

# 1º Lista de Exercícios de Transição de Fases

Prof. Dr. Fabiano Ribeiro

August 7, 2013

1. Explique:

- líquido;
- gás e vapor;
- superfluido;
- calor latente;
- transição de 1. ordem;
- transição de 2. ordem;
- ponto crítico;
- invariância de escala;
- ponto triplo;
- temperatura Crítica;
- pressão Crítica;
- isoterma Crítica;
- linha de coexistência de fases;
- diferença de densidade gás-líquido;
- parâmetro de ordem;
- compressibilidade;
- comprimento de correlação;
- função de correlação de Pares;
- expoentes críticos;
- universalidade;

2. Descreva com detalhes as propriedades do ponto crítico.

3. Construa o diagrama P-V e P-T da água, identificando as quantidades do exercício (1) e com valores reais colhidos na literatura. Faça o mesmo com outras substâncias. Sugestão: CO<sub>2</sub>.

4. Considere a equação de estado de Van der Waals, dada por

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

onde  $a$  e  $b$  são parâmetros positivos e dependentes da substância,  $v$  é o volume molar,  $R$  a constante universal dos gases, e  $T$  a temperatura absoluta.

(a) Faça um esboço do diagrama P-V do fluido descrito por essa equação de estado. Compare com o diagrama P-V de um fluido real (questão anterior). O que você conclui?

- (b) Obtenha os parâmetros críticos  $v_c$ ,  $T_c$  e  $p_c$  em termos de  $a$  e  $b$ ;  
(c) Busque na literatura valores de  $a$  e  $b$  para algumas substâncias.  
(d) Mostre que

$$\frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8}, \quad (2)$$

ou seja, essa fração é independente de  $a$  e  $b$  (i.e. independe da substância: universalidade!).

- (e) Mostre que essa equação de estado pode ser escrita na forma

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

onde  $\pi = (p-p_c)/p_c$ ,  $\omega = (v-v_c)/v_c$  e  $t = (T-T_c)/T_c$ . Note que  $\pi$  também é universal, ou seja, independe da substância (independe de  $a$  e  $b$ ).

- (f) Use a construção de Maxwell para mostrar que a diferença de densidade líquida e densidade de gás desse fluido obedece

$$\Delta\omega \sim (-t)^\beta, \quad (4)$$

onde  $\beta = 1/2$ . Compare o valor desse expoente crítico com o valor de um fluido real.

- (g) Mostre que a compressibilidade desse fluido é

$$k_T \sim t^{-\gamma}, \quad (5)$$

onde  $\gamma = 1$ . Compare o valor desse expoente crítico com o valor de um fluido real.

5. Considere o gás de Berthelot, dado pela equação de estado

$$\left(p + \frac{a}{Tv^2}\right)(v-b) = T, \quad (6)$$

onde  $a$  e  $b$  são parâmetros positivos,  $v$  é o volume molar, e a temperatura absoluta  $T$  está expressa em unidades apropriadas.

- (a) Obtenha os parâmetros críticos  $v_c$ ,  $T_c$  e  $p_c$  em termos de  $a$  e  $b$ ;  
(b) Mostre que essa equação de estado pode ser escrita na forma

$$\pi = \frac{4(1+t)}{1+\frac{3}{2}\omega} - \frac{3}{(1+t)(1+\omega)^2} - 1 \quad (7)$$

onde  $\pi = (p-p_c)/p_c$ ,  $\omega = (v-v_c)/v_c$  e  $t = (T-T_c)/T_c$ . Utilize este resultado para mostrar que

$$\pi = At - Bt\omega - \frac{3}{2}\omega^3 + O(\omega^4, t\omega^2, t^2) \quad (8)$$

nas vizinhanças do ponto crítico. Quais os valores de  $A$  e  $B$ ?

- (c) A partir dessa isoterma, adotando a construção de Maxwell, obtenha a forma assintótica da curva de coexistência nas vizinhanças do ponto crítico. Note que o truncamento utilizado é suficiente para fornecer essa forma assintótica.  
6. Utilize os resultados do item anterior para mostrar que a curva de coexistência e o “locus” de  $v = v_c$  no modelo de Berthelot encontram-se tangencialmente no ponto crítico.

7. Obtenha as seguintes expressões assintóticas para a compressibilidade isotérmica do modelo de Berthelot:

$$k_T(T, v = v_c) \sim Ct^{-\gamma} (t \rightarrow 0^+) \quad (9)$$

e

$$k_T(T = T_c, p) \sim C' \pi^{-\gamma_p} (p \rightarrow p_c^+), \quad (10)$$

onde

$$k_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T. \quad (11)$$

Quais são os valores dos expoentes e dos prefatores críticos dessas grandezas? Compare com os valores de um gás real.