

Lista 5: Fenômenos críticos

SFI5704 - Mecânica Estatística (1/2025)

Prof. Victor L. Quito

4 de junho de 2025

(1, *) A criticalidade do gás de van der Waals.

(a) Mostre que a equação de van der Waals também pode ser escrita na forma:

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

onde $\pi = (p - p_c)/p_c$, $\psi = (v - v_c)/v_c$ e $t = (T - T_c)/T_c$.

(b) Utilize o resultado de (a) para mostrar que:

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

(c) Nas proximidades do ponto crítico, a partir das isothermas de van der Waals, corrigidas pela construção de Maxwell, obtenha uma forma assintótica para a curva de coexistência nas vizinhanças do ponto crítico. Em outras palavras, utilize as equações:

$$\pi = 4t - 6t\psi_1 - \frac{3}{2}\psi_1^3, \quad (3)$$

$$\pi = 4t - 6t\psi_2 - \frac{3}{2}\psi_2^3, \quad (4)$$

e

$$\int_{\psi_1}^{\psi_2} \left(4t - 6t\psi - \frac{3}{2}\psi^3 \right) d\psi = \pi(\psi_2 - \psi_1), \quad (5)$$

que representam a “construção de áreas iguais”, a fim de obter formas assintóticas para ψ_1 , ψ_2 e π em função de t quando $t \rightarrow 0^-$. Observe que o truncamento utilizado é correto para $\psi_1, \psi_2 \sim t^{1/2}$. ‘

(d) Mostre que a linha de coexistência de fases e o locus de $v = v_c$ no modelo de van der Waals encontram-se no ponto crítico com a mesma tangente.

(e) Obtenha as seguintes formas assintóticas para a compressibilidade isotérmica do gás de van der Waals:

$$\kappa_T(T, v = v_c) \sim Ct^{-\gamma} \quad (t \rightarrow 0^+), \quad (6)$$

$$\kappa_T(T = T_c, p) \sim \bar{C} \pi^{-\gamma_p} \quad (p \rightarrow p_c^+), \quad (7)$$

onde

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T. \quad (8)$$

Quais os valores dos expoentes críticos e dos pré-fatores que aparecem nessas expressões?

(2, *) Considere um gás não ideal que obedece a uma equação de estado de van der Waals modificada:

$$(P + a/v^n)(v - b) = RT \quad (n > 1). \quad (9)$$

Em função de n ,

- (a) Calcule os valores críticos P_c , v_c e T_c
- (b) Escreva a equação de estado em termos de variáveis reduzidas.
- (c) Grafique as isotermas. É necessário fazer a construção de Maxwell?
- (d) Determine os expoentes críticos β , γ , γ' , e δ deste sistema.

(3) Assuma que, na expansão de virial:

$$\frac{Pv}{k_B T} = 1 - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{j}{j+1} \beta_j \left(\frac{\lambda_T^3}{v} \right)^j, \quad (10)$$

onde os coefficients β_j vem das chamadas integrais de cluster irreduzíveis do sistema. Somente termos com $j = 1$ e $j = 2$ são significativos na região crítica. Determine a relação entre β_1 e β_2 no ponto crítico e mostre que $k_B T_c / P_c v_c = 3$.

(4, *) Considere a equação de estado de Dietrici:

$$P(v - b) = k_B T \exp(-a/k_B T v), \quad (11)$$

- (a) Calcule as constantes críticas P_c , v_c e T_c do sistema dado em termos dos parâmetros a e b , e mostre que a quantidade $k_B T_c / P_c v_c = e^2/2 \simeq 3.695$.

Mostre que as seguintes afirmações são válidas em relação à equação de estado de Dietrici:

- (i) Ela fornece a mesma expressão para o segundo coeficiente de virial B_2 que a equação de van der Waals.
- (ii) Para todos os valores de P e para $T \geq T_c$, ela fornece um valor único de v .
- (iii) Para $T < T_c$, existem três valores possíveis de v para certos valores de P , e o volume crítico v_c é sempre intermediário entre o maior e o menor dos três volumes.
- (iv) A equação de estado de Dietrici fornece os mesmos expoentes críticos que a equação de van der Waals.

(5, *) Considere o gás de Berthelot, dado pela equação de estado:

$$\left(p + \frac{a}{Tv^2}\right)(v - b) = RT. \quad (12)$$

- (a) Calcule os parâmetros críticos, v_c , T_c e p_c .
- (b) Obtenha uma expressão para a energia livre de Helmholtz $f(T, v)$ (com $f = F/n$ e $v = V/n$, sendo n o número de moles) a menos de uma função arbitrária da temperatura.
- (c) A energia livre de Gibbs por mol pode ser escrita na forma:

$$g(T, p) = f(T, v) + pv \quad (13)$$

Obtenha uma expansão para g em termos de $\psi = (v - v_c)/v_c$. Verifique as condições críticas e faça uma translação em ψ para eliminar o termo cúbico dessa expansão.

- (d) Qual a expressão assintótica da linha de coexistência nas vizinhanças do ponto crítico?
- (e) Utilize os resultados anteriores para obter os expoentes críticos β , γ , δ e α .

(6, *) Considere a equação de Curie-Weiss do ferromagnetismo:

$$m = \tanh(\beta H + \beta \lambda m). \quad (14)$$

- (a) Obtenha a forma assintótica da susceptibilidade isotérmica, $\chi(T, H)$, para $T = T_c$ quando $H \rightarrow 0$.

- (b) Obtenha formas assintóticas para a magnetização espontânea quando $T \ll T_c$ (isto é, para $T \rightarrow 0$) e quando $T \approx T_c$ (isto é, $t \rightarrow 0^-$).

(7, *) A grande função de partição para um modelo estatístico simplificado é dada pela expressão

$$\mathcal{Z}(z, V) = (1 + z)^V (1 + z^{\alpha V}), \quad (15)$$

onde α é uma constante positiva.

- (a) Encontre as formas paramétricas da equação de estado.
- (b) Elimine z graficamente para esboçar a curva da pressão contra o volume específico.
- (c) Mostre que há uma transição de fase (de primeira ordem) e calcule o volume específico das fases em coexistência.
- (d) Encontre os zeros do polinômio $\mathcal{Z}(z, V)$ no plano complexo z e mostre que há um zero em $z = 1$ no limite $V \rightarrow \infty$.

(8, *) Esboce **esquematicamente** o gráfico de G como função de T para as três fases da água à pressão constante. As três curvas devem estar no mesmo gráfico. Lembre-se que a pressão constante, a temperatura de fusão da água é 0°C e de ebulição é 100°C .

(9, *) Esboce **esquematicamente** o gráfico de G como função de P para as três fases da água a temperatura de 0°C . Nesta temperatura, a fase de vapor ocorre a uma pressão abaixo de 0.006 atm , gelo abaixo da pressão de 1 atm e água acima de 1 atm .