

# Primeira série de exercícios

## Tópicos de Mecânica Estatística

### Transições de Fases - 2020

Renata Biaggi Biazzi

24 de março de 2020

## 1 Equação de estados correspondentes

A partir da forma usual de se escrever a equação de van der Waals

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

podemos reescrevê-la na forma de um polinômio em  $v$ :

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0 \quad (1)$$

Esse polinômio triplo tem coeficientes reais e terá, para  $T < T_c$ , três raízes reais distintas e dois pontos críticos, sendo um mínimo local e um máximo local. Para  $T > T_c$ , a função passa a ter um comportamento estritamente monotônico, pois não tem pontos críticos (reais) e terá apenas uma raiz real e duas complexas conjugadas. Para  $T = T_c$ , onde queremos estudar, essas três raízes colapsam em um mesmo valor e teremos apenas um ponto crítico, que é um ponto de inflexão. Sendo assim, para  $T = T_c$  podemos reescrever o polinômio como  $(v - v_c)^3 = 0$ . Expandindo essa expressão, temos:

$$(v - v_c)^3 = v^3 - (3v_c)v^2 + (3v_c^2)v - v_c^3$$

e comparando os coeficientes com a equação (1), obtemos:

$$v_c = \frac{bp_c + RT_c}{3p_c}, \quad v_c^2 = \frac{a}{3p_c}, \quad v_c^3 = \frac{ab}{p_c}.$$

usando a segunda relação, reescrevendo-a isolando  $p_c = \frac{a}{3v_c^2}$  e substituindo na terceira relação, obtemos:

$$\boxed{v_c = 3b}.$$

com a qual, substituindo nas relações anteriores, obtemos:

$$\boxed{p_c = \frac{a}{27b^2}} \quad \boxed{T_c = \frac{8a}{27bR}}.$$

Com esses valores, podemos reescrever a forma usual da equação de van der Waals para obter a chamada *Equação de estados correspondentes*. Essa equação é válida para qualquer fluido, pois substituímos as variáveis de estado por suas correspondentes adimensionais e reescrevemos a equação sem que ela dependa explicitamente dos valores de  $a$  e  $b$ , os quais são diferentes dependendo das particularidades de cada fluido. A partir das variáveis adimensionais ( $\tilde{p} = \frac{p}{p_c}$ ,  $\tilde{v} = \frac{v}{v_c}$ ,  $\tilde{T} = \frac{T}{T_c}$ ):

$$\begin{aligned} \left(\tilde{p} \frac{a}{27b^2} + \frac{a}{\tilde{v}^2 9b^2}\right)(\tilde{v} 3b - b) &= R\tilde{T} \frac{8a}{27bR} \\ \frac{a}{27b^2} \left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2}\right) 3b\left(\tilde{v} - \frac{1}{3}\right) &= R\tilde{T} \frac{8a}{27bR} \\ \boxed{\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2}\right) \left(\tilde{v} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tilde{T}} \end{aligned} \quad (2)$$

## 2 Energia livre de Helmholtz e construção da dupla tangente

Na termodinâmica, definimos parâmetros intensivos (ou campos da termodinâmica), em termos da representação da energia  $U = U(S, V, N)$ . A pressão é conhecida como:

$$p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N}$$

definindo a equação de estado  $p = p(S, V, N)$  na representação da energia  $U(S, V, N)$  que pode ser reescrita na sua forma por mol como  $U(S, V, N) = Nu(s, v)$ . Por conveniência de trabalhar com variáveis mais facilmente acessíveis do que a entropia, como a temperatura, fazemos uma transformada de Legendre da energia  $u$  substituindo a variável  $s$  pela temperatura  $T$ , de forma a obter o potencial termodinâmico conhecido como *energia livre de Helmholtz*:

$$f(T, v) = u(s, v) - Ts$$

$$df = du - (Tds + sdT) = Tds - pdv - (Tds + sdT) = -pdv - sdT$$

então

$$df = -pdv - sdt \quad (3)$$

e definimos a pressão  $p = p(T, v)$  nessa representação como

$$p = - \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T. \quad (4)$$

Reescrevendo a equação de van der Waals na forma

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

que nos dá a pressão em função de  $T$  e  $v$ , podemos utilizar a relação 4, para obter a energia livre de Helmholtz por mol do modelo de van der Waals, a menos de uma função arbitrária bem comportada [ver Apêndice A], dependente apenas da temperatura:

$$\begin{aligned} f(T, v) &= - \int \left( \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \right) dv + f_0(T) \\ &= -RT \ln(v - b) - \frac{a}{v} + f_0(T). \end{aligned} \quad (5)$$

Para analisar  $f$ , também podemos utilizar o resultado da *Equação de estados correspondentes* 2 para escrever  $p$  como:

$$\tilde{p} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{v} - 1} - \frac{3}{\tilde{v}^2} \quad (6)$$

e obter uma forma de  $f$  independente dos parâmetros  $a$  e  $b$ :

$$\begin{aligned} f(\tilde{T}, \tilde{v}) &= - \int \left( \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{v} - 1} - \frac{3}{\tilde{v}^2} \right) d\tilde{v} + f_0(\tilde{T}) \\ &= -8\tilde{T} \ln(3\tilde{v} - 1) - \frac{3}{\tilde{v}} + f_0(\tilde{T}). \end{aligned} \quad (7)$$

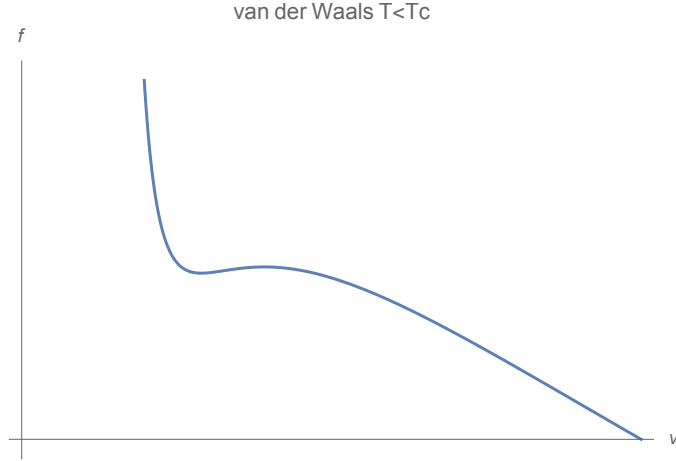


Figura 1: Energia livre de Helmholtz por mol 7 em função do volume específico para  $T < T_c$  com  $\tilde{T} = 0.275$ .

Como podemos observar na Figura 1, há um trecho em que  $f$  é côncava. Isso significa que existe um conjunto de valores de  $v$  para os quais:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T < 0$$

ou seja, utilizando a relação 4 concluímos que para esse conjunto:

$$-\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$$

Esse é um trecho termodinamicamente instável, pois a pressão não pode aumentar com o aumento do volume. Para garantir a estabilidade termodinâmica,  $f$  deve ser uma função convexa do volume. Podemos ver essa instabilidade também no gráfico de  $p$  por  $v$ :

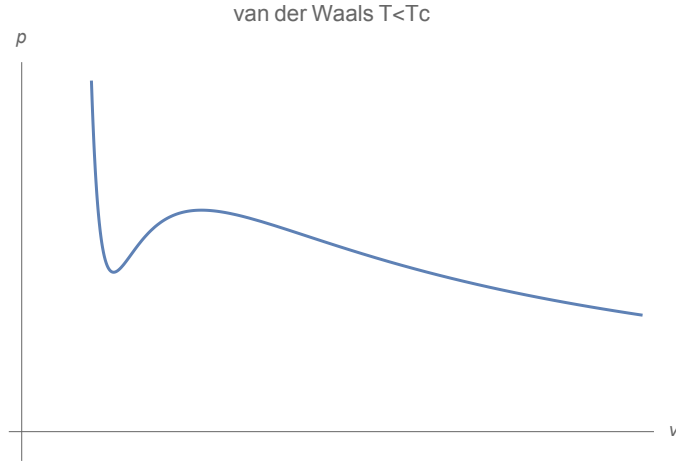


Figura 2: Pressão por mol em função do volume específico para  $T < T_c$  com  $\tilde{T} = 0.92$ .

Para corrigir isso, usamos a correção de Maxwell na região que viola a estabilidade termodinâmica:

$$\int_{v_L}^{v_G} p(T, v) dv = p(v_G - v_L) \quad (8)$$

que impõe que nessa região a pressão se mantenha constante conforme o volume varia. Ou seja, há uma região em que coexistem (com a mesma pressão e temperatura) as fases gasosa e líquida. Usando as relações 4 e 8:

$$\int_{v_L}^{v_G} p(T, v) dv = \int_{v_L}^{v_G} -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T dv = -(f(v_G) - f(v_L)) = p(v_G - v_L)$$

$$p = -\frac{f(v_G) - f(v_L)}{v_G - v_L}$$

Com essa correção, o gráfico de  $f(T, v)$  contra  $v$  passa a ser:

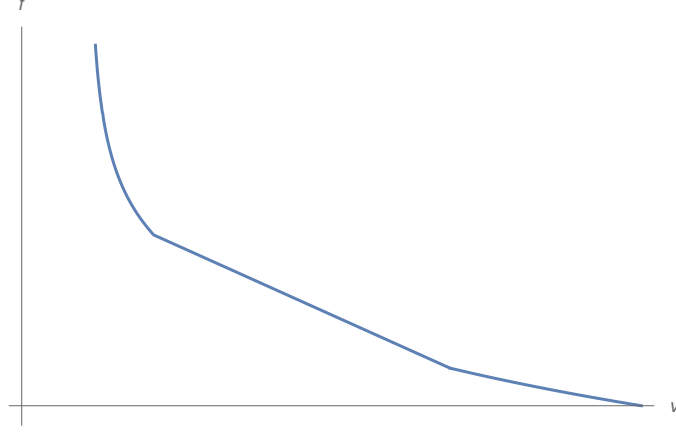


Figura 3: Energia livre de Helmholtz por mol com a "construção da dupla tangente" em função do volume específico para  $T < T_c$  com  $\tilde{T} = 0.92$ .

Os valores de  $v_G$  e  $v_L$  para essa correção foram calculados por meio de um programa em Python, utilizando o método de Newton.

### 3 Aproximação na vizinhança do ponto crítico

Partindo da Lei dos Estados Correspondentes, escrita conforme a equação 6, iremos reescrever a equação de van der Waals utilizando as variáveis reduzidas:

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

então, escrevemos:

$$\tilde{p} = \pi + 1, \quad \tilde{v} = \omega + 1, \quad \tilde{T} = t + 1.$$

e substituindo na equação 6:

$$\begin{aligned} \pi + 1 &= \frac{8(t+1)}{3(\omega+1)-1} - \frac{3}{(\omega+1)^2} \\ \pi(t, \omega) &= \frac{4(1+t)}{1+\frac{3}{2}\omega} - \frac{3}{(1+\omega)^2} - 1 \end{aligned} \quad (9)$$

Para estudar o comportamento da pressão nas vizinhanças do ponto crítico, fazemos uma expansão em Taylor da equação 9 até ordem 4 nas proximidades do ponto crítico  $T \rightarrow T_c$  leva a  $t \rightarrow 0$  e  $v \rightarrow v_c$  leva a  $\omega \rightarrow 0$ . Escrevendo apenas os termos em que o coeficiente não se anula com as derivadas parciais, temos:

$$\begin{aligned} \pi &= \pi(0, 0) + \frac{\partial \pi}{\partial t}(0, 0)(t - 0) + \frac{\partial \pi}{\partial \omega}(0, 0)(\omega - 0) + \\ &\frac{1}{2} \left[ 2 \frac{\partial^2 \pi}{\partial t \partial \omega}(0, 0)t\omega \right] + \frac{1}{6} \left[ \binom{3}{2} \frac{\partial^3 \pi}{\partial t \partial \omega^2}(0, 0)t\omega^2 + \binom{3}{3} \frac{\partial^3 \pi}{\partial \omega^3}(0, 0)\omega^3 \right] + \\ &\frac{1}{24} \left[ \binom{4}{0} \frac{\partial^4 \pi}{\partial \omega^4}(0, 0)\omega^4 + \binom{4}{3} \frac{\partial^4 \pi}{\partial t \partial \omega^3}(0, 0)t\omega^3 \right] \end{aligned}$$

Os termos com derivada segunda ou maior em  $t$  se anulam, pois  $\frac{\partial^2 \pi}{\partial t^2} = 0$ . Além disso,  $\pi(0,0) = 4 - 4 = 0$ ,  $\frac{\partial \pi}{\partial \omega}(0,0) = -6 + 6 = 0$  e  $\frac{\partial^2 \pi}{\partial \omega^2}(0,0) = 18 - 18 = 0$ . Dessa forma, os únicos coeficientes com valor não nulo nesses pontos são:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \pi}{\partial t}(0,0) &= 4, & \frac{\partial^2 \pi}{\partial t \partial \omega}(0,0) &= -6, & \frac{\partial^3 \pi}{\partial t \partial \omega^2}(0,0) &= 18, & \frac{\partial^3 \pi}{\partial \omega^3}(0,0) &= -9, \\ \frac{\partial^4 \pi}{\partial t \partial \omega^3}(0,0) &= -81, & \frac{\partial^4 \pi}{\partial \omega^4}(0,0) &= 126\end{aligned}$$

Substituindo esses valores nos coeficientes da expansão:

$$\pi = 4(t - 0) + -6t\omega + \frac{1}{6} [3.18t\omega^2 + -9\omega^3] + \frac{1}{24} [126\omega^4 + 4.81t\omega^3]$$

Assim, desprezando termos de ordem superior a 4 e o termo de ordem  $t\omega^3$ , e só considerando explicitamente os termos de ordem  $t$ ,  $t\omega$  e  $\omega^3$ , obtemos:

$$\pi = 4t - 6t\omega - \frac{3}{2}\omega^3 + O(t\omega^2, \omega^4) \quad (10)$$

## 4 Expoente $\beta$ associado ao comportamento assintótico na curva de coexistência

Na curva de coexistência das fases líquida e gasosa, a pressão e temperatura dos flúidos é a mesma, sendo possível diferenciá-los através de sua densidade (ou volume) específicos:  $v_1 = \frac{1}{\rho_1}$  e  $v_2 = \frac{1}{\rho_2}$ . Assim, usando a aproximação feita para a pressão nas vizinhanças do ponto crítico [10](#), nas duas fases em coexistência as equações de estado que descrevem os flúidos são:

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

Para essa equação de estado descrever corretamente o comportamento observado e ser estável termodinamicamente, devemos corrigi-la incluindo a construção de Maxwell, semelhante ao que foi feito na seção 2. Então:

$$\begin{aligned}\int_{\omega_1}^{\omega_2} \pi d\omega &= \int_{\omega_1}^{\omega_2} 4t - 6t\omega - \frac{3}{2}\omega^3 d\omega = \pi(\omega_2 - \omega_1) \\ \int_{\omega_1}^{\omega_2} 4t - 6t\omega - \frac{3}{2}\omega^3 d\omega &= \left( 4t\omega - \frac{6t\omega^2}{2} - \frac{3\omega^4}{8} \right) \Big|_{\omega_1}^{\omega_2} \\ &= 4t(\omega_2 - \omega_1) - 3t(\omega_2^2 - \omega_1^2) - \frac{3}{8}(\omega_2^4 - \omega_1^4) \\ &= 4t(\omega_2 - \omega_1) - 3t(\omega_2 - \omega_1)(\omega_2 + \omega_1) - \frac{3}{8}(\omega_2^2 - \omega_1^2)(\omega_2^2 + \omega_1^2) \\ &= 4t(\omega_2 - \omega_1) - 3t(\omega_2 - \omega_1)(\omega_2 + \omega_1) - \frac{3}{8}(\omega_2 - \omega_1)(\omega_2 + \omega_1)(\omega_2^2 + \omega_1^2) \\ &= (4t - 6t\omega_1 - \frac{3}{2}\omega_1^3)(\omega_2 - \omega_1) \\ &= (4t - 6t\omega_2 - \frac{3}{2}\omega_2^3)(\omega_2 - \omega_1)\end{aligned}$$

supondo  $\omega_1 \neq \omega_2$ , pois a solução  $\omega_1 = \omega_2$  não interessa, na medida que estamos querendo justamente estudar a coexistência de duas fases distintas, distinguidas através de seus volumes:

$$2t\omega_1 + \frac{1}{2}\omega_1^3 = t(\omega_2 + \omega_1) + \frac{1}{8}(\omega_2 + \omega_1)(\omega_2^2 + \omega_1^2)$$

$$2t\omega_2 + \frac{1}{2}\omega_2^3 = t(\omega_2 + \omega_1) + \frac{1}{8}(\omega_2 + \omega_1)(\omega_2^2 + \omega_1^2)$$

$$\boxed{\omega_1 = -\omega_2}$$

e utilizando esse resultado no sistema de equações anterior e na equação de estado assintótica, temos:

$$\omega_1^2 = -4t \quad \omega_2^2 = -4t$$

e utilizando o mesmo resultado na Construção de Maxwell, obtemos:

$$\pi(2\omega_1) = 4t(2\omega_1) \quad \rightarrow \quad \pi = 4t$$

Essas equações são válidas para  $t < 0$ , com  $t \rightarrow 0^-$  ( $T < T_c$ ), pois foram usadas a expansão próxima do ponto crítico e a Construção de Maxwell para obtê-las. Para temperaturas maiores que  $T_c$  não há coexistência entre os flúidos para diferentes valores de densidade, com mesma pressão e temperatura, então recuperamos a solução  $\omega_1 = \omega_2$  e não é mais necessária ou válida a Construção de Maxwell.

Assim, as expressões assintóticas para  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  e  $\pi$  quando  $t \rightarrow 0^-$ , supondo  $\omega_1 < \omega_2$  são:

$$\boxed{\omega_1 \sim -2|t|^{\frac{1}{2}}} \quad \boxed{\omega_2 \sim 2|t|^{\frac{1}{2}}} \quad \boxed{\pi \sim 4t} \quad (11)$$

Esse expoente  $\frac{1}{2}$  usualmente é conhecido como  $\beta$  e é o mesmo independente do flúido, como a nossa construção independente dos parâmetros  $a$  e  $b$  incorporou.  $\beta$  descreve como a função se aproxima do ponto crítico pela linha de coexistência. Apesar do modelo de van der Waals (e outros também) levarem ao valor  $\beta = \frac{1}{2}$ , experimentalmente os valores encontrados sempre foram mais próximos de  $\beta = \frac{1}{3}$ .

## 5 Comportamento ao redor do ponto crítico no Diagrama de Fases p X T

Para estudar o comportamento da pressão em função da temperatura, ao redor do ponto crítico, faremos um diagrama de fase com as duas expressões que descrevem o comportamento da pressão para  $t < 0$  e para  $t > 0$ .

Para  $t < 0$ , iremos usar a expressão da curva de coexistência com a aproximação do ponto crítico 10, descartando termos de ordem igual ou superior a  $O[w^4]$ , pois estamos interessados em estudar o comportamento dos termos dominantes na vizinhança imediata do ponto crítico ( $t \rightarrow 0$ ). Utilizaremos também os resultados de  $\omega$  obtidos na seção anterior(11):  $\tilde{\omega} = \pm 2|t|^{\frac{1}{2}}$ , é

$$\pi_{t<0}(t, \tilde{\omega}) = 4t - 6t(\pm 2|t|^{\frac{1}{2}}) - \frac{3}{2}(\pm 2|t|^{\frac{1}{2}})^3 = 4t \pm 24t^{\frac{3}{2}}$$

que assintoticamente, como obtido em 11, nos leva a:

$$\pi \sim 4t$$

Para  $t > 0$ , a expressão inicial é também dada pelo resultado obtido em 10, que nos dá a equação de van der Waals na vizinhança do ponto crítico, sem nenhuma correção por construção de Maxwell:

$$\pi = 4t - 6t\omega - \frac{3}{2}\omega^3$$

Essa expressão, no "locus" de  $v = v_c$  ( $\omega = 0$ ), passa a ter o valor:

$$\pi_{t>0} = 4t$$

A derivada dessas expressões em relação a  $t$  são, respectivamente:

$$\pi'_{t<0} = 4 \pm 36t^{\frac{1}{2}}$$

$$\pi'_{t>0} = 4$$

que se igualam no ponto crítico, com  $t \rightarrow 0$ :

$$\lim_{t \rightarrow 0} \pi'_{t<0} = \lim_{t \rightarrow 0} \pi'_{t>0} = 4$$

Assim, como as funções também se encontram quando  $t \rightarrow 0$ :

$$\lim_{t \rightarrow 0} \pi_{t<0} = \lim_{t \rightarrow 0} \pi_{t>0} = 0$$

podemos concluir que elas se encontram tangencialmente no ponto crítico.

Os gráficos abaixo, primeiro da derivada da pressão pela temperatura, e depois dos diagramas de fase em termos da pressão e temperatura, mostram esse encontro tangencial das expressões para  $t < 0$  e  $t > 0$  no ponto crítico:

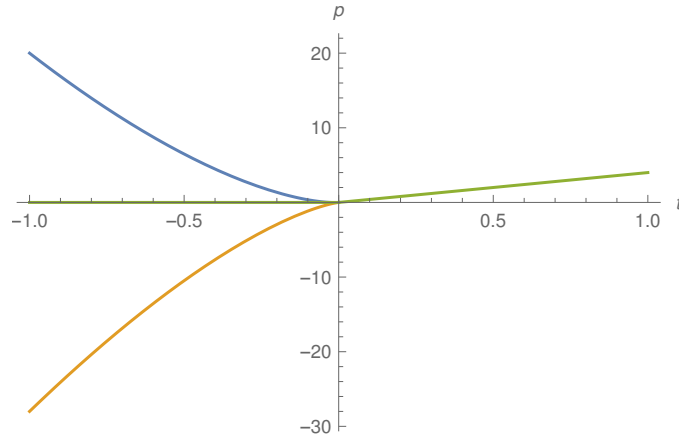


Figura 4: Diagrama de fase em termos da pressão  $\pi$  e temperatura  $t$ . A linha azul representa a curva de coexistência para  $\omega_1$ , a linha amarela representa a curva de coexistência para  $\omega_2$ , ambas para  $t < 0$ . A curva verde representa o locus de  $v = v_c$ , para  $t > 0$ .

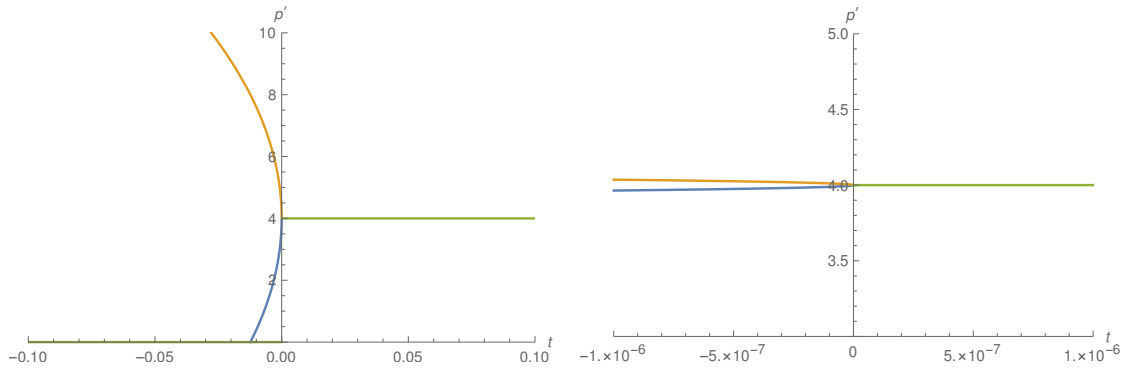


Figura 5: Gráficos mostrando o encontro das derivadas no ponto crítico  $t = 0$ , em que as linhas amarela e azul representam a derivada das curvas de coexistência para  $\omega_1$  e  $\omega_2$ , respectivamente: ( $t < 0$ :  $\pi' \sim 4 \pm 36t^{\frac{1}{2}}$ ). A linha verde representa a derivada do locus de  $v = v_c$  ( $t > 0$ :  $\pi' \sim 4$ ). Para  $t \rightarrow 0$ , ou seja, no ponto crítico, é possível perceber que as três tendem a 4.

## 6 Compressibilidade isotérmica

A compressibilidade isotérmica  $\kappa_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$ , que representa quanto o volume varia com a pressão, a temperatura constante, normalizado pelo volume, é outra variável interessante de se estudar na região do ponto crítico. O comportamento de  $\kappa_T$ , na vizinhança assintótica do ponto crítico será descrito por um expoente  $\gamma$ , independente dos parâmetros  $a$  e  $b$ .

Para estudar o comportamento de  $\kappa_T(T, v = v_c) \sim Ct^{-\gamma}$  quando  $t \rightarrow 0+$ , região em que não é necessário fazer a construção de Maxwell, partiremos da relação 10 que descreve o comportamento assintótico das variáveis reduzidas na vizinhança do ponto crítico:

$$\left. \frac{\partial \pi}{\partial \omega} \right|_{v=v_c} = -6t - \frac{9}{2}\omega^2 \Big|_{\omega=0} = -6t$$

Então utilizando  $v = \omega v_c + v_c$ ,  $p = \pi p_c + p_c$  e reescrevendo a definição de  $K_T$  em função das variáveis reduzidas:

$$\kappa_T = -\frac{1}{\omega v_c + v_c} \left( \frac{\partial \omega v_c + v_c}{\partial \pi p_c + p_c} \right) = -\frac{1}{p_c(\omega + 1)} \left( \frac{\partial \omega}{\partial \pi} \right)_T$$

Assim, obtemos:

$$\boxed{\kappa_T(T, v = v_c) = \frac{1}{6p_c} t^{-1} \sim Ct^{-\gamma}, \quad C = \frac{1}{6p_c} = \frac{9b^2}{2a}, \quad \gamma = 1} \quad (12)$$

Para estudar o comportamento de  $\kappa_T(T = T_c, p) \sim \bar{C}t^{-\gamma_p}$  quando  $p \rightarrow p_c+$ , região em que também não é necessário fazer a construção de Maxwell, partiremos da mesma maneira da relação 10:

$$\left. \frac{\partial \pi}{\partial \omega} \right|_{T=T_c} = -6t - \frac{9}{2}\omega^2 \Big|_{t=0} = -\frac{9}{2}\omega^2$$

então, reescrevendo  $\kappa_T$  :

$$\kappa_T = -\frac{1}{p_c(\omega + 1)} \left( \frac{\partial \omega}{\partial \pi} \right)_T = -\frac{1}{p_c(\omega + 1)} \frac{-2}{9\omega^2} = \frac{2}{9p_c(\omega^3 + \omega^2)} \rightarrow \frac{2}{9p_c\omega^2} + O[\omega^{-3}]$$

e se  $T = T_c$ ,  $t = 0 \rightarrow \pi = -\frac{3}{2}\omega^3$ , ou seja,  $\omega = -\left(\frac{2}{3}\pi\right)^{1/3}$ . Estamos nos aproximando do ponto crítico por  $p > p_c$ ,  $\pi > 0$  e, dessa forma, desconsideramos o termo de ordem  $\omega^{-3}$ , pois apesar de ele ir para infinito mais rápido do que o de ordem  $\omega^{-2}$ , ele levará a um valor negativo de  $\kappa_T$ , que não seria termodinamicamente estável.

$$\boxed{\kappa_T(t = 0, \pi) = \frac{2^{1/3}}{3^{4/3}p_c} \pi^{-\frac{2}{3}} \sim \bar{C}t^{-\gamma_p}, \quad \bar{C} = \frac{2^{1/3}}{3^{4/3}p_c} = \frac{2^{1/3}27b^2}{3^{4/3}a}, \quad \gamma_p = \frac{2}{3}} \quad (13)$$

Esse resultado nos leva a uma variável termodinâmica que tem dois expoentes críticos distintos, dependendo do caminho que se usa para calculá-los. Se calculássemos  $\gamma_p$  por  $p \rightarrow p_c-$ , teríamos  $\pi < 0$ , e o termo que seria mais significativo nessa conta, com  $\kappa_T > 0$ , seria  $\omega^3$ , levando a um exponte  $\gamma_{p-} = 1$  quando  $(p \rightarrow p_c-)$ . Assim, percebemos que o comportamento da compressibilidade isotérmica, quando nos aproximamos do ponto crítico pela isoterma crítica por  $p > p_c$ , vai a infinito com taxa 2/3, ou seja, vai mais lentamente do que quando nos aproximamos do ponto crítico por  $p \rightarrow p_c-$ , ou quando nos aproximamos pela isocórica crítica por  $T > T_c$  e a taxa é  $\gamma = 1$ . O motivo disso é que o comportamento das variáveis de estado e das grandezas termodinâmicas ao redor do ponto crítico não é, necessariamente, independente do caminho que se toma para calculá-las.

Os expoentes  $\gamma$  e  $\gamma_p$  não dependem das constantes  $a$  e  $b$ , significando então que representam o comportamento de caráter universal, para qualquer fluido, da explosão de  $\kappa_t$  conforme nos aproximamos do ponto crítico por caminhos diferentes do diagrama de fase. Com esses valores de expoentes, quando  $\pi \rightarrow 0$ ,  $\kappa_T \rightarrow \infty$ . Ou seja, a compressibilidade explode no ponto crítico para qualquer fluido, o que significa que  $\frac{\partial v}{\partial p}$  é horizontal nesse ponto. Já as constantes  $C$  e  $\bar{C}$  dependem de  $p_c$ , que por sua vez depende dos parâmetro  $a$  e  $b$ :  $p_c = a/27b^2$ , logo essas constantes terão valores diferentes para cada fluido, mas isso não mudará significativamente o comportamento no ponto crítico, que depende essencialmente de  $\gamma$  e  $\gamma_p$ .



## 7 Forma assintótica do calor específico

Outra variável interessante de estudar nas proximidades do ponto crítico é o calor específico a volume constante:

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

Utilizando a relação 3, vemos que é possível reescrever  $s$  em termos da energia livre de Helmholtz:

$$s = - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_v$$

de forma que o calor específico pode ser escrito como:

$$c_v = -T \left( \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_v$$

Também será útil escrever o calor específico como função das variáveis reduzidas:

$$c_v(t) = -\frac{(t+1)}{T_c} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \right)_v$$

Para estudar o comportamento do calor específico na vizinhança do ponto crítico, usaremos a aproximação assintótica obtida em 10 para encontrar  $f$ , a menos de uma função arbitrária  $f_0(T)$ , tal como já fizemos na seção 2:

$$f = - \left( \int \pi(t, \omega) d\omega + f_0(t) \right) = - \int 4t - 6t\omega - \frac{3}{2}\omega^3 + \dots d\omega - f_0(t) = -(4t\omega - 3t\omega^2 - \frac{3}{8}\omega^4 + f_0(t)). \quad (14)$$

Para  $t > 0$ , ao longo do locus  $v = v_c$ , com  $\omega = 0$ , essa equação fica:

$$f = -f_0(t)$$

Então

$$\frac{\partial^2 f(t)}{\partial t^2} = -\frac{\partial^2 f_0(t)}{\partial t^2}$$

$$c_v(t) = -\frac{(t+1)}{T_c} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \right)_v = \left( \frac{1}{T_c} + \frac{t}{T_c} \right) \frac{\partial^2 f_0(t)}{\partial t^2}$$

Como foi demonstrado no Apêndice A,  $f_0(t)$  é uma função bem comportada de  $t$ , então quando  $T \rightarrow T_c$  ( $t \rightarrow 0$ ), a segunda derivada dela não irá divergir e tende a uma constante. Então temos que a razão  $t/T_c \rightarrow 0$ , e o termo dominante dessa expressão passa a ser o termo independente de  $t$ . Assim, obtemos a forma assintótica de  $c_v$ :

$$c_v(t \rightarrow 0) \rightarrow \frac{1}{T_c} \frac{\partial^2 f_0(t)}{\partial t^2} \quad \boxed{c_v(T > T_c, v = v_c) \sim C|t|^\alpha, \quad \alpha = 0}$$

sendo  $C$  uma constante, que pode ser calculada por outros meios (ver Apêndice A).

Para  $t < 0$ , ao longo da curva de coexistência, devemos utilizar a variável  $f$  corrigida pela Construção de Maxwell para restaurar a convexidade da energia livre:

$$p_l(v_g - v_l) = \int_{v_l}^{v_g} p dv$$

a expressão  $p = - \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T$  deve ser escrita para uma função  $f(T, v)$  correta, corrigida pela construção de Maxwell já mencionada. Assim, podemos escrever:

$$p_l = \frac{\int_{v_l}^{v_g} p dv}{(v_g - v_l)}$$

e para  $v_l < v < v_g$  (na região de coexistência), onde  $p$  deve ser constante com a variação do volume pela construção de Maxwell, a equação anterior pode ser reescrita como:

$$\frac{f(T, v) - f_{wdw}(T, v_l)}{(v - v_l)} = \frac{f_{wdw}(T, v_g) - f_{wdw}(T, v_l)}{(v_g - v_l)}$$

e temos a energia livre corrigida:

$$f(T, v) = f_{wdw}(T, v_l) + (v - v_l) \frac{f_{wdw}(T, v_g) - f_{wdw}(T, v_l)}{(v_g - v_l)}$$

em que  $f_{wdw}(T, v_o)$  é a expansão da energia livre de van der Waals na vizinhança do ponto crítico 14 na variável  $\omega$  ao redor do ponto  $v_o$ . Além disso, é possível obter uma energia livre corrigida semelhante, em função de  $v_g$ , modificando para as variáveis reduzidas e substituindo nessa expansão  $\omega_l = -\omega_g$ , pois como já vimos na seção 4, ambas são simétricas em relação a zero. Calculando as expansões das funções de van der Waals:

$$f_{wdw}(T, v_g) = f(T, v_g) + f'(T, v_g)(v - v_g) + \frac{1}{2}f''(T, v_g)(v - v_g)^2 + \dots$$

mudando para as variáveis reduzidas da equação 14:

$$\begin{aligned} f_{wdw}(t, \omega_g) &= (4t\omega_g - 3t\omega_g^2 - \frac{3}{8}\omega_g^4) + (4t - 6t\omega_g - \frac{3}{2}\omega_g^3)(\omega - \omega_g) + (-3t - \frac{9}{4}\omega_g^2)(\omega - \omega_g)^2 \\ &\quad + \frac{1}{6}(-9\omega_g)(\omega - \omega_g)^3 + \frac{1}{24}(-9)(\omega - \omega_g)^4 \end{aligned}$$

Esse mesmo resultado serve para a equação  $f_{wdw}(t, \omega_l)$ , substituindo  $v_g$  por  $v_l$ . Então, para obter a energia livre a volume constante, pois é nesse regime que estamos calculando  $c_v$ , vamos fixar o volume em  $v = v_c$  ( $\omega = 0$ ):

$$\begin{aligned} f_{wdw}(t, \omega_g) &= 3t\omega_g^2(1 + 2 + 1) + \omega_g^4 \left( \frac{3}{8} + \frac{3}{2} + \frac{9}{4} + \frac{9}{6} + \frac{9}{24} \right) \\ &= 12t\omega_g^2 + 6\omega_g^4 \end{aligned}$$

e substituindo na função da energia livre, corrigida com variáveis reduzidas  $f(t, \omega = 0)$  para  $v = v_c$ , temos uma expansão de  $f(t, \omega)$  em torno do ponto  $t = 0$  para  $t \rightarrow 0^-$ :

$$\begin{aligned} f(t, \omega) &= 12t\omega_l^2 + 6\omega_l^4 + -\omega_l \left( \frac{12t\omega_g^2 + 6\omega_g^4 - (12t\omega_l^2 + 6\omega_l^4)}{(\omega_g - \omega_l)} \right) \\ &= \left[ 12\omega_l(\omega_l - \frac{1}{(\omega_g - \omega_l)}(\omega_g^2 - \omega_l^2)) \right] t + \left[ 6\omega_l(\omega_l^3 - \frac{1}{(\omega_g - \omega_l)}(\omega_g^4 - \omega_l^4)) \right] \\ &= c_1 t + c_2 \end{aligned}$$

chamando os termos dentro dos parênteses de  $c_1$  e  $c_2$ , respectivamente. Agora, utilizando o resultado da seção 4, de que  $\omega_l = -\omega_g$  e  $\omega_l^2 = -4t$ , temos:

$$c_1 = 12\omega_l^2 = -48t, \quad c_2 = 6\omega_l^4 = 96t^2$$

Então temos finalmente:

$$f(t, \omega) = -48t^2 + 96t^2 = 48t^2 \quad (15)$$

Então, calculando os resultados assintóticos da entropia e do calor específico, a partir dessa função de energia livre:

$$s(t \rightarrow 0^-) = -96t$$

e, com base nas mesmas equações e mesmos argumentos sobre os termos dominantes, usados anteriormente para calcular o calor específico assintótico em  $t > 0$ , temos nesse caso:

$$\boxed{c_v(T < T_c, v = v_c) \rightarrow \frac{96}{T_c} \sim \bar{C}t^\alpha, \quad \bar{C} = \frac{96}{T_c} \quad \alpha = 0}$$

Assim, vemos que há uma descontinuidade do calor específico na temperatura crítica, pois:

$$\lim_{t \rightarrow 0+} c_v(T > T_c, v = v_c) = \frac{3k_B T_c}{2}$$

e

$$\lim_{t \rightarrow 0-} c_v(T < T_c, v = v_c) = \frac{96}{T_c}$$

O expoente crítico  $\alpha = 0$  do calor específico nos indica que a variação do calor específico, nas proximidades da temperatura crítica, se comporta como uma função logarítmica, que é a função cujo crescimento é o mais lento possível, menor do que qualquer potência, como discutido no artigo: "A zeroth power is often a logarithm yearning to be free, Sanjoy Mahajan, Am. J. Phys. 88, 261 (2020)".

## A Apêndice: Energia livre de Helmholtz - função $f_0(t)$ bem comportada da temperatura

Para calcular a parte da Energia Livre de Helmholtz que é uma função arbitrária  $f(T)$  bem comportada e dependente apenas da temperatura, precisamos de mais uma equação de estado, pois não é possível obter uma equação fundamental partindo de apenas uma equação de estado.

Adotaremos o conhecido resultado para flúidos ideais monoatômicos, em que a energia interna específica  $u$  é proporcional à temperatura:

$$u(T) = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2\beta}$$

e utilizando o formalismo do Ensemble Canônico da Mecânica Estatística, com o qual calculamos as variáveis termodinâmicas a partir da função canônica de partição, temos que:

$$u(T) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(-\beta f)$$

Então, usando que:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{3 \ln(\frac{3}{2}\beta)}{2} = \frac{3}{2\beta}$$

temos que a parte da energia livre bem comportada que estávamos querendo estudar é, no caso do flúido ideal monoatômico:

$$f_0(T) = \frac{3}{2\beta} \ln\left(\frac{3}{2\beta}\right) = \frac{3k_B T}{2} \ln\left(\frac{3k_B T}{2}\right)$$

que realmente é bem comportada, pois nos limites:

$$\lim_{x \rightarrow 0\pm} x \ln x = 0$$

a função não irá divergir.

Fazendo uma mudança para as variáveis reduzidas:  $t = (T - T_c)/T_c$ :

$$f_0(t) = \frac{3k_B T_c(t+1)}{2} \ln\left(\frac{3k_B T_c(t+1)}{2}\right)$$

Além disso, suas derivadas primeira e segunda não irão divergir no ponto crítico  $t = 0$  :

$$\frac{\partial}{\partial t}(t+1) \ln(t+1) = \ln(t+1) + 1$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \ln(t+1) = 1/(t+1)$$

Então nos limites  $t \rightarrow 0$ :

$$\lim_{t \rightarrow 0\pm} \frac{\partial f_0(t)}{\partial t} = \frac{3k_B T_c}{2} + 1$$

e

$$\lim_{t \rightarrow 0\pm} \frac{\partial^2 f_0(t)}{\partial t^2} = \frac{3k_B T_c}{2}$$