

Capítulo 8

Criticalidade

8.1 Ponto crítico

Ponto crítico líquido-vapor

Percorrendo a linha de coexistência líquido-vapor de uma substância pura em direção a altas pressões e altas temperaturas, a densidade do vapor cresce e a densidade do líquido decresce até o ponto em que as duas densidades se tornam iguais. Esse ponto, que determina o término da linha de coexistência e corresponde ao estado em que as duas fases se tornam idênticas, recebe o nome de ponto crítico.

As primeiras observações experimentais do ponto crítico líquido-vapor foram feitas no álcool, no benzeno e no éter por Cagniard de La Tour. O ponto crítico de tais substâncias e de outras, como a água, que são líquidos à temperatura ambiente e pressão de 1 atm, pode ser atingido experimentalmente em duas etapas. Na primeira, a linha de coexistência é alcançada pelo simples aquecimento isobárico do líquido até o ponto de ebulição. Uma vez sobre a linha de transição, a substância pode ser levada ao ponto crítico pelo confinamento do líquido e seu vapor num recipiente selado, seguido de incremento da temperatura.

Com o aumento da temperatura, o sistema líquido-vapor se encontrará necessariamente sobre a linha de coexistência, a menos que uma das duas fases desapareça, o que pode acontecer antes que o ponto crítico seja alcançado. Entretanto, se o sistema líquido-vapor for preparado de modo que o número de moles total dividido pelo volume do recipiente seja igual à densidade crítica, então o ponto crítico será necessariamente atingido.

Se utilizarmos esse método para atingir o ponto crítico, veremos que inicialmente o menisco entre o líquido e o vapor é bem definido. A medida que nos aproximamos do ponto crítico, o menisco se torna cada vez menos definido e desaparece no ponto crítico. A região onde se encontrava o menisco se torna bastante esbranquiçada, significando que o espalhamento de luz é muito intenso. Esse fenômeno, conhecido como opalescência crítica, é provocado por grandes flutuações na densidade, que ocorrem ao redor do ponto crítico.

No diagrama de fase, o ponto crítico (T_c, p_c) localiza-se, portanto, no ponto terminal da linha de coexistência líquido-vapor. Nas proximidades do ponto crítico a linha de coexistência é representada pela semi reta

$$p - p_c = A(T - T_c), \quad T < T_c, \quad (8.1)$$

em que A é uma constante estritamente positiva e que se identifica com $(\partial p / \partial T)_v$ calculado no ponto crítico. Utilizando a equação de Clausius-Clapeyron, vemos que as diferenças de entropia e volume molares em ambas as fases em coexistência estão relacionadas por

$$(s_G - s_L) = A(v_G - v_L). \quad (8.2)$$

Portanto, no ponto crítico, não apenas os volumes molares v_G e v_L se tornam idênticos, mas as entropias molares s_G e s_L também se tornam idênticas e, conseqüentemente, o calor latente de ebulição ℓ_e se anula.

Liquefação

As substâncias puras que são gases sob condições normais de temperatura e pressão podem ser liquefeitas por compressão apenas, isto é, podem passar para o estado líquido quando submetidas isotermicamente a pressões suficientemente altas. Isso ocorre com o dióxido de carbono, a amônia, o etano, o propano, o butano e outros gases. Essas substâncias possuem temperatura crítica superior à temperatura ambiente, de modo que a linha de coexistência pode ser alcançada por compressão isotérmica. O dióxido de carbono, por exemplo, pode ser liquefeito à temperatura de 20 °C se for submetido à pressão de 5,73 MPa. Outros gases, por outro lado, como o hélio, o neônio, o argônio, o criptônio, o xenônio, o hidrogênio, o oxigênio, o nitrogênio, o monóxido de carbono e o metano não se liquefazem à temperatura ambiente, não importa qual seja a pressão aplicada. Para essas

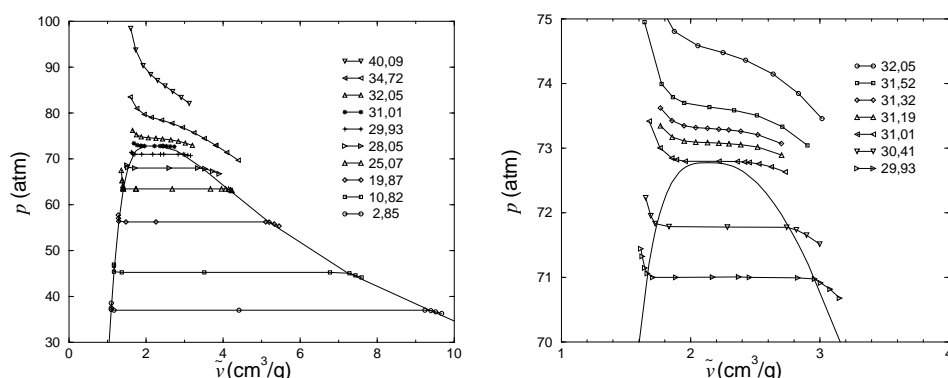


Figura 8.1: Isotermas do dióxido de carbono (CO_2) no diagrama pressão p versus volume específico \tilde{v} , para vários valores da temperatura (em $^\circ\text{C}$), obtidas experimentalmente por Michels et al. (1937).

substâncias a temperatura crítica é inferior à temperatura ambiente. Uma compressão à temperatura ambiente é insuficiente para atingir a linha de coexistência líquido-vapor.

A figura 8.1 mostra as isotermas do dióxido de carbono para várias temperaturas abaixo e acima da temperatura crítica, que ocorre a $31,04^\circ\text{C}$. Vê-se que, abaixo da temperatura crítica, é possível haver coexistência líquido-vapor e portanto liquefação por compressão. Ao longo de uma isoterma subcrítica, o volume decresce pela compressão e apresenta um salto abrupto na transição. Ao longo de uma isoterma supercrítica, o volume cresce continuamente com o aumento da pressão, sem qualquer descontinuidade. O ponto crítico é alcançado pela compressão ao longo da isoterma crítica no ponto em que a pressão atinge $72,85\text{ atm}$. A densidade do dióxido de carbono no ponto crítico, em que o líquido e o vapor se tornam indistintos, vale $0,468\text{ g/cm}^3$. As primeiras medidas experimentais ao redor de um ponto crítico foram feitas no dióxido de carbono por Andrews, que demonstrou ser possível transformar continuamente vapor em líquido e vice-versa, contornando o ponto crítico através de um caminho apropriado.

A tabela 8.1 mostra os dados experimentais referentes ao ponto crítico de várias substâncias puras. Além da temperatura, pressão e densidade críticas, a tabela apresenta também o fator de compressibilidade $Z_c = p_c \tilde{v}_c / RT_c$ calculado no ponto crítico.

Tabela 8.1: Temperatura crítica T_c , pressão crítica p_c e densidade crítica ρ_c de várias substâncias puras. A última coluna mostra o correspondente valor do fator de compressibilidade $Z_c = p_c v_c / RT_c$. Fonte: CRC.

Substância		T_c	p_c	ρ_c	Z_c
		K	MPa	g/cm ³	
hélio	He	5,1953	0,22746	0,06964	0,303
neônio	Ne	44,40	2,760	0,484	0,312
argônio	Ar	150,663	4,860	0,531	0,292
criptônio	Kr	209,40	5,500	0,919	0,288
xenônio	Xe	289,73	5,840	1,110	0,287
hidrogênio	H ₂	32,98	1,293	0,0310	0,306
oxigênio	O ₂	154,581	5,043	0,436	0,288
nitrogênio	N ₂	126,20	3,390	0,313	0,289
flúor	F ₂	144,1	5,172	0,58	0,285
cloro	Cl ₂	416,9	7,99	0,58	0,284
bromo	Br ₂	588	10,34	1,26	0,269
monox. carb.	CO	132,91	3,499	0,301	0,294
diox. carb.	CO ₂	304,14	7,375	0,468	0,274
amônia	NH ₃	405,5	11,35	0,237	0,242
cloreto hidrog.	HCl	324,7	8,31	0,45	0,249
água	H ₂ O	647,14	22,06	0,322	0,230
metano	CH ₄	190,56	4,592	0,1627	0,286
etano	C ₂ H ₆	305,32	4,872	0,207	0,279
etileno	C ₂ H ₄	282,34	5,041	0,214	0,281
acetileno	C ₂ H ₂	308,33	6,14	0,230	0,271
propano	C ₃ H ₈	369,83	4,248	0,220	0,276
butano	C ₄ H ₁₀	425,12	3,796	0,228	0,274
benzeno	C ₆ H ₆	562,0	4,89	0,305	0,268
naftaleno	C ₁₀ H ₈	748	4,10	0,315	0,265
metanol	CH ₄ O	512,5	8,1	0,274	0,222
etanol	C ₂ H ₆ O	514	6,1	0,274	0,241
éter dietílico	C ₄ H ₁₀ O	466	3,6	0,265	0,260
acetona	C ₃ H ₆ O	508	4,7	0,278	0,233
clorofórmio	CHCl ₃	536	5,47	0,499	0,294

8.2 Teoria de van der Waals

Equação de van der Waals

A teoria de van der Waals nos proporciona uma descrição quantitativa da transição líquido-vapor e do correspondente ponto crítico. Embora não descreva de forma precisa o comportamento das propriedades termodinâmicas nas proximidades do ponto crítico, ela nos fornece uma descrição adequada da coexistência de fases e sua relação com o ponto crítico.

A equação de van der Waals é dada por

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}. \quad (8.3)$$

em que a e b são constantes. Ela descreve de forma aproximada o comportamento de gases e da transição líquido-vapor. Por comodidade chamamos um sistema que obedeça a essa equação de fluido de van der Waals ou de gás de van der Waals, embora ela também descreva a fase líquida. Do ponto de vista microscópico, um fluido que sofre uma transição líquido-vapor deve ser constituído por moléculas que se atraem a longas distâncias e se repelem a curtas distâncias. Um fluido de van der Waals deve ser entendido como constituído por moléculas esféricas rígidas atrativas. A repulsão é resultado da rigidez das moléculas e está relacionada ao parâmetro b . A atração está relacionada a parâmetro a , que deve ser entendido como uma medida da força de atração entre moléculas.

A relação fundamental do fluido de van der Waals, na representação da energia livre molar de Helmholtz, se obtém integrando $p = -(\partial f / \partial v)_T$. Utilizando (8.3), obtemos

$$f = -RT \ln(v - b) - \frac{a}{v} - K, \quad (8.4)$$

em que K depende apenas da temperatura. Logo, a entropia $s = -(\partial f / \partial T)_v$ é dada por

$$s = R \ln(v - b) + K'. \quad (8.5)$$

Para determinar $K(T)$, admitimos que a capacidade térmica molar isocórica c_v do fluido de van der Waals seja constante e igual a c . Então $T(\partial s / \partial T)_v = c$, ou seja, $K'' = c/T$, de modo que

$$K' = c \ln T + c_1 \quad (8.6)$$

e

$$K = c(T \ln T - T) + c_1 T, \quad (8.7)$$

em que c_1 é uma constante. Para determinar a energia molar u , utilizamos a relação $u = f + Ts$, da qual obtemos

$$u = cT - \frac{a}{v}. \quad (8.8)$$

Construção de Maxwell

A altas temperaturas, as isotermas de van der Waals, no diagrama p-v, são monotônicas decrescentes e a energia livre, dada por (8.4), é função convexa. A baixas temperaturas, entretanto, as isotermas deixam de ser monotônicas e a energia livre, em conformidade, perde a convexidade. Portanto, nesse regime de temperaturas, devemos adotar como energia livre do fluido de van der Waals a envoltória convexa da função dada por (8.4), a qual se obtém por meio da construção de uma tangente dupla, como mostrado na figura 4.3a.

A envoltória convexa corresponde a executar uma construção de Maxwell nas isotermas de van der Waals, que consiste em traçar um segmento de reta paralelo ao eixo dos volumes, de tal forma que as áreas entre o segmento e a isoterma sejam iguais como mostrado na figura 4.3b. A equivalência entre a construção da tangente dupla e a construção de Maxwell é demonstrada como segue. Sejam A e B os dois pontos onde ocorrem as tangências do segmento com a curva f versus v . As coordenadas desses pontos são (v_L, f_G) e (v_G, f_G) . Notar que as derivadas $(\partial f / \partial v)$ nos pontos A e B são as mesmas o que significa que as pressões correspondentes a esses pontos são iguais. Essa pressão comum denotamos por p^* e, a partir do gráfico 4.3a, temos

$$f(v_L) - f(v_G) = p^*(v_G - v_L). \quad (8.9)$$

Por outro lado

$$f(v_L) - f(v_G) = - \int_{v_L}^{v_G} \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T dv = \int_{v_L}^{v_G} p(v) dv, \quad (8.10)$$

e portanto

$$\int_{v_L}^{v_G} p(v) dv = p^*(v_G - v_L), \quad (8.11)$$

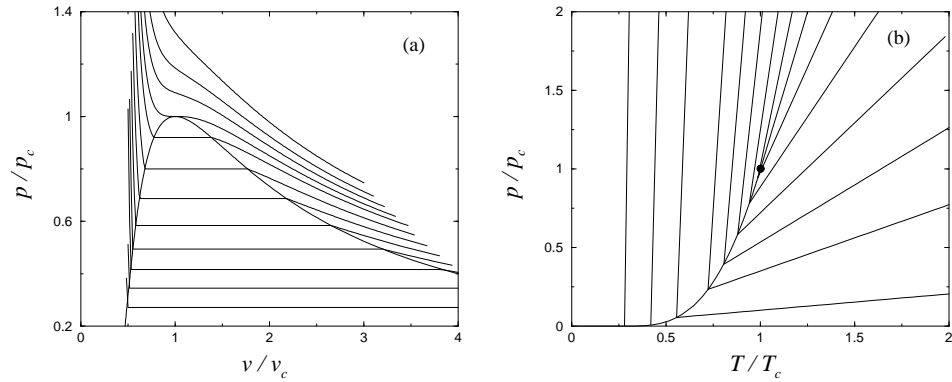


Figura 8.2: Fluido de van der Waals. (a) Isotermas no diagrama de Clapeyron. (b) Isocóricas no diagrama de fase. A linha grossa é a linha de coexistência de fases.

que é a expressão algébrica da construção de Maxwell. Para melhor entendimento, denote por C o ponto onde o segmento corta a curva no diagrama p - v . Então a expressão acima é equivalente a

$$p^*(v_C - v_L) - \int_{v_L}^{v_C} p(v)dv = \int_{v_C}^{v_G} p(v)dv - p^*(v_G - v_C). \quad (8.12)$$

O lado esquerdo e o lado direito dessa equação correspondem às duas áreas.

Para determinar a linha de coexistência, utilizamos a equação (8.11) ou (8.9) e a equação

$$p^* = p(v_L) = p(v_G). \quad (8.13)$$

Eliminando v_L e v_G dessas equações, encontramos $p^*(T)$ como função de T . Utilizando as expressões (8.3) e (8.4), para a pressão e energia livre, nas equação (8.9) e (8.13), obtemos equações cuja solução fornece, para cada isoterma, os valores de v_L , v_G e p^* , que são mostrados na figura 8.2.

Cabe aqui uma justificativa da construção de Maxwell, já que ela envolve uma integral ao longo de um caminho que passa necessariamente por estados instáveis, o que seria ilegítimo. A justificativa reside na construção da dupla tangente que, como vimos, é equivalente à construção de Maxwell mas não inclui estados instáveis. Entretanto, devemos lembrar que, para obter a energia livre a partir da equação de estado, fizemos uma integral que passou necessariamente pelos estados instáveis, o que também seria

ilegítimo. Os estados instáveis, por outro lado, podem ser evitados, como argumentaremos a seguir, se admitirmos o postulado de Griffiths segundo o qual a energia livre deve ser analítica dentro de uma região monofásica. Com esse postulado a construção de Maxwell fica plenamente justificada.

Suponha que utilizemos apenas a parte monotônica de $p(T, v)$ para determinar $f(T, v)$ por integração, evitando portanto os estados instáveis. Abaixo da temperatura crítica, devemos usar necessariamente dois ramos monotônicos de uma mesma isoterma. A energia livre obtida por integração ao longo de uma isoterma terá também dois ramos, ambos convexos. Esses dois ramos, ligados por uma tangente dupla, constituem com essa a energia livre, que é inteiramente convexa. Os dois ramos, entretanto, estão associados a distintas constantes de integração $K_1(T)$ e $K_2(T)$, que dependem de T . Para que $f(T, v)$ seja analítica dentro da região monofásica é necessário que $K_1(T)$ e $K_2(T)$ sejam analíticas em T dentro dessa mesma região. Como consequência, as continuações analíticas de $K_1(T)$ e $K_2(T)$, se existirem, devem ser as mesmas. Mas nesse caso o procedimento que acabamos de apresentar se torna equivalente à construção de Maxwell.

Resumindo, a colocação do segmento horizontal da isoterma numa posição distinta daquela determinada pela construção de Maxwell tornaria $f(T, v)$ não analítica na região monofásica.

Ponto crítico

Aumentando-se a temperatura ao longo da linha de coexistência, a diferença $\Delta v = v_G - v_L$ entre os volumes molares diminui e se anula numa determinada temperatura que denominamos temperatura crítica T_c . Nessa temperatura, $\Delta v = 0$ e as duas fases se tornam idênticas. O ponto correspondente (T_c, p_c) no diagrama de fase marca o término da linha de coexistência. Acima da temperatura crítica o fluido de van der Waals exibe uma única fase.

O ponto crítico pode ser determinado por

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0, \quad (8.14)$$

pois o ponto crítico é ao mesmo tempo um ponto estacionário e um ponto de inflexão, como se vê nas figuras 8.1 e 8.2. A partir da equação de van der Waals, temos

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}, \quad (8.15)$$

e

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4}, \quad (8.16)$$

da qual obtemos o volume molar crítico

$$v_c = 3b, \quad (8.17)$$

e a temperatura crítica

$$T_c = \frac{8a}{27bR}, \quad (8.18)$$

que substituído na equação de van der Waals nos dá a pressão crítica

$$p_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (8.19)$$

Eliminando a e b dessas três equações obtemos a seguinte relação

$$\frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8}. \quad (8.20)$$

O fator de compressibilidade Z de um fluido é definido por $Z = pv/RT$. Portanto, dessa equação concluímos que no ponto crítico $Z_c = 3/8$ para um fluido que satisfaz a equação de van der Waals. Na tabela 8.1 apresentamos os valores de Z_c obtidos a partir das propriedades críticas de diversas substâncias puras. Embora os valores experimentais para $Z_c = p_c v_c / RT_c$ não sejam iguais a $3/8 = 0.375$, eles estão próximos entre si, principalmente aqueles referentes aos gases nobres.

Expansão em torno do ponto de inflexão

Para temperaturas próximas à temperatura crítica, os volumes molares das fases líquida e gasosa, v_L e v_G , estão próximas entre si e do ponto de inflexão v_0 da isoterma de van der Waals. Portanto, se quisermos determinar v_L e v_G nesse regime de temperaturas, é lícito aproximar a isoterma de van der Waals e a energia livre por uma expansão em torno de $v = v_0$.

A expansão de $p(v)$ até termos de ordem cúbica dá

$$p = p_0 + A(v - v_0) + B(v - v_0)^3, \quad (8.21)$$

em que v_0 é dado por $p''(v_0) = 0$, $p_0 = p(v_0)$, $A = p'(v_0)$ e $B = p'''(v_0)/6$. A energia livre $f(v)$ correspondente é dada por

$$f = f_0 - p_0(v - v_0) - \frac{A}{2}(v - v_0)^2 - \frac{B}{4}(v - v_0)^4. \quad (8.22)$$

Notar que f_0 , v_0 , p_0 , A e B só dependem da temperatura. As expansões acima são válidas para pequenos valores de $|v - v_0|$. Para temperaturas próximas de T_c , as constantes podem ser obtidas explicitamente como função da temperatura. A expansão delas em torno de T_c nos dá

$$v_0 = v_c \left(1 + 2 \frac{T - T_c}{T_c}\right), \quad (8.23)$$

$$p_0 = p_c \left(1 + 4 \frac{T - T_c}{T_c}\right), \quad (8.24)$$

$$A = -6 \frac{p_c}{v_c} \frac{T - T_c}{T_c} \quad (8.25)$$

e

$$B = -\frac{3p_c}{2v_c^3}. \quad (8.26)$$

Para determinar a linha de coexistência $p^*(T)$ e os valores de v_L e v_G , utilizamos a equação que expressa a construção de Maxwell

$$f(v_L) - f(v_G) = p^*(v_G - v_L) \quad (8.27)$$

e as equações

$$p^* = p(v_L) = p(v_G). \quad (8.28)$$

A solução dessas equações nos diz que $p^* = p_0$, ou seja, que a linha de coexistência (e seu prolongamento) é dada por

$$p^* = p_c \left(1 + 4 \frac{T - T_c}{T_c}\right) \quad (8.29)$$

e que v_L e v_G são as raízes da equação

$$A(v - v_0) + B(v - v_0)^3 = 0, \quad (8.30)$$

distintas de v_0 . Resolvendo a equação, obtemos

$$v_G = v_0 + \sqrt{\frac{-A}{B}} \quad \text{e} \quad v_L = v_0 - \sqrt{\frac{-A}{B}}, \quad (8.31)$$

e portanto

$$v_G - v_L = 2\sqrt{\frac{-A}{B}}. \quad (8.32)$$

Se estivermos muito próximo da temperatura crítica T_c , então podemos usar as expansões (8.25) e (8.26) para A e B e escrever

$$\frac{v_G - v_L}{2} = 2v_c \sqrt{\frac{T_c - T}{T_c}}. \quad (8.33)$$

Notar que

$$\frac{v_G + v_L}{2} = v_0 = v_c \left(1 + 2\frac{T - T_c}{T_c}\right). \quad (8.34)$$

Equivalentemente podemos escrever

$$\frac{v_G - v_L}{2} = v_c \sqrt{\frac{p_c - p^*}{p_c}} \quad (8.35)$$

e

$$\frac{v_G + v_L}{2} = v_0 = v_c \left(1 + \frac{p^* - p_c}{2p_c}\right). \quad (8.36)$$

Compressibilidade

A temperaturas acima da temperatura crítica, as isotermas são estritamente monotônicas decrescentes de sorte que a compressibilidade isotérmica $\kappa_T = -(1/v)(\partial v/\partial p)$ é positiva. O maior valor de κ_T ao longo de uma isoterma ocorre no ponto de inflexão. Na temperatura crítica ela diverge pois a derivada $\partial p/\partial v$ se anula nesse ponto. De acordo com (8.21), a pressão varia com o volume molar, ao longo da isoterma crítica, e ao redor do ponto crítico, segundo a equação

$$p = p_c - \frac{3p_c}{2v_c^3}(v - v_c)^3. \quad (8.37)$$

Vamos determinar em seguida o comportamento de κ_T ao redor do ponto crítico, ao longo da linha de coexistência e de seu prolongamento, definida por (8.29), que coincide com os pontos de inflexão das isotermas. A partir de (8.21), obtemos

$$\frac{1}{\kappa_T} = -v \frac{\partial p}{\partial v} = -v[A + 3B(v - v_0)^2]. \quad (8.38)$$

Para temperaturas acima de T_c , o volume molar ao longo do prolongamento da linha de coexistência é dado por $v = v_0$, em que v_0 depende de T de acordo com (8.23), de modo que

$$\frac{1}{\kappa_T} = -v_c A = 6p_c \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right), \quad (8.39)$$

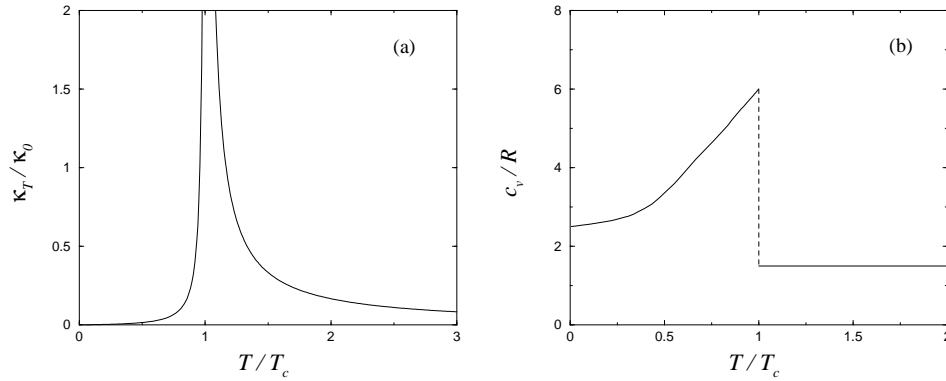


Figura 8.3: Fluido de van der Waals. (a) Compressibilidade isotérmica κ_T do fluido ao longo da isocórica crítica ($T > T_c$) e do líquido ao longo da linha de coexistência ($T < T_c$), em que $\kappa_0 = 1/p_c$. (b) Capacidade térmica molar isocórica c_v ao longo da isocórica crítica. O salto de c_v em $T = T_c$ é igual a $9R/2$.

ou seja,

$$\kappa_T = \frac{1}{6p_c} \left(\frac{T_c}{T - T_c} \right). \quad (8.40)$$

Se desejarmos determinar κ_T ao longo da isocórica crítica, substituímos $v = v_c$ em (8.38). Entretanto, a segunda parcela da soma entre colchetes é de ordem superior à primeira parcela e pode ser desprezado. Portanto, o resultado (8.40) é também válido para a isocórica crítica nas proximidades do ponto crítico.

Para temperaturas abaixo de T_c , ao longo da linha de coexistência, devemos especificar se a compressibilidade está sendo determinada para o líquido ($v = v_L$) ou para o vapor ($v = v_G$). Entretanto, em ambos os casos, de acordo com (8.31), temos

$$(v - v_0)^2 = \frac{-A}{B} = 4 \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right) v_c^2, \quad (8.41)$$

de modo que

$$\frac{1}{\kappa_T} = 2v_c A = 12p_c \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right), \quad (8.42)$$

ou seja,

$$\kappa_T = \frac{1}{12p_c} \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right), \quad (8.43)$$

para ambas as fases. Os resultados (8.40) e (8.43) mostram que a compressibilidade isotérmica diverge no ponto crítico de acordo com

$$\kappa_T = A_{\pm}|T_c - T|^{-1}, \quad (8.44)$$

em que os coeficientes A_+ e A_- , relativos aos comportamentos da compressibilidade acima e abaixo da temperatura crítica, diferem por um fator 2, isto é, $A_+/A_- = 2$.

Capacidade térmica molar

Vamos determinar a capacidade térmica molar isocórica ao longo da isocórica crítica nas proximidades do ponto crítico. Acima da temperatura crítica, há apenas uma única fase cuja energia interna é dada por (8.8). Como $c_v = (\partial u / \partial T)_v$, então

$$c_v = c \quad \text{para} \quad T > T_c. \quad (8.45)$$

Abaixo da temperatura crítica, as duas fases coexistem e ao longo da isocórica crítica a energia interna é dada por

$$u = x\left(cT - \frac{a}{v_L}\right) + (1-x)\left(cT - \frac{a}{v_G}\right), \quad (8.46)$$

em que x é a fração molar do líquido dada por

$$x = \frac{v_G - v_c}{v_G - v_L}. \quad (8.47)$$

Derivando a expressão para u com respeito a T , obtemos

$$c_v = c + \frac{9}{2}R + c^*(T - T_c) \quad \text{para} \quad T < T_c, \quad (8.48)$$

em que c^* é uma constante positiva. Portanto, a capacidade térmica molar c_v do fluido de van der Waals apresenta, ao longo da isocórica crítica, um salto, em $T = T_c$, igual $9R/2$.

8.3 Comportamento crítico

Expoentes críticos

Ao redor do ponto crítico, certas grandezas termodinâmicas possuem comportamento singular. A compressibilidade e a capacidade térmica molar,

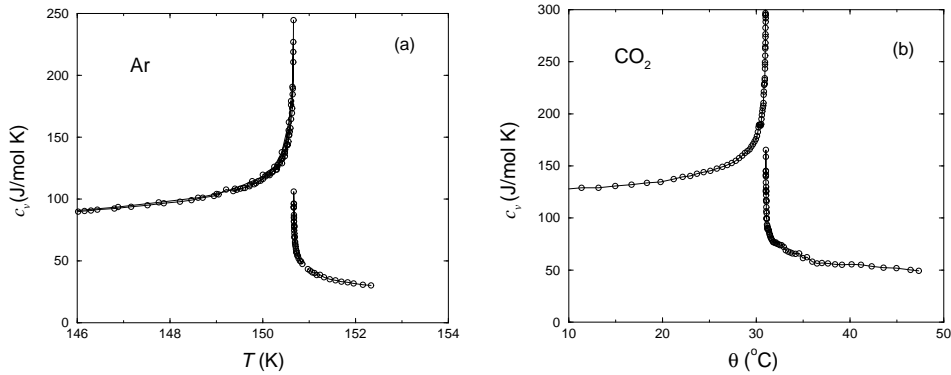


Figura 8.4: Capacidade térmica molar c_v ao longo da isocórica crítica como função da temperatura, (a) para o argônio, com dados obtidos por Voronel et al. (1973), e (b) para o dióxido de carbono, com dados obtidos por Beck et al. (2002).

por exemplo, crescem sem limites e divergem no ponto crítico. A figura 8.4 mostra a divergência da capacidade térmica molar do argônio e do dióxido de carbono no ponto crítico. Verifica-se que as singularidades são bem representadas por leis de potência quando as grandezas são dispostas como funções dos desvios $(T - T_c)$ e $(p - p_c)$ da temperatura e da pressão de seus valores no ponto crítico. Tendo em vista que o ponto crítico assinala o término da linha de coexistência, é natural examinar inicialmente a maneira como as densidades do líquido e do vapor se aproximam uma da outra, tornando-se idênticas no ponto crítico. Supomos que a diferença entre elas se anule no ponto crítico de acordo com a lei de potência

$$\rho_L - \rho_G \sim (T_c - T)^\beta \quad \text{ou} \quad v_G - v_L \sim (T_c - T)^\beta. \quad (8.49)$$

Outra grandeza importante na caracterização da criticalidade em fluidos é a compressibilidade isotérmica, a qual diverge no ponto crítico. Admitimos, que ao longo da isocórica crítica ($v = v_c$ ou $\rho = \rho_c$) e para $T > T_c$, ela se comporte de acordo com

$$\kappa_T \sim |T - T_c|^{-\gamma}. \quad (8.50)$$

Abaixo da temperatura crítica, $T < T_c$, observamos a compressibilidade ao longo da linha de coexistência. Nesse caso, ela pode ser determinada tanto

para a fase líquida ou para o vapor. Entretanto, admitimos que ambas têm o mesmo comportamento nas proximidades do ponto crítico e que esse seja dado por (8.50).

É interessante também determinar a maneira como a densidade e a pressão se aproximam de seus valores críticos. Admitimos que ao longo da isoterma crítica ($T = T_c$) elas tenham o seguinte comportamento

$$|p - p_c| \sim |\rho - \rho_c|^\delta \quad \text{ou} \quad |p - p_c| \sim |v - v_c|^\delta. \quad (8.51)$$

Consideramos finalmente a capacidade térmica molar isocórica c_v . Supomos que essa grandeza se comporte ao longo da isocórica crítica de acordo

$$c_v \sim |T - T_c|^{-\alpha}, \quad (8.52)$$

tanto acima quanto abaixo da temperatura crítica. Em geral espera-se uma divergência fraca para a capacidade térmica molar isocórica. É possível que essa divergência seja do tipo logarítmico

$$c_v \sim \ln |T - T_c|. \quad (8.53)$$

A notação $a(x) \sim b(x)$ utilizada para caracterizar o comportamento crítico, em que ambos a e b divergem ou ambos se anulam quando $x \rightarrow 0$, significa que a razão a/b tende para uma constante finita ou, equivalentemente, que $\ln a / \ln b \rightarrow 1$ quando $x \rightarrow 0$.

Se o comportamento crítico corresponder de fato a uma lei de potência, o expoente crítico estará definido pela própria lei de potência. É conveniente, entretanto, definir expoente crítico de maneira mais geral para contemplar outros comportamentos que não sejam leis de potência estritas. Assim, definimos o expoente crítico θ , associado a uma grandeza $a(x)$, por

$$\theta = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\ln a(x)}{\ln x}, \quad (8.54)$$

ou equivalentemente por $a \sim x^\theta$. Com essa definição vemos que uma divergência logarítmica está associada ao expoente zero.

Os expoentes β , γ , δ e α contidos nas leis de potência (8.49), (8.50), (8.51) e (8.52), denominados expoentes críticos, caracterizam de forma concisa o comportamento crítico. A tabela 8.2 apresenta valores experimentais dos expoentes para o ponto crítico relativo à transição líquido-vapor

Tabela 8.2: Expoentes críticos α , β , γ e δ relativos ao ponto crítico líquido-vapor de diversas substâncias puras.

substância		α	β	γ	δ
hélio-3	${}^3\text{He}$	0,11	0,36	1,19	4,1
hélio-4	${}^4\text{He}$	0,13	0,36	1,18	
Neônio	Ne		0,33	1,25	
argônio	Ar	0,13	0,34	1,21	
criptônio	Kr		0,36	1,18	
xenônio	Xe	0,11	0,33	1,23	
hidrogênio	H_2		0,33	1,19	
oxigênio	O_2	0,12	0,35	1,25	
nitrogênio	N_2		0,33	1,23	
dióx. carb.	CO_2	0,11	0,32	1,24	
hexafl. enx.	SF_6	0,11	0,32	1,28	
etileno	C_2H_4		0,33	1,18	4,4
etano	C_2H_6	0,12	0,34		

de diversas substâncias puras. Os resultados mostram que há grande concordância entre os valores para cada expoente, indicando o caráter universal do comportamento crítico. Os resultados (8.33), (8.44) e (8.37), obtidos a partir da equação de van der Waals, nos fornecem $\beta = 1/2$, $\gamma = 1$ e $\delta = 3$, distintos dos valores experimentais, o que significa que a equação de van der Waals não descreve de forma adequada o comportamento de fluidos nas proximidades do ponto crítico. Entretanto, a teoria de van der Waals revela que os expoentes críticos são independentes dos parâmetros a e b e nesse sentido são universais.

Como exemplo da determinação do expoente β a partir de medidas experimentais feitas no dióxido de carbono (CO_2), mostramos na figura 8.5a o gráfico de ρ_L e ρ_G versus temperatura. Para estimar o expoente β e a temperatura crítica a partir dos dados da figura 8.5a, graficamos o $\ln[(\rho_L - \rho_G)/\rho_c]$ versus o $\ln[|T_c - T|/T_c]$. O valor usado para a temperatura crítica é o que melhor ajusta os dados a uma reta: $T_c = 31,06$. De acordo com (8.49) a inclinação dessa reta se identifica com o expoente β . Do ajuste obtém-se $\beta = 0,35$. A partir desses valores obtém-se também a pressão crítica $p_c = 72,85$ atm.

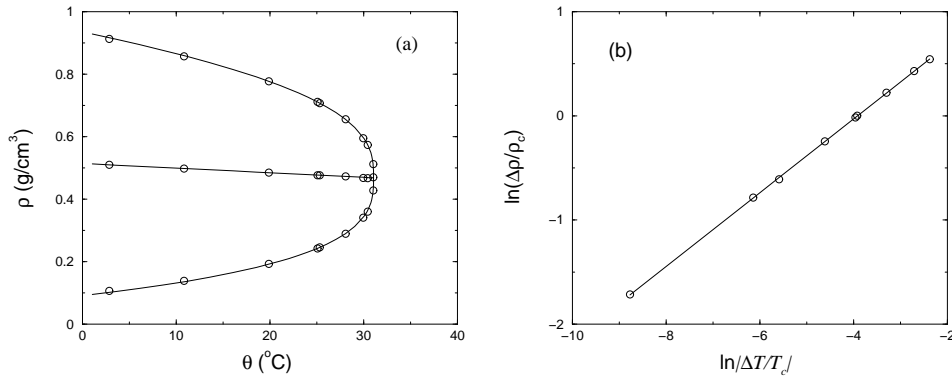


Figura 8.5: Dados experimentais para o dióxido de carbono líquido em coexistência com seu vapor, obtidos por Michels et al. (1937). Em (a) mostramos a densidade do líquido ρ_L (ramo superior), a densidade do vapor ρ_G (ramo inferior) e a média $(\rho_L + \rho_G)/2$ versus temperatura. Em (b) mostramos o gráfico log-log de $\Delta\rho/\rho_c$ versus $\Delta T/T_c$, em que $\Delta\rho = \rho_L - \rho_G$ e $\Delta T = T - T_c$. A inclinação da reta ajustada sobre os dados fornece o resultado $\beta = 0,35$.

A densidade crítica se obtém de forma aproximada utilizando a regra de Cailletet-Mathias. De acordo com essa regra, ao redor do ponto crítico, a média aritmética $(\rho_L + \rho_G)/2$, é linear com a temperatura crítica, como se vê na figura 8.5a. O valor obtido dessa forma nos dá $\rho_c = 0.467 \text{ g/cm}^3$. Entretanto, veremos mais adiante que essa regra deixa de ser válida muito próximo do ponto crítico.

Outras grandezas termodinâmicas podem ser analisadas quanto ao comportamento ao redor do ponto crítico. Utilizando a seguinte identidade termodinâmica

$$c_p = c_v + Tv \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2 \kappa_T \quad (8.55)$$

e levando em conta que $(\partial p/\partial T)_v$ é limitado e não nulo, concluímos que capacidade térmica molar isobárica c_p diverge como κ_T , pois a divergência de c_v é fraca quando comparada com a divergência de κ_T . A partir desse resultado e usando a identidade

$$\kappa_s = \frac{c_v}{c_p} \kappa_T, \quad (8.56)$$

concluímos que a compressibilidade adiabática κ_s diverge como c_v . Por-

tanto, ao longo da isocórica crítica, o comportamento crítico de c_p está relacionado ao expoente γ e o de κ_s está relacionado ao expoente α .

Se lembrarmos que a velocidade do som em fluidos está diretamente relacionada com a compressibilidade adiabática por meio de

$$v_{\text{som}} = \frac{1}{\sqrt{\rho\kappa_s}}, \quad (8.57)$$

então medidas da velocidade do som ao longo da isocórica crítica, nas proximidades do ponto crítico, fornecem um método experimental para a determinação do expoente α .

Parte singular

As propriedades termodinâmicas de uma substância pura, incluindo o comportamento singular ao redor do ponto crítico, estão contidas na relação fundamental. Nesse sentido é desejável estabelecer uma forma para o potencial termodinâmico, válida ao redor do ponto crítico, a partir da qual as leis de potência introduzidas acima possam ser deduzidas. O potencial termodinâmico mais adequado para nossa análise é aquele cujas variáveis independentes sejam apenas campos termodinâmicos. Escolhemos portanto a energia livre de Gibbs molar $g(T, p)$ que é função natural de T e p .

Para analisar o comportamento crítico, é conveniente separar a energia livre de Gibbs molar $g(T, p)$ em uma parte regular $g_r(T, p)$ e uma parte singular $g_s(T, p)$ que contenha as anomalias relativas ao ponto crítico bem como as descontinuidades ao longo da linha de coexistência. Dessa forma, escrevemos

$$g(T, p) = g_r(T, p) + g_s(T, p). \quad (8.58)$$

De acordo com essa separação, qualquer grandeza termodinâmica terá também uma parte regular e uma parte singular. A parte singular das grandezas que são finitas no ponto crítico deve ser escolhida de modo que se anule nesse ponto, o que sempre pode ser feito pela adição de termos apropriados em $g_r(T, p)$. Dessa forma, garantimos que a parte singular de qualquer propriedade não divergente se anule no ponto crítico.

A parte regular da energia livre de Gibbs admite uma expansão em torno do ponto crítico (T_c, p_c) que, até termos lineares em $(T - T_c)$ e $(p - p_c)$, é dada por

$$g_r(T, p) = g_c + v_c(p - p_c) - s_c(T - T_c), \quad (8.59)$$

em que $g_c = g(T_c, p_c)$, v_c e s_c são o volume e a entropia molares no ponto crítico.

Para explorar de forma sistemática as consequências de uma direção privilegiada no diagrama de fase, determinada pela linha de transição, é conveniente fazer uma mudança de variáveis. Nas proximidades do ponto crítico, a linha de coexistência é representada pela semi-reta definida por (8.1). Os eixos correspondentes às novas variáveis possuem origem no ponto crítico e um deles coincide com a linha de coexistência (8.1). Adotamos a seguinte transformação

$$\varepsilon = (T - T_c) + B(p - p_c) \quad (8.60)$$

e

$$\zeta = -A(T - T_c) + (p - p_c), \quad (8.61)$$

em que B é uma constante a ser definida mais adiante. Lembramos que A é uma constante estritamente positiva. A linha de coexistência (8.1) nas novas variáveis é dada por $\zeta = 0$ e $\varepsilon < 0$.

Nesse novo sistema de referência escrevemos a parte singular da energia livre de Gibbs como

$$g_s(T, p) = \mathcal{G}(\varepsilon, \zeta), \quad (8.62)$$

de modo que

$$v = \frac{\partial g}{\partial p} = v_r + B\mathcal{G}_1(\varepsilon, \zeta) + \mathcal{G}_2(\varepsilon, \zeta) \quad (8.63)$$

e

$$s = -\frac{\partial g}{\partial T} = s_r - \mathcal{G}_1(\varepsilon, \zeta) + A\mathcal{G}_2(\varepsilon, \zeta) \quad (8.64)$$

em que $\mathcal{G}_1 = \partial\mathcal{G}/\partial\varepsilon$ e $\mathcal{G}_2 = \partial\mathcal{G}/\partial\zeta$ e $v_r = \partial g_r/\partial p$ e $s_r = \partial g_r/\partial T$ são as partes regulares do volume e da entropia.

Derivando as expressões (8.63) e (8.64) com respeito à pressão e à temperatura, respectivamente, obtemos

$$v_{\kappa T} = -\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -B^2\mathcal{G}_{11}(\varepsilon, \zeta) - 2B\mathcal{G}_{12}(\varepsilon, \zeta) - \mathcal{G}_{22}(\varepsilon, \zeta), \quad (8.65)$$

e

$$\frac{1}{T}c_p = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\mathcal{G}_{11}(\varepsilon, \zeta) + 2A\mathcal{G}_{12}(\varepsilon, \zeta) - A^2\mathcal{G}_{22}(\varepsilon, \zeta), \quad (8.66)$$

em que $\mathcal{G}_{11} = \partial^2 \mathcal{G} / \partial \zeta^2$, $\mathcal{G}_{12} = \partial^2 \mathcal{G} / \partial \varepsilon \partial \zeta$ e $\mathcal{G}_{22} = \partial^2 \mathcal{G} / \partial \varepsilon^2$. Nas proximidades do ponto crítico utilizamos a relação $c_v = c_p - T v A^2 \kappa_T$, que se obtém da identidade (8.55), para escrever

$$\frac{1}{T} c_v = (AB + 1) \{ (AB - 1) \mathcal{G}_{11}(\varepsilon, \zeta) + 2A \mathcal{G}_{12}(\varepsilon, \zeta) \}. \quad (8.67)$$

Nas três expressões acima omitimos a parte regular tendo em vista que essas grandezas divergem no ponto crítico e portanto são dominadas pela parte singular.

Até aqui a constante B contida na transformação de variáveis (8.60) e (8.61) não foi especificada. Em seguida, escolhemos essa constante de modo que a parte singular da energia livre de Gibbs seja simétrica em relação à linha de transição, isto é, de modo que $\mathcal{G}(\varepsilon, \zeta)$ seja função par em relação à variável ζ ,

$$\mathcal{G}(\varepsilon, \zeta) = \mathcal{G}(\varepsilon, -\zeta). \quad (8.68)$$

Além dessa simetria, a função $\mathcal{G}(\varepsilon, \zeta)$ possui as propriedades usuais dos potenciais termodinâmicos; é contínua e côncava. A derivada $\mathcal{G}_1(\varepsilon, \zeta)$ é função par em ζ e contínua. A derivada $\mathcal{G}_2(\varepsilon, \zeta)$ é função ímpar e contínua, exceto sobre a linha de coexistência onde possui uma descontinuidade. Essas propriedades estão mostradas na figura 8.6.

Ao longo da linha de coexistência, o volume molar do vapor v_G e o volume molar do líquido v_L são obtidos tomando os limites $\zeta \rightarrow 0^-$ e $\zeta \rightarrow 0^+$, respectivamente, na expressão (8.63):

$$v_G = v_r + B \mathcal{G}_1(\varepsilon, 0) + \mathcal{G}_2(\varepsilon, 0^-) \quad (8.69)$$

e

$$v_L = v_r + B \mathcal{G}_1(\varepsilon, 0) + \mathcal{G}_2(\varepsilon, 0^+). \quad (8.70)$$

A diferença entre os volumes molares do líquido e do vapor está, portanto, relacionada com a descontinuidade de $\mathcal{G}_2(\varepsilon, \zeta)$ por

$$v_G - v_L = \mathcal{G}_2(\varepsilon, 0^-) - \mathcal{G}_2(\varepsilon, 0^+). \quad (8.71)$$

A média dos volumes molares do vapor e do líquido vale

$$\frac{1}{2}(v_G + v_L) = v_r + B \mathcal{G}_1(\varepsilon, 0). \quad (8.72)$$

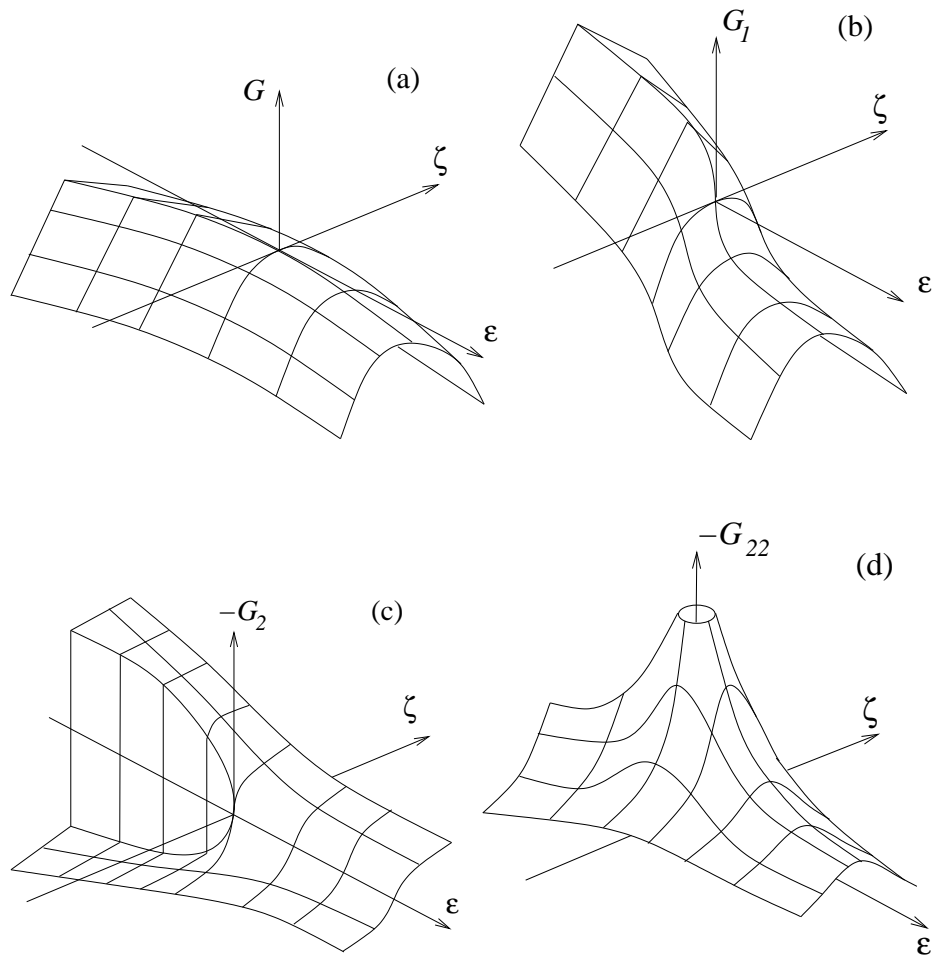


Figura 8.6: Parte singular da energia livre de Gibbs \mathcal{G} ao redor do ponto crítico e suas derivadas \mathcal{G}_1 , \mathcal{G}_2 e \mathcal{G}_{22} como funções de ϵ e ζ .

Ao longo de $\varepsilon = 0$,

$$v = v_r + B\mathcal{G}_1(0, \zeta) + \mathcal{G}_2(0, \zeta) \quad (8.73)$$

A partir da igualdade (8.65), obtemos o comportamento da compressibilidade isotérmica ao longo da linha de coexistência e seu prolongamento

$$v\kappa_T = -B^2\mathcal{G}_{11}(\varepsilon, 0) - \mathcal{G}_{22}(\varepsilon, 0). \quad (8.74)$$

Analogamente, a partir da igualdade (8.67), obtemos a capacidade térmica molar isocórica ao longo da linha de coexistência e seu prolongamento

$$\frac{1}{T}c_v = (A^2B^2 - 1)\mathcal{G}_{11}(\varepsilon, 0), \quad (8.75)$$

em que levamos em conta que $\mathcal{G}_{12}(\varepsilon, 0) = 0$.

Teoria de escala de Widom

A teoria de escala de Widom diz respeito ao comportamento das grandezas termodinâmicas nas proximidades do ponto crítico. De acordo com ela, o valor de uma grandeza termodinâmica num certo ponto do diagrama de fase pode ser obtido a partir de outro apenas por uma mudança de escala. As mudanças de escala devem ter o ponto crítico como ponto de referência. Se considerarmos a seguinte transformação de escala

$$(\varepsilon, \zeta) \rightarrow (\lambda\varepsilon, \lambda'\zeta), \quad (8.76)$$

que liga dois pontos no diagrama de fase, então as partes singulares da energia livre de Gibbs correspondentes a esses dois pontos estão ligadas por uma transformação de escala, ou seja,

$$\mathcal{G}(\lambda\varepsilon, \lambda'\zeta) = \lambda''\mathcal{G}(\varepsilon, \zeta). \quad (8.77)$$

Os parâmetros λ , λ' e λ'' são fatores de ampliação ligados a ε , ζ e \mathcal{G} , respectivamente. Sem perda de generalidade podemos escrever $\lambda' = \lambda^b$ e $\lambda'' = \lambda^a$, de modo que

$$\mathcal{G}(\varepsilon, \zeta) = \lambda^{-a}\mathcal{G}(\lambda\varepsilon, \lambda^b\zeta), \quad (8.78)$$

que é válida para quaisquer valores positivos de λ e que expressa a homogeneidade de $\mathcal{G}(\varepsilon, \zeta)$ relativamente às variáveis ε e ζ . Os expoentes a

e b estão ligados aos expoentes críticos introduzidos anteriormente, como veremos adiante.

A propriedade de homogeneidade de $\mathcal{G}(\varepsilon, \zeta)$ implica que suas derivadas também são funções homogêneas. De fato, derivando (8.78) com respeito a ε e ζ , obtemos

$$\mathcal{G}_1(\varepsilon, \zeta) = \lambda^{-a+1} \mathcal{G}_1(\lambda\varepsilon, \lambda^b\zeta) \quad (8.79)$$

e

$$\mathcal{G}_2(\varepsilon, \zeta) = \lambda^{-a+b} \mathcal{G}_2(\lambda\varepsilon, \lambda^b\zeta). \quad (8.80)$$

Derivando essas expressões com respeito a ε e ζ , respectivamente, obtemos ainda

$$\mathcal{G}_{11}(\varepsilon, \zeta) = \lambda^{-a+2} \mathcal{G}_{11}(\lambda\varepsilon, \lambda^b\zeta), \quad (8.81)$$

e

$$\mathcal{G}_{22}(\varepsilon, \zeta) = \lambda^{-a+2b} \mathcal{G}_{22}(\lambda\varepsilon, \lambda^b\zeta). \quad (8.82)$$

Em seguida vamos determinar o comportamento dessas grandezas ao longo da linha de coexistência e seu prolongamento. Para $\varepsilon < 0$ e $\zeta = 0$, e escolhendo $\lambda = |\varepsilon|^{-1}$, obtemos

$$\mathcal{G}_1(\varepsilon, 0) = |\varepsilon|^{a-1} \mathcal{G}_1(-1, 0), \quad (8.83)$$

$$\mathcal{G}_2(\varepsilon, 0^\pm) = |\varepsilon|^{a-b} \mathcal{G}_2(-1, 0^\pm), \quad (8.84)$$

$$\mathcal{G}_{11}(\varepsilon, 0) = |\varepsilon|^{a-2} \mathcal{G}_{11}(-1, 0), \quad (8.85)$$

$$\mathcal{G}_{22}(\varepsilon, 0) = |\varepsilon|^{a-2b} \mathcal{G}_{22}(-1, 0). \quad (8.86)$$

Para $\varepsilon > 0$ e $\zeta = 0$, e escolhendo $\lambda = \varepsilon^{-1}$, obtemos

$$\mathcal{G}_{11}(\varepsilon, 0) = \varepsilon^{a-2} \mathcal{G}_{11}(1, 0), \quad (8.87)$$

$$\mathcal{G}_{22}(\varepsilon, 0) = \varepsilon^{a-2b} \mathcal{G}_{22}(1, 0). \quad (8.88)$$

Substituindo esses resultados nas expressões (8.71), (8.74) e (8.75), alcançamos os resultados

$$v_G - v_L \sim |\varepsilon|^{a-b}, \quad (8.89)$$

$$\kappa_T \sim |\varepsilon|^{a-2b}, \quad (8.90)$$

$$c_v \sim |\varepsilon|^{a-2}. \quad (8.91)$$

Vemos portanto que a teoria de escala de Widom prevê leis de potência para o comportamento crítico dessas grandezas. O resultado para a compressibilidade foi obtido considerando que a segunda parcela de (8.74) domina sobre a primeira. Comparando essas expressões com as equações (8.49), (8.50) e (8.52), encontramos as relações entre os expoentes críticos e os índices a e b :

$$\alpha = -a + 2, \quad (8.92)$$

$$\beta = a - b, \quad (8.93)$$

$$\gamma = -a + 2b. \quad (8.94)$$

Ao fazer a comparação, levamos em conta que ao longo de $\zeta = 0$ a variável ε é proporcional a $T - T_c$.

Para $\varepsilon = 0$ e $\zeta > 0$, e escolhendo $\lambda = \zeta^{-1/b}$, obtemos

$$\mathcal{G}_2(0, \zeta) = \zeta^{(a-b)/b} \mathcal{G}_2(0, 1). \quad (8.95)$$

Substituindo em (8.73), alcançamos o resultado

$$v - v_c \sim \zeta^{(a-b)/b}, \quad (8.96)$$

em que levamos em conta apenas o termo dominante em (8.73) e aproximamos v_r por v_c . Comparando com a expressão (8.51), e levando em conta que ao longo de $\varepsilon = 0$, ζ é proporcional a $p - p_c$, obtemos a seguinte relação entre o expoente δ e os índices a e b

$$\frac{1}{\delta} = \frac{a - b}{b}. \quad (8.97)$$

Notamos, entretanto, que o expoente δ é definido pelo comportamento de $v - v_c$ (ou de $\rho - \rho_c$) versus $p - p_c$ ao longo da isoterma crítica e não ao longo de $\varepsilon = 0$. Por outro lado, é possível argumentar que o comportamento crítico será o mesmo para ambas as trajetórias. Na verdade, será o mesmo ao longo de qualquer reta que passe pelo ponto crítico, que não seja coincidente com a linha de transição.

Os quatro expoentes críticos α , β , γ , e δ não são todos independentes. Podemos escolher apenas dois como independentes. Eliminando a e b obtemos várias relações entre eles, que incluem a relação de Rushbrooke

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad (8.98)$$

a relação de Griffiths

$$\alpha + \beta(\delta + 1) = 2 \quad (8.99)$$

e a relação de Widom

$$\gamma = \beta(\delta - 1). \quad (8.100)$$

Os valores experimentais mostrados na tabela 8.2 estão de acordo com essas relações, dentro dos erros experimentais. É interessante notar que os valores dos expoentes obtidos a partir da equação de van der Waals, $\alpha = 0$, $\beta = 1/2$, $\gamma = 1$ e $\delta = 3$ também satisfazem essas relações. O salto na capacidade térmica molar isocórica c_v , previsto pela teoria de van der Waals, deve ser entendido como correspondente a $\alpha = 0$.

Substituindo o resultado (8.83) em (8.72), obtemos ainda

$$\frac{1}{2}(v_G + v_L) - v_r \sim |\varepsilon|^{1-\alpha} \quad (8.101)$$

em que usamos a relação $a = 2 - \alpha$. Esse resultado pode ser utilizado para determinar o expoente crítico α a partir das medidas de v_G e v_L . Como a parte regular v_r é linear com a temperatura, vemos que a última parcela é a correção à regra de Cailletet-Mathias.

Exercícios

1. Determine a temperatura T_c , a pressão p_c e o volume molar v_c críticos correspondentes equações de estado de Dieterici e de Berthelot. Ache também o fator de compressibilidade crítico $Z_c = p_c v_c / RT_c$.
2. Mostrar que o comportamento crítico do calor latente está relacionado ao expoente crítico β .
3. Mostrar que a derivada de $g(T, p)$ ao longo da linha de coexistência é bem definido, isto é, possui o mesmo valor caso nos aproximemos dela pelo lado do líquido ou do vapor. Determine o valor dela no ponto crítico. A derivada ao longo de uma linha perpendicular à linha de coexistência a derivada possui um salto. Determine esse salto.
4. Determine o expoente crítico relacionado com as seguintes funções

$$\ln |x|, \quad x^{1/2} \ln |x|, \quad ax + bx^{1/2}, \quad ax^{-1} + bx^{-1/2}.$$

5. Mostrar que a equação de estado de Dieterici e de Berthelot fornecem os mesmos expoentes críticos que a equação de van der Waals.

6. Mostrar que o coeficiente de expansão térmica diverge no ponto crítico com o mesmo expoente γ relacionado a κ_T .
7. Demonstrar a relação (8.55).

Referências

1. A. Michels, B. Blaisse and C. Michels, Proc. Roy. Soc. A **160**, 358 (1937).
2. A. V. Voronel, V. G. Gorbunova, V. A. Smirnov, N. G. Shmakov, and V. V. Shchekochikhina, Sov. Phys. JETP **36** 505, (1973).
3. L. Beck, G. Ernst e J. Gürtner, J. Chem. Thermodynamics **34**, 277 (2002).
4. R. B. Griffiths, Phys. Rev. **158**, 176 (1967).
5. Tabela 8.2. R. D. Goodwin and L. A. Weber, J. Res. NBS A **73**, 1 (1969). M. Barmatz, Phys. Rev. Lett. **24**, 651 (1970). H. D. Bale, B. C. Dobbs, J. S. Lin, and P. W. Schmidt, Phys. Rev. Lett. **25**, 1556 (1970). L. A. Weber, Phys. Rev. A **2**, 2379 (1970). G. R. Brown and H. Meyer, Phys. Rev. A **6**, 364 (1972). A. Tominaga and Y. Narahara, Phys. Lett. A **41**, 353 (1972). C. E. Chase and G. O. Zimmerman, J. Low Temp. Phys. **11**, 551 (1973). H. A. Kierstead, Phys. Rev. A **7**, 242 (1973). A. V. Voronel, V. G. Gorbunova, V. A. Smirnov, N. G. Shmakov, and V. V. Shchekochikhina, Sov. Phys. JETP **36** 505, (1973). J. M. H. Levelt-Sengers, Physica **73**, 73 (1974). M. Barmatz, P. C. Hohenberg, and A. Kornblit, Phys. Rev. B **12**, 1947 (1975). R. Hocken and M. R. Moldover, Phys. Rev. Lett. **37**, 29 (1976). A. V. Voronel, in C. Domb and M. S. Green (eds.), *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Academic Press, New York, (1976), vol. 5b, p.343. D. R. Douslin and R. H. Harrison, J. Chem. Thermodynamics **8**, 301 (1976). D. Balzarini and M. Burton, Can. J. Phys. **57**, 1516 (1979). M. W. Pestak and M. H. W. Chan, Phys. Rev. B **30**, 274 (1984). J. R. de Bruyn and D. A. Balzarini, Phys. Rev. A **36**, 5677 (1987). J. R. de Bruyn and D. A. Balzarini, Phys. Rev. B **39**, 9243 (1989). L. Beck, G. Ernst and J. Gürtner, J. Chem. Thermodynamics **34**, 277 (2002).