3 + O(\omega^4, t\omega^2),$$

em que estamos indicando de maneira clara a ordem de grandeza dos termos descartados.

(4) A partir da forma assintótica das isotermas de van der Waals, na vizinhança imediata do ponto crítico, mas incluindo a construção de Maxwell, obtenha a forma assintótica da curva de coexistência de fases. Em outros termos, utilize a forma assintótica das equações de estado nas duas fases em coexistência,

$$\begin{aligned} \pi &= 4t - 6t\omega_1 - \frac{3}{2}\omega_1^3, \\ \pi &= 4t - 6t\omega_2 - \frac{3}{2}\omega_2^3, \end{aligned}$$

e suponha que

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} \left(4t - 6t\omega - \frac{3}{2}\omega^3 \right) d\omega = \pi(\omega_2 - \omega_1),$$

de acordo com a “construção de áreas iguais” de Maxwell. Utilize essas relações para obter expressões assintóticas para ω_1 , ω_2 e π , em termos de t , para $t \rightarrow 0-$. Cuidado com os truncamentos nesse cálculo, que deve incluir termos da ordem de $\omega_1, \omega_2 \sim t^{1/2}$.

(5) Num diagrama de fases em termos da pressão e da temperatura, mostre que a curva de coexistência (para $t < 0$) e o “locus” de $v = v_c$ (para $t > 0$) encontram-se tangencialmente no ponto crítico. Esse é um resultado típico dos diagramas de fase experimentais.

(6) A compressibilidade isotérmica de um fluido simples é definida pela relação

$$\kappa_T(T, v) = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T.$$

Nas vizinhanças do ponto crítico, utilize a equação de van der Waals para obter as expressões assintóticas

$$\kappa_T(T, v = v_c) \sim C t^{-\gamma} \quad (\text{quando } t \rightarrow 0+)$$

e

$$\kappa_T(T = T_c, p) \sim \bar{C} \pi^{-\gamma_p} \quad (\text{quando } p \rightarrow p_c+).$$

Obtenha os valores dos expoentes críticos γ e γ_p , que podem depender do caminho para atingir o ponto crítico, mas que têm caráter universal. Obtenha os prefatores C e \bar{C} e discuta a questão da sua universalidade.

(7) Tente fazer um cálculo para obter a forma assintótica do calor específico a volume constante,

$$c_V = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v,$$

em que s é a entropia por mol, para $t \rightarrow 0$, ao longo de dois caminhos diferentes: (i) para $t < 0$, ao longo da curva de coexistência; (ii) para $t > 0$, ao longo de um “locus” com $v = v_c$. Mostre que o calor específico não diverge (é bem comportado) no ponto crítico. Portanto, podemos escrever a forma assintótica

$$c_V \sim |t|^\alpha,$$

com o expoente crítico $\alpha = 0$, tanto acima quanto abaixo de temperatura crítica. Tente mostrar que o calor específico tem uma descontinuidade na temperatura crítica.
