

FIG. 6-5. Proyecciones de la superficie $p-v-T$ sobre los planos $p-T$ y $p-v$.

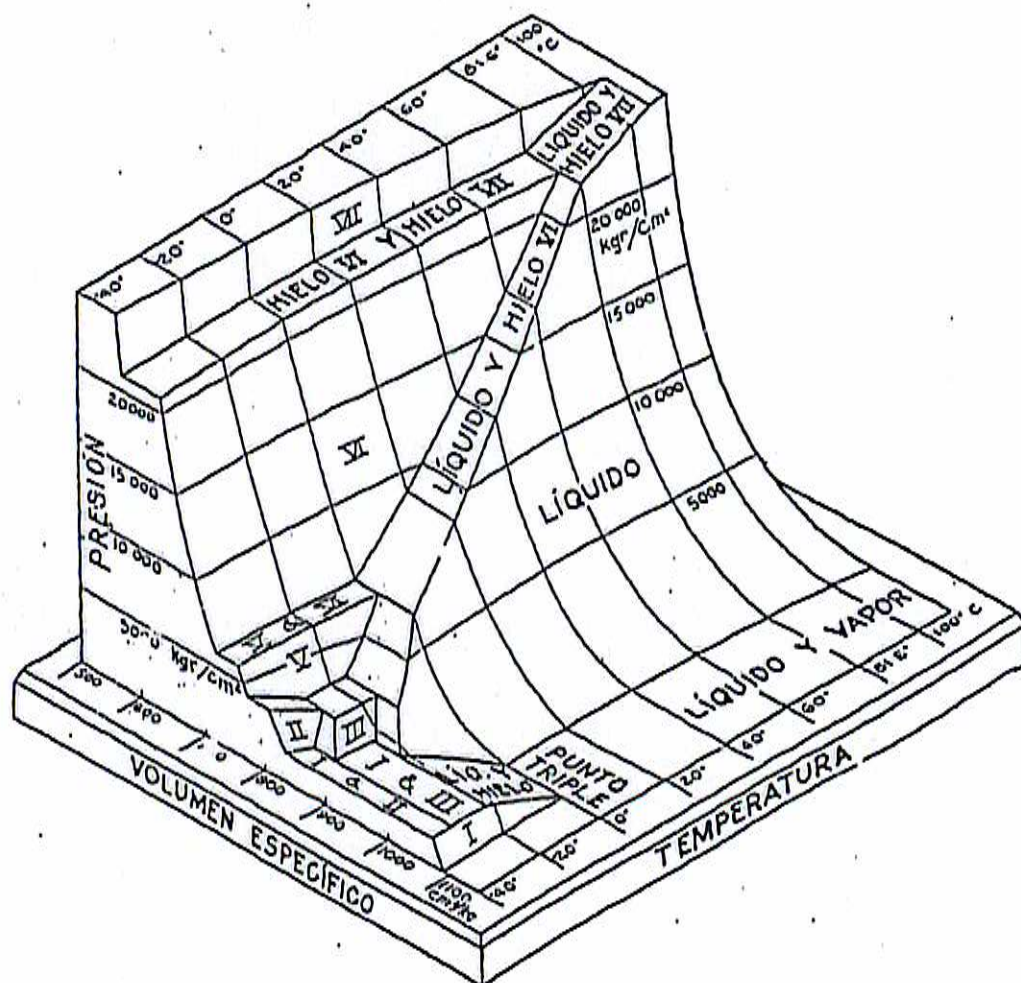


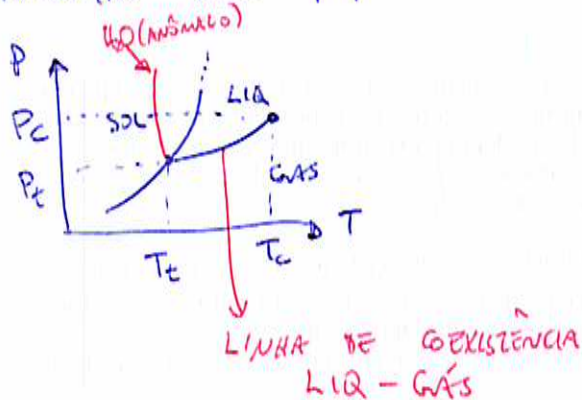
FIG. 6-6. Superficie $p-v-T$ en la que se muestran varias formas de hielo.

TRANSIÇÃO LIQ - GÁS

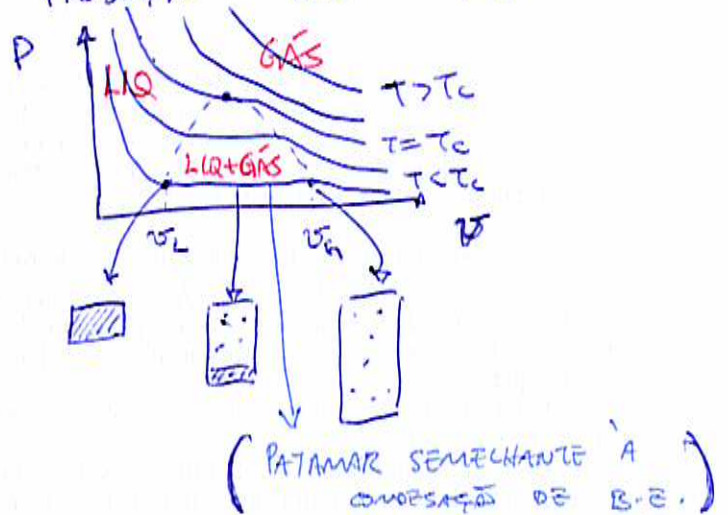
①

- VIDE DIAGRAMA DE FASES 3D (PVT)

PROJEÇÃO EM PT



PROJEÇÃO EM PV



LINHA DE COEXISTÊNCIA

- INFLUÊNCIA COMPRESSÍVEL
 - HÁ UMA DIFERENÇA
- ESSA DIFERENÇA

$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \rightarrow \infty$ (SEMELHANTE À CONDUTIVIDADE DE B.E.)

ENTRE O LIQ. E O GÁS $v_L \neq v_G \Rightarrow p_G \neq p_L$

NO PONTO CRÍTICO p_c, T_c

$v_G = v_L \rightarrow p_G = p_L$

- FRACÇÃO DO VOLUME DE LÍQUIDA

$$\psi = \frac{v_G - v}{v_G - v_L}$$

$v \equiv \frac{V}{N} \equiv \text{VOL. DA SUBSTÂNCIA NA LINHA DE COEXIST.}$

- PARA TRANSFORMAR A SUBSTÂNCIA DE LIQ ($p = p_L$) \rightarrow GÁS ($p = p_G$) HÁ UMA ENERGIA ASSOCIADA \rightarrow CALOR LATENTE $L = T(S_G - S_L)$
- NO PT. CRÍTICO $L = 0$

- NOTE QUE PODE-SE IR DA FASE LIQ + GÁS SEM PASSAR POR UMA TRANSIÇÃO POR A LINHA DE COEXISTÊNCIA LIQ - GÁS. TERMINA NO PUNTO CRÍTICO \rightarrow ISSO NÃO ACONTECE COM A LINHA SÓLIDOS - LIQ.

- CLAUSIUS-CLAPÉYRON

$$G \equiv G(T, P) = U + PV - TS \Rightarrow dG = VdP - SdT$$

NA LINHA DE COEXISTÊNCIA $G_L = G_G$ (NO TOTAL $G = G_L + G_G$)

MUDANDO T E P MAS SE FICAMOS NA LINHA DE COEXISTÊNCIA

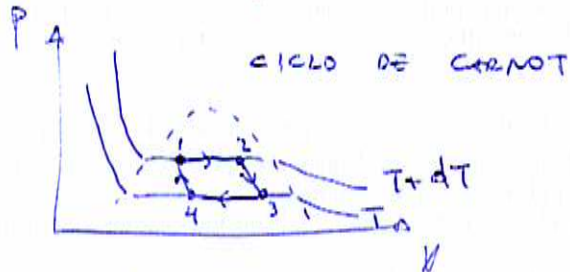
$$\Rightarrow dG_L = dG_G \Rightarrow v_L dP - s_L dT = v_G dP - s_G dT$$

Logo

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_L - S_G}{V_L - V_G} = \frac{L}{T \Delta V}$$

- (2)
- Se $\frac{dp}{dT} > 0 \Rightarrow \Delta V > 0$
SUBST. EXPANDE NA TRANSIÇÃO
 - Se $\frac{dp}{dT} < 0 \Rightarrow \Delta V < 0 \Rightarrow$ SUBST. CONTRAI NA TRANSIÇÃO
 \rightarrow AUMENTA DA θ_z

• DEDUÇÃO ALTERNATIVA (P/ TRANS. LIG-GÁE)



$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_Q} = 1 - \frac{T}{T+dT} = \frac{dT}{T+dT} = \frac{dT}{T}$$

MAS $\eta = \frac{W}{Q} = \frac{W_{12} + W_{34} + W_{23} + W_{41}}{Q}$

USANDO $V_2 - V_1$ e $V_3 - V_4$ SUFICIENTEMENTE GRANDES
e obt. SUFICIENTEMENTE PEQUENOS ΔV QUE $V_2 \approx V_3$
 $V_4 \approx V_1$

$$\begin{aligned} \Rightarrow W &\approx W_{12} + W_{34} \quad (\text{DESPREZAR O TRABALHO DAS ADIABÁTICAS}) \\ &= P_{12}(V_2 - V_1) - P_{34}(V_3 - V_4) \\ &\approx (P_{12} - P_{34}) \Delta V = dP \Delta V \end{aligned}$$

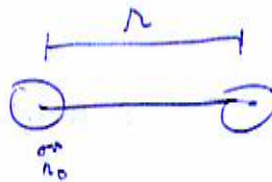
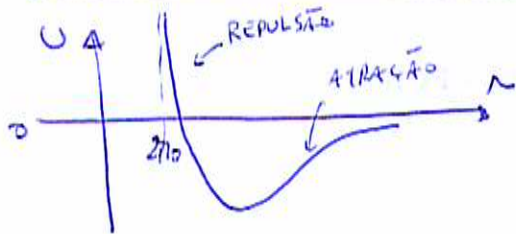
$\Delta V = V_2 - V_1 \approx V_3 - V_4$

$\Rightarrow Q = L_{21} \equiv$ CALOR LANÇADO DURANTE O PROCESSO 1 \rightarrow 2

$$\Rightarrow \eta = \frac{dT}{T} = \frac{dP \Delta V}{L} \Rightarrow \boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T \Delta V}}$$

MODELO DE VAN DER WAALS

(3)

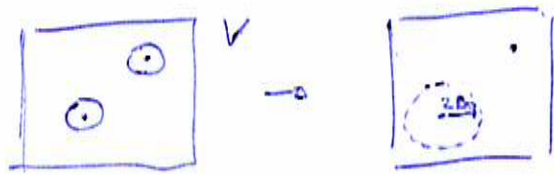


PONTO DE PARTIDA: GÁS IDEAL $\rightarrow PV = k_B T$, $v = \frac{V}{N}$

'CHUTE': GÁS REAL $\rightarrow \tilde{P} \tilde{v} = k_B T$

\equiv VOLUME OCUPADO POR PARTÍC

$\tilde{v} = v - \frac{\text{VOLUME EXCLUÍDO}}{\text{PARTÍCULA}}$



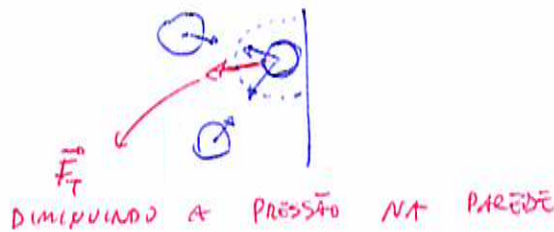
$\Rightarrow V = V - \frac{1}{2} N \times \frac{4}{3} \pi (2r_0)^3$

$\Rightarrow \tilde{v} = v - b$

$\tilde{P} = \frac{k_B T}{v - b}$

MAS A PRESSÃO REAL NAS PAREDES DEVE SER MENOR QUE AQUELA DO GÁS IDEAL POR CAUSA DAS INTERAÇÕES ATRATIVAS

$P = \tilde{P} - \Delta P$



Qto VALOR ΔP ? $\Delta P \propto \frac{\text{ENERGIA MÉDIA DE INTERAÇÃO} \times \text{PROB. INTERAÇÃO}}{\text{VOLUME}}$
 $\propto U_0 \times \text{PROB. 1 PART. SE ENCONTRAR PROX. À PAREDE} \times \text{PROB. DE ENCONTAR 1 PART. PROX. DA OUTRA}$

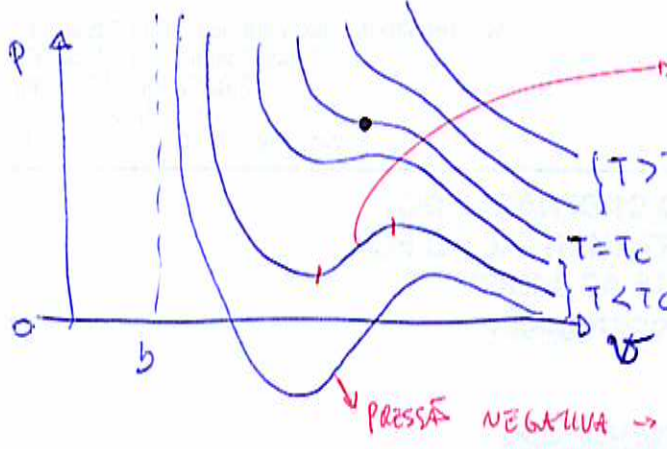
$\propto U_0 \times \frac{1}{v^2} \Rightarrow \Delta P = \frac{a}{v^2}$

\Rightarrow EQ. DE VAN DER WAALS

$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = k_B T$

A EM ACORDO COM A EXPANSÃO DO VIBRAL DE CERTA MANEIRA, A IDEIA DE VAN DER WAALS

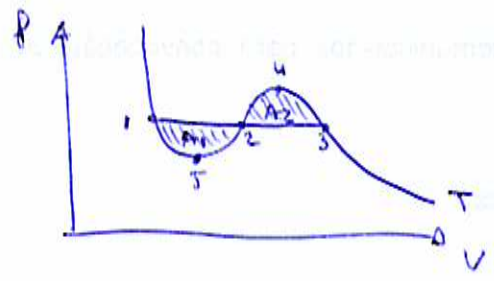
• GRAFICANDO A EQ. DE VAN DER WAALS



COMPRESSIBILIDADE NEGATIVA
 $R = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ → SUBSTÂNCIA INSTÁVEL (OU SE COLAPSA OU EXPLODE)
 OK com os EXPERIMENTOS
 → EM DESACORDO com os EXPERIMENTOS (QUE ESTÁ O PATAMAR?)
 ↓
 TAL TRECHO NÃO PODE EXISTIR

• DESISTIR DA EQ. DE VAN DER WAALS?

CONSTRUÇÃO DE MAXWELL



CICLO 1 → 2 → 3 → 4 → 2 → 5 → 1
 RENDIMENTO: $\eta = 1 - \frac{T_F}{T_Q} = 0$
 ⇒ W = 0

MAS $W = A_1 - A_2 = 0$ ⇒ $A_1 = A_2$

⇒ CORRIGIR AS ISOTERMAS DE VAN DER WAALS
 INSERINDO O PATAMAR 1 → 2 → 3 NO LUGAR DO TRECHO 1 → 5 → 2 → 4 → 3

~~CONSTRUÇÃO~~

SIMPLIFICANDO A EQ. DE VAN DER WAALS

PONTO CRÍTICO: LUGAR ONDE OS PTS DE MÁXIMO E MÍNIMO SE ENCONTRAM



CURVA DE MAX. E MÍNIMOS

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0 = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{k_0 T}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) = -\frac{k_0 T}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0$$

PT DE SELA

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0 = \frac{2 k_0 T_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0 = 2 \left(\frac{2a}{V_c^3} \right) \frac{1}{(V_c - b)} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$$

$2 \cdot V_c = 3V_c - 3b$

$$\Rightarrow k_B T_c = \frac{2a}{(3b)^3} \times (2b)^2 = \frac{8}{27} \frac{a}{b} \quad \Rightarrow P_c = \frac{8a}{27b \cdot 2b} - \frac{a}{9b^2} = \left(\frac{8-6}{27 \cdot 2} \right) \frac{a}{b^2} = \frac{a}{27b^2} \quad (5)$$

DEFINIÇÕES:

$$\tilde{P} = P/P_c$$

$$\tilde{T} = T/T_c$$

$$\tilde{V} = V/V_c$$

$$\Rightarrow \tilde{P} = \frac{8}{3} \frac{\tilde{T}}{(\tilde{V} - 1/3)} - \frac{3}{\tilde{V}^2} \quad \text{OU} \quad \left(\tilde{P} + \frac{3}{\tilde{V}^2} \right) \left(\tilde{V} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8\tilde{T}}{3}$$

INTERESSANTE: $\frac{P_c V_c}{k_B T_c} = \frac{\frac{a}{27b^2} \times 3b}{\frac{8a}{27b}} = \frac{3}{8} = 0.375$

SUBSTÂNCIA	T_c (K)	P_c (Atm)	ρ_c (g/cm ³)	$P_c V_c / k_B T_c$
H ₂ O	647	218	0,325	0,23
O ₂	154	50	0,41	0,292
N ₂	126	33,5	0,31	0,291
H ₂	33	12,76	0,0314	0,304
He	5,19	2,25	0,069	0,302

* PT IMPORTANTE $\rightarrow \frac{P_c V_c}{k_B T_c}$ É UNIVERSAL (INDEPENDENTE DE a e b)

COMPRESSIBILIDADE PRÓXIMO DE T_c (MAS ACIMA DE T_c)

$$R_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{P_c} \times \frac{1}{\tilde{V}} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial \tilde{P}} \right)_{\tilde{T}} = -\frac{1}{\tilde{V} P_c} \left(-\frac{8}{3} \frac{\tilde{T}}{(\tilde{V} - 1/3)^2} + \frac{6}{\tilde{V}^3} \right)^{-1}$$

em $\tilde{T} = \tilde{V} = 1 \rightarrow \boxed{R_T \rightarrow \infty}$ p/ $\tilde{T} > 1$ e $\tilde{V} = 1$ ($V = V_c$)

$$\Rightarrow R_T = -\frac{1}{P_c} \left(-6(\tilde{T} - 1) \right)^{-1} = \frac{1}{6P_c} (\tilde{T} - 1)^{-\gamma}$$

$\propto (T - T_c)^{-\gamma}$, $\boxed{\gamma = 1} \rightarrow$ INDEPENDENTE DE a e b

$$R_T = \frac{1}{2\tilde{V}P_c} \times \frac{\tilde{V}^3(\tilde{V} - 1/3)^2}{\frac{4}{3}\tilde{V}^3\tilde{T} - 3(\tilde{V} - 1/3)^2}$$

$$\approx \frac{2}{9P_c} \times \frac{1}{\frac{4}{3}t + 4tv + v^2 + \alpha(tv^2 + v^3)}$$

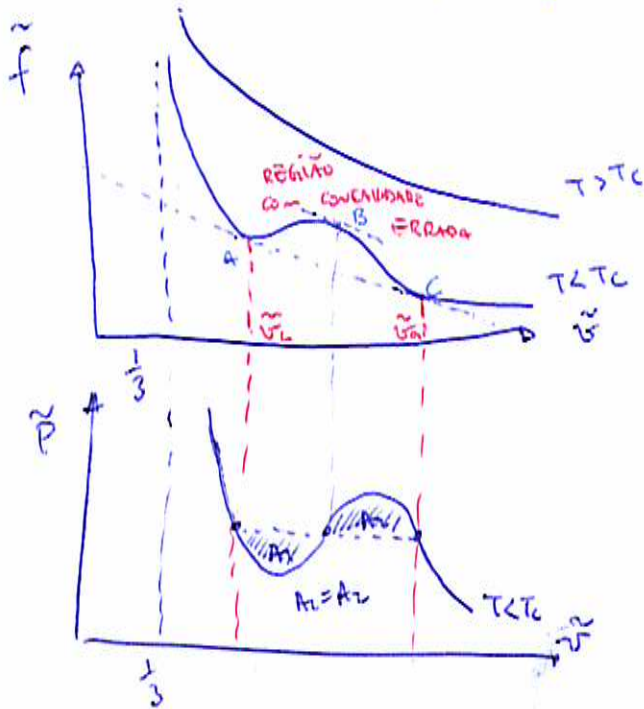
DEFININDO
 $\tilde{V} = 1 + v$, $\tilde{T} = 1 + t$
 PARA $\begin{cases} v \ll 1 \\ t \ll 1 \end{cases}$ TEMOS

EXPERIMENTALMENTE,
 ENCONTRA-SE $\gamma \approx 1,2 - 1,4$
 P/ FLUIDOS

$$P = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T \rightarrow f = -k_B T \ln(v-b) - \frac{a}{v} + f_0(T)$$

ALTERNATIVAMENTE $\rightarrow P \tilde{P} = -\frac{1}{\tilde{v}_c} \left(\frac{\partial f}{\partial \tilde{v}} \right)_{\tilde{T}} \rightarrow \tilde{P} = - \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \tilde{v}} \right)_{\tilde{T}}, \tilde{f} = f / P v_c$

$$\Rightarrow \tilde{f} = -\frac{8}{3} \tilde{T} \ln(\tilde{v} - \frac{1}{3}) - \frac{3}{\tilde{v}} + \tilde{f}_0(\tilde{T})$$



$\frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial \tilde{v}^2} > 0 \rightarrow$ FUNÇÃO CONVEXA EM \tilde{v}

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T,N} = \frac{1}{v k_B T} \gg 0$$

A CONSTRUÇÃO DE MAXWELL EQUIVALE A CONSTRUIR A CONVEXIDADE DE \tilde{f} COM RELAÇÃO A \tilde{v} SIMPLEMENTE TROCANDO ~~REGIÃO CONVEXA~~ ~~REGIÃO CONCAVA~~ O TRECHO \overline{ABC} PELO TRECHO \overline{AC}

PROVA:

CONSTRUÇÃO DOS FREN DE MAXWELL

$$\int_{\tilde{v}_L}^{\tilde{v}_H} \tilde{P} d\tilde{v} = \tilde{P}(\tilde{v}_H - \tilde{v}_L) \Rightarrow \tilde{f}(\tilde{v}_L, \tilde{T}) - \tilde{f}(\tilde{v}_H, \tilde{T}) = \tilde{P}(\tilde{v}_H - \tilde{v}_L)$$

← IDÊNTICO

TRECHO AC EM \tilde{f} :

$$\tilde{f}(\tilde{v}_L) = \tilde{f}(\tilde{v}_H) = \frac{\tilde{f}(\tilde{v}_H) - \tilde{f}(\tilde{v}_L)}{\tilde{v}_H - \tilde{v}_L}$$

$$\rightarrow \tilde{P}(\tilde{v}_H - \tilde{v}_L) = \tilde{f}(\tilde{v}_L) - \tilde{f}(\tilde{v}_H)$$

- CÁLCULO DE \tilde{v}_n e \tilde{v}_c e \tilde{p} (como função de $\tilde{T} \ll T_c$)

(7)

$$\begin{cases} \tilde{p} = \frac{8}{3} \frac{\tilde{T}}{\tilde{v}_n - 1/3} - \frac{3}{\tilde{v}_n} \\ \tilde{p} = \frac{8}{3} \frac{\tilde{T}}{\tilde{v}_c - 1/3} - \frac{3}{\tilde{v}_c} \\ \tilde{p}(\tilde{v}_n - \tilde{v}_c) = \frac{8}{3} \tilde{T} \ln \left(\frac{\tilde{v}_n - 1/3}{\tilde{v}_c - 1/3} \right) - \frac{3}{\tilde{v}_n \tilde{v}_c} (\tilde{v}_n - \tilde{v}_c) \end{cases} \quad \begin{matrix} \\ \\ 3 \text{ EQS, } 3 \text{ INCOGNITAS} \end{matrix}$$

DE MANEIRA GERAL, IMPOSSÍVEL OBTER UMA SOLUÇÃO ANALÍTICA

* APROXIMAÇÃO \rightarrow PRÓXIMO DO PONTO CRÍTICO

$$\begin{cases} \pi = \frac{p - p_c}{p_c} = \tilde{p} - 1 \\ t = \frac{T - T_c}{T_c} = \tilde{T} - 1 \end{cases} \quad v = \frac{v - v_c}{v_c} = \tilde{v} - 1$$

A EQ. DE VAN DER WAALS SE TORNA

v_n PI PROXIMA - P_n MAIS FRA

$$1 + \pi = \frac{8}{3} \frac{1+t}{v+2/3} - \frac{3}{(1+v)^2} \Rightarrow \pi = \frac{4(1+t)}{1+\frac{3}{2}v} - \frac{3}{(1+v)^2} - 1$$

PARA $v \ll 1 \Rightarrow \pi \approx 4t - 6tv - \frac{3}{2}v^3 + 9tv^2 + O(tv^3)$

$$\Rightarrow (1+\pi)(v_n - v_c) = \frac{8}{3} (1+t) \ln \left(\frac{1+\frac{3}{2}v_n}{1+\frac{3}{2}v_c} \right) - \frac{3}{(v_n+1)(v_c+1)} (v_n - v_c)$$

$$1+\pi = \frac{8}{3} (1+t) \left[\frac{2(1+\frac{3}{2}v_n) - 2(1+\frac{3}{2}v_c)}{(1+v_n)(1+v_c)} \right] - \frac{3}{(1+v_n)(1+v_c)} - \frac{8}{64} \frac{(v_n^4 - v_c^4)}{v_n - v_c}$$

$\begin{matrix} -v_n^3 - v_n^2 v_c \\ -v_n v_c^2 - v_c^3 \end{matrix} \downarrow$

$$\approx \frac{8}{3} (1+t) \left[\frac{3}{2} + \frac{9}{8} \left(\frac{v_n^2 - v_c^2}{v_n - v_c} \right) + \frac{9}{8} \left(\frac{v_n^3 - v_c^3}{v_n - v_c} \right) + \dots \right] - 3 \left(1 - (v_n + v_c) + v_n^2 + v_n v_c + v_c^2 + \dots \right)$$

$$\begin{aligned} 1+\pi &= 1 - 3(v_n + v_c) + 3(v_n^2 + v_n v_c + v_c^2) + 3(v_n^3 + v_n^2 v_c + v_n v_c^2 + v_c^3) - 3(v_n^3 + v_n^2 v_c + v_c^3) \\ &+ 4t - 3t(v_n - v_c) - \frac{2t}{8} (v_n^3 + v_n^2 v_c + v_n v_c^2 + v_c^3) + 3(v_n^3 + v_n^2 v_c + v_n v_c^2 + v_c^3) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \pi = 4t - 3t(v_n - v_c) - \frac{3}{8} (v_n^3 + v_n^2 v_c + v_n v_c^2 + v_c^3)$$

ALÉM DISSO,

$$\begin{cases} \pi = 4t - 6tv_n - \frac{3}{2}v_n^3 + \dots \\ \pi = 4t - 6tv_c - \frac{3}{2}v_c^3 + \dots \end{cases} \Rightarrow 6t(v_n - v_c) = \frac{3}{2}(v_c^3 - v_n^3)$$

$\approx 6t(v_n - v_c) = \frac{3}{2}(v_c^2 + v_n v_c + v_n^2)$

$$\Rightarrow 4t - 6t \left(\frac{V_G + V_L}{2} \right) - \frac{3}{2} \left(\frac{V_G^3 + V_L^3}{2} \right) = 4t - 3t(V_G - V_L) - \frac{3}{8} (V_G^3 + V_G^2 V_L + V_G V_L^2 + V_L^3)$$

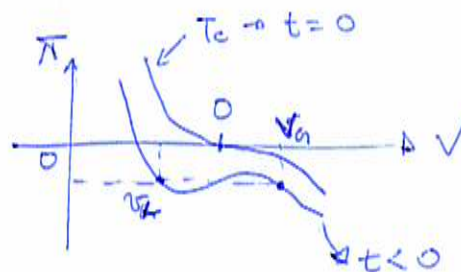
8

$$-6t V_L = \frac{3}{8} (V_G^3 - V_G^2 V_L - V_G V_L^2 + V_L^3) = \frac{3}{8} (V_G - V_L)^2 (V_G + V_L)$$

MATEIRA MAIS FÁCIL

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

PARA $t \rightarrow 0^-$, $|V| \ll 1$
 $|\pi| \ll 1$



$$\Rightarrow \pi \approx 4t - 6tV + 9tV^2 - \frac{3}{2}V^3 + O(tV^3, V^4)$$

• NÃO PODEMOS DESPREZAR

• PARAR AQUI PORQUÊ

PORQUÊ

PRECISAMOS DE UMA CÚBICA EM V

PRECISAMOS QUE

A CÚBICA NÃO SEJA MONOTÔNICA

• NOTE QUE PODEMOS DESPREZAR $9tV^2$ FRENTE A $-6tV$

PQ $|V| \ll 1$ É PQ $\pi \propto -6tV - \frac{3}{2}V^3$

JÁ FAZ COM QUE

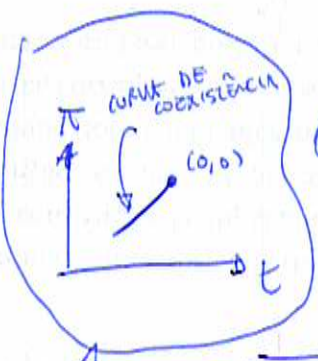
π NÃO SEJA MONOTÔNICA

PARA $t < 0$

(TERMO LINEAR É POSITIVO ($t < 0$), TERMO CÚBICO É NEGATIVO)



$$\Rightarrow \pi \approx 4t - 6tV - \frac{3}{2}V^3$$



CALCULAR V_G e V_L

POR SIMETRIA DA CÚBICA

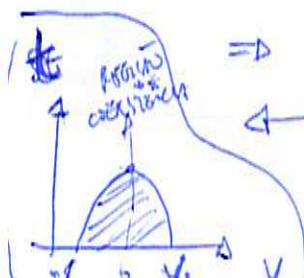
$$\pi - 4t = 0 = 6t V_{G/L} - \frac{3}{2} V_{G/L}^3$$

\Rightarrow

$$\pi \approx 4t$$

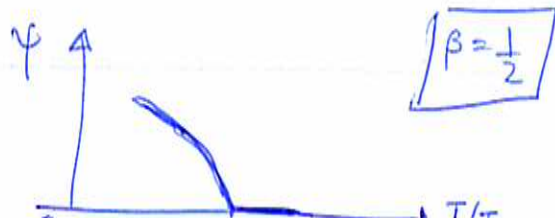
$$V_G = \sqrt{-4t}$$

$$V_L = -\sqrt{4t} = -\sqrt{-4t}$$



• ASSIMETRIA ENTRE LÍQUIDO E GÁS

$$\psi = V_G - V_L \propto (T_c - T)^{\beta}$$



COMPRESSIBILIDADE ISOTÉRMICA PRÓXIMO AO PT CRÍTICO

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{P_c} \times \frac{1}{\delta} \left(\frac{\partial \pi}{\partial P} \right)_T$$

↓
 $\frac{\partial \pi}{\partial P} \approx 1$
 $\frac{\partial \pi}{\partial P} \approx 1$
 $\frac{\partial \pi}{\partial P} \approx 1$

FORA DA CURVA DE COEXISTÊNCIA, TEMOS A

DE VAN DER WAALS

$$\pi \approx 4t - 6tv - \frac{3}{2}v^3$$

$$\Rightarrow \kappa_T = \frac{2}{9P_c} \frac{1}{\frac{4}{3}t + 4tv + v^2(t+4t) + \frac{3}{2}(4t)v^3 + \dots}$$

(VIDE PÁG 5)

• AT $P=P_c \Rightarrow \pi \approx 0 \Rightarrow 4t(1 - \frac{3}{2}v) - \frac{3}{2}v^3 = 0 \Rightarrow v \approx \left(\frac{4}{3}t\right)^{\frac{1}{3}}$

$$\Rightarrow \kappa_T = \frac{2}{9P_c} \times \frac{1}{\frac{4}{3}t + 4\left(\frac{4}{3}t\right)^{\frac{1}{3}}t + \frac{4}{3} + \left(\frac{4}{3}t\right)^{\frac{2}{3}} + \dots}$$

↑
TERMO PRINCIPAL

$$\Rightarrow \kappa_T \approx \frac{1}{2 \cdot 3^{\frac{4}{3}} P_c |t|^{\frac{2}{3}}}$$

• AT $T=T_c \Rightarrow t=0 \Rightarrow \pi \approx -\frac{3}{2}v^3 \Rightarrow v = \left(-\frac{2}{3}\pi\right)^{\frac{1}{3}}, \delta=3$

$$\Rightarrow \kappa_T = \frac{2}{9P_c} \frac{1}{v^2} = \frac{2}{9P_c} \frac{1}{\left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{2}{3}} |\pi|^{\frac{2}{3}}}$$

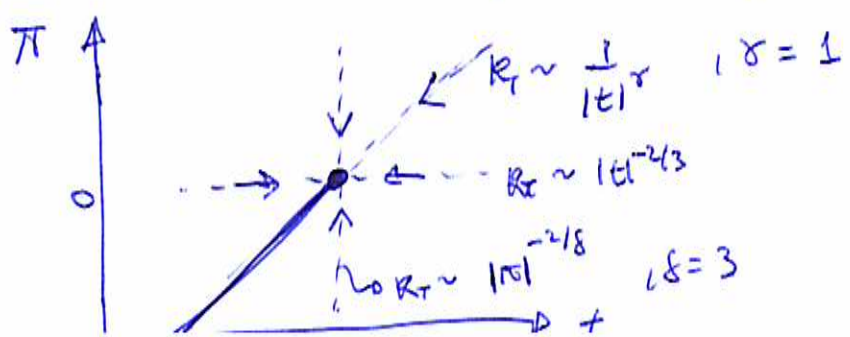
• AT THE COEXISTENCE CURVE ABOVE $T_c \rightarrow \pi = 4t \quad P \quad t > 0$
 OU SEJA $v=0$

$$\Rightarrow \kappa_T = \frac{2}{9P_c} \frac{1}{\frac{4}{3}t} = \frac{1}{6t}$$

ABAIXO DE $T_c \rightarrow t < 0 \Rightarrow v^2 = -4t = 4|t|$

$$\Rightarrow \kappa_T = \frac{2}{9P_c} \frac{1}{-\frac{4}{3}|t| + 4|t|} = \frac{1}{P_c |t|}$$

~~scribble~~



→ como o calor específico diverge?

ENERGIA LIVRE DE GIBBS

$$g = g(T, P) = f(T, V) + P V$$

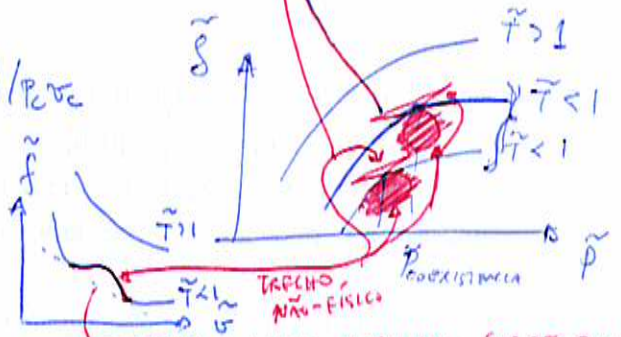
$$= P V_c (\tilde{f}(\tilde{T}, \tilde{V}) + \tilde{P} \tilde{V})$$

$$= P V_c \tilde{g} \quad , \quad \tilde{g} = g / P V_c$$

$$\tilde{g} = \tilde{f} + \tilde{P} \tilde{V} \quad \text{com} \quad \tilde{P} = - \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \tilde{V}} \right)_{\tilde{T}}$$

$$= \dots$$

TRECHO NÃO-FÍSICO É NATURALMENTE EXCLUÍDO PELA MINIMIZAÇÃO DE \tilde{G} (N É FIXO)



MAS ISSO É EQUIVALENTE

~~...~~

OU SEJA, SUPONHA UMA FUNÇÃO $\tilde{G}(\tilde{T}, \tilde{P}, \tilde{V})$

TAL QUE $\tilde{g}(\tilde{T}, \tilde{P}) = \tilde{G}(\tilde{T}, \tilde{P}, \tilde{V}^*)$

ONDE \tilde{V}^* É TAL QUE MINIMIZA $\tilde{G}(\tilde{T}, \tilde{P}, \tilde{V})$

$\tilde{g} = \tilde{g}(\tilde{T}, \tilde{P}) = \min_{\tilde{V}} (\tilde{f} + \tilde{P} \tilde{V})$ + 1 ÚNICO P NO GRÁFICO $\tilde{g} \times \tilde{P}$
 $\tilde{f} = -a v + b$
 $\Rightarrow \tilde{P} = a = c$
 $\tilde{g} = b = c$

PROVA: MÍNIMO DE $\tilde{G} \rightarrow \left. \frac{\partial \tilde{G}}{\partial \tilde{V}} \right|_{\tilde{V}=\tilde{V}^*} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \tilde{V}} + \tilde{P} = 0 \Rightarrow \tilde{P} = - \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \tilde{V}}$

\Rightarrow DEVEMOS MINIMIZAR $\tilde{G} = \tilde{f}(T, V) + \tilde{P} V$ COM RELAÇÃO A \tilde{V}

PRÓXIMO DO PT CRÍTICO $\tilde{V} \approx 1 \Rightarrow \tilde{V} = 1 + \phi \rightarrow \phi = \tilde{V} - 1 = \frac{V - V_c}{V_c}$

EXPANDIR \tilde{G} EM TORNO DE V_c (OU SEJA $\phi \approx 0$)

$$\tilde{G}(\tilde{T}, \tilde{P}, \tilde{V}) = \sum_{m=0}^{\infty} \tilde{G}_m(\tilde{T}, \tilde{P}) \phi^m$$

$$G_0 = \tilde{f}(\tilde{T}, 1) + \tilde{P} = -\frac{8}{3} \tilde{T} \ln\left(\frac{2}{3}\right) - 3 + \tilde{f}_0(\tilde{T}) + \tilde{P}$$

$$G_1 = \left. \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \tilde{V}} \right|_{\tilde{V}=1} + \tilde{P} = -4\tilde{T} + 3 + \tilde{P} = -4(\tilde{T}-1) + (\tilde{P}-1)$$

$$G_2 = \left. \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial \tilde{V}^2} \right|_{\tilde{V}=1} = 3(\tilde{T}-1)$$

$$G_3 = \left. \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 \tilde{f}}{\partial \tilde{V}^3} \right|_{\tilde{V}=1} = -3(\tilde{T}-1)$$

$$G_4 = \left. \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 \tilde{f}}{\partial \tilde{V}^4} \right|_{\tilde{V}=1} = \frac{27}{8} \left(\tilde{T} - \frac{8}{9} \right) = \frac{27}{8} (\tilde{T}-1) + \frac{1}{2}$$

ENERGIA LIVRE DE GIBBS NO GÁS IDEAL (10.6)

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^3N} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \rightarrow F = -k_B T \ln Z \stackrel{\ln N! = N \ln N - N}{\approx} - \frac{1}{\beta} \left[N \ln \frac{V}{N} - N + \frac{3N}{2} \ln \frac{2\pi m}{\beta} \right]$$

$$g(T, P) = f(T, v) + Pv$$

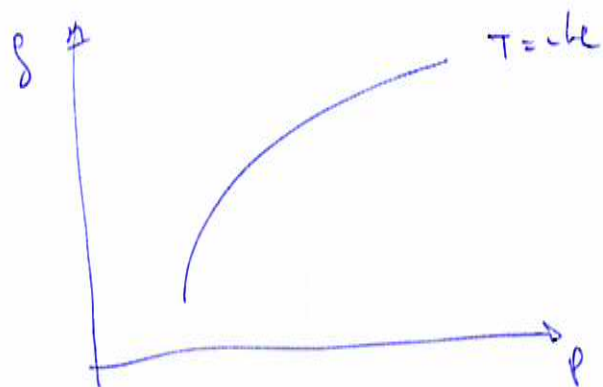
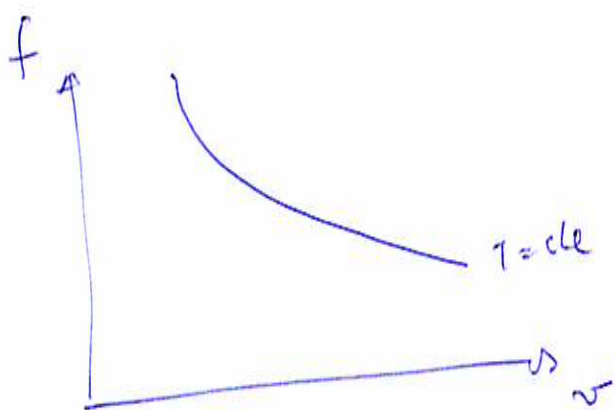
$$= - \frac{1}{\beta} \left[\ln v + 1 + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{\beta} \right] + Pv$$

(compare com f para van der Waals na Pg. 6)

AGORA USAMOS QUE $v = \frac{k_B T}{P}$

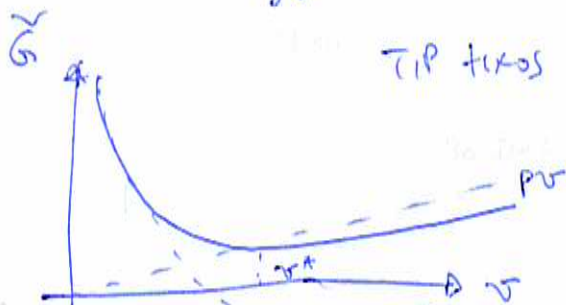
$$\Rightarrow g(T, P) = - \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{k_B T}{P} \right) + \frac{1}{\beta} - \frac{3}{2\beta} \ln(2\pi m k_B T) + k_B T$$

$$g(T, P) = + k_B T \ln P - \frac{5}{2} k_B T \ln k_B T + 2 k_B T - \frac{3}{2} k_B T \ln 2\pi m$$



USAMOS MINIMIZAÇÃO: $\tilde{G} \equiv \tilde{G}(T, v, P) = f(T, v) + Pv = -k_B T \ln v + k_B T - \frac{3}{2} k_B T \ln 2\pi m k_B T + Pv$

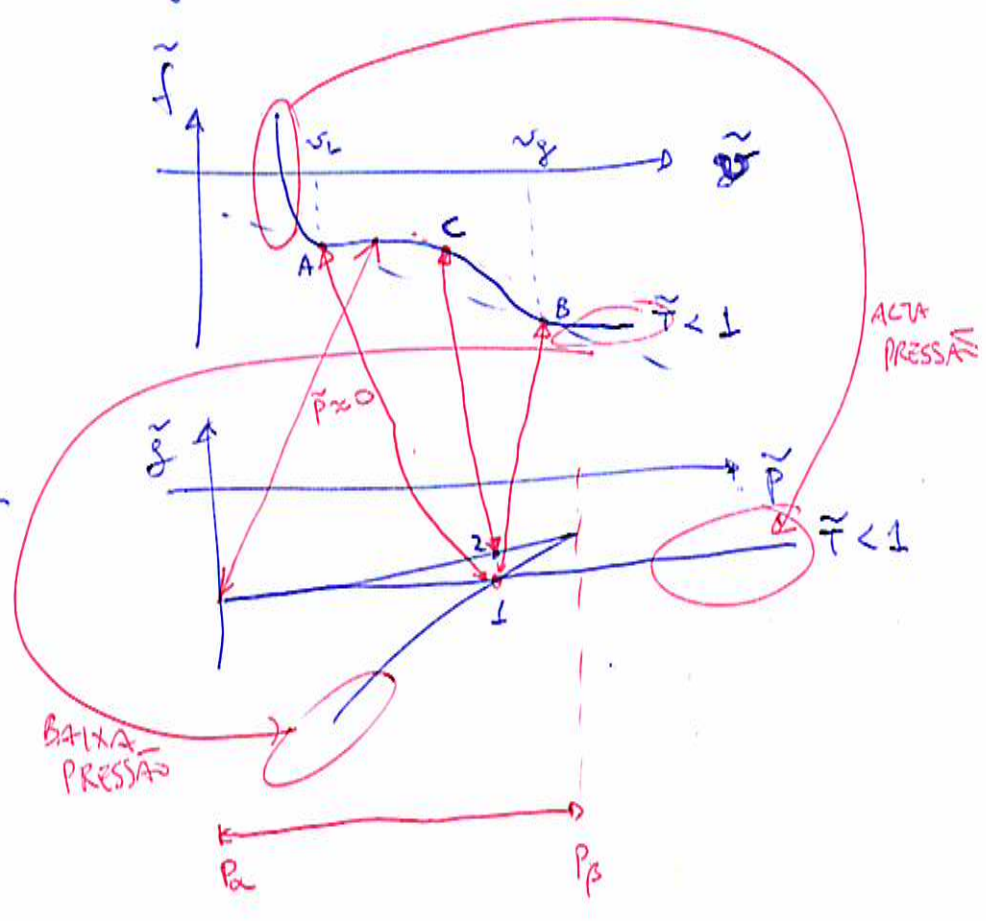
$$\Rightarrow \frac{\partial \tilde{G}}{\partial v} = 0 \Rightarrow - \frac{k_B T}{v} + P = 0 \Rightarrow \boxed{v^* = \frac{k_B T}{P}}$$



$$\tilde{f}(\tilde{\tau}, \tilde{v}) = -\frac{\beta}{\gamma} \tilde{\tau} \ln(\tilde{v} - \frac{1}{3}) - \frac{\gamma}{\tilde{v}} + f_0(\tilde{\tau})$$

$$\tilde{p} = \frac{\beta \tilde{\tau}}{3(\tilde{v} - \frac{1}{3})} - \frac{\gamma}{\tilde{v}}$$

$$\tilde{g} \equiv \tilde{g}(\tilde{\tau}, \tilde{p}) = \tilde{f} + \tilde{p} \tilde{v}$$



NOTE QUE OS PTS A E B EM \tilde{f} CORRESPONDAM \rightarrow MESMO PT \perp EM \tilde{g}

A: $\tilde{f}_A = -a \tilde{v}_A + b$

B: $\tilde{f}_B = -a \tilde{v}_B + b$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \tilde{g}_A &= \tilde{f}_A + \tilde{p}_A \tilde{v}_A \\ &= -a \tilde{v}_A + b + a \tilde{v}_A = b \\ &= \tilde{f}_B + \tilde{p}_B \tilde{v}_B = b \end{aligned}$$

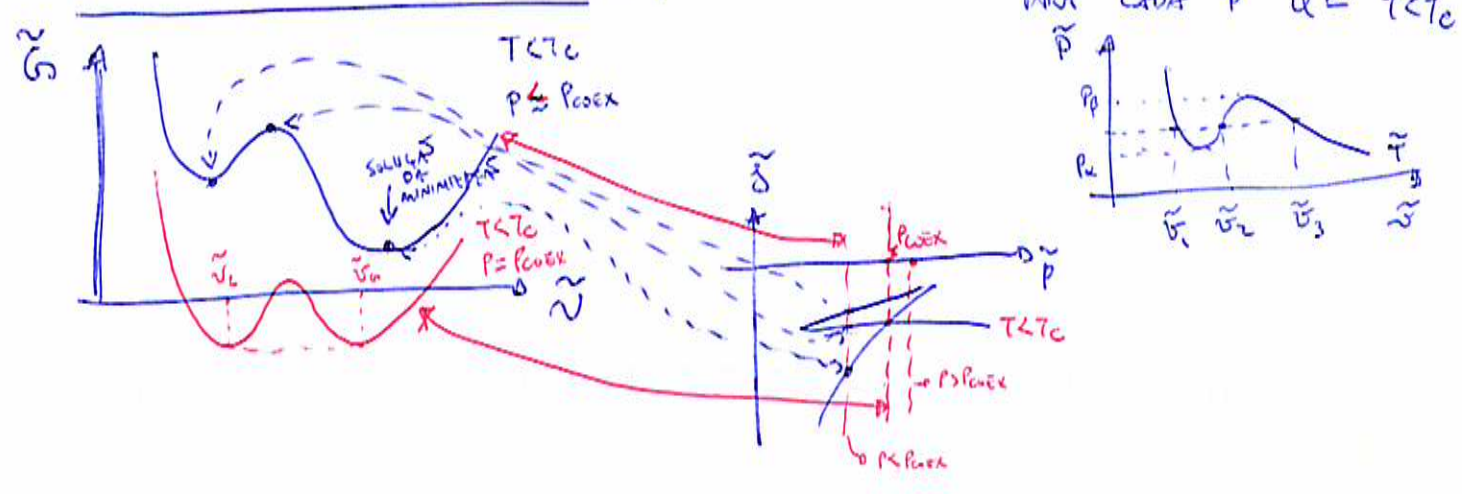
NOTE QUE $\tilde{g}_2 > \tilde{g}_1$ $\xrightarrow{\text{PROVA}} \tilde{f}_E = -a \tilde{v}_E + b + \Delta f \Rightarrow \tilde{g}_2 = -a \tilde{v}_E + b + \Delta f + a \tilde{v}_E = \tilde{g}_1 + \Delta f \Rightarrow \tilde{g}_2 > \tilde{g}_1$

AO INVÉS DE USAR $\tilde{g} = \tilde{f} - \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \tilde{v}}\right) \tilde{v}$

USAMOS $\tilde{G} \equiv \tilde{G}(\tilde{\tau}, \tilde{p}, \tilde{v}) = \tilde{f}(\tilde{\tau}, \tilde{v}) + \tilde{p} \tilde{v} = -\frac{\beta}{\gamma} \tilde{\tau} \ln(\tilde{v} - \frac{1}{3}) - \frac{\gamma}{\tilde{v}} + f_0(\tilde{\tau}) + \tilde{p} \tilde{v}$

NOTE QUE PARA $P_A \leq P \leq P_B$, HÁ MAIS DE 1 SOLUÇÃO P/ CADA P. ISSO PQ HÁ MAIS DE 1 \tilde{v} PARA CADA \tilde{p} QDO $T < T_c$

COMO FICA \tilde{G} Nesses casos?



⇒ USANDO NOVAMENTE QUE $\pi = \tilde{p} - 1$
 $t = \tilde{T} - 1$

(SÓ NA ENERGIA RELEVANTE PI + MINIMIZANDO)

$$\tilde{G}(\tilde{T}, \tilde{p}, \tilde{v}) = G_0 + G_1 \phi + G_2 \phi^2 + G_3 \phi^3 + G_4 \phi^4 + \dots$$

ONDE $\left(\begin{matrix} \text{ENERGIA LIVRE} \\ \text{DE GIBBS} \end{matrix} \right)$ É OBTIDA MINIMIZANDO \tilde{G} COM RESPECTO A ϕ

NOTE QUE

$$\begin{cases} G_1 = -4t + \pi \\ G_2 = 3t \\ G_3 = -3t \\ G_4 = \frac{27}{8} \left(t + \frac{1}{9} \right) \end{cases} \quad G_{1,2,3} \text{ SE ANULAM NO PT CRÍTICO}$$

* CRÍTICIDADE → $t = \pi = 0$ ⇒ QUANTO VALOR \tilde{v} ?

$$\Rightarrow \tilde{G} = 0 + 0 + 0 + \frac{3}{8} \phi^4 \rightarrow \text{MINIMIZAR } \tilde{G}$$

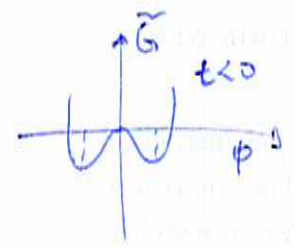
→ $\phi = 0 \Rightarrow \tilde{v} = 1$

* ABAIXO DE T_c MAS $(T_c - T) \ll 1$ NA REGIÃO DE COEXISTÊNCIA ⇒ $\tilde{v} = \tilde{v}_c$

$$\Rightarrow t < 0 \rightarrow \pi \approx 4t$$

$$\tilde{G} \approx 3t \phi^2 - 3t \phi^3 + \frac{3}{8} \phi^4 \approx 3 \left(t \phi^2 + \frac{1}{8} \phi^4 \right)$$

↓ MINIMIZAR PI | t | PRELIMINAR



$$\Rightarrow \frac{\partial \tilde{G}}{\partial \phi} = 0 = 3 \left(2t + \frac{1}{2} \phi^2 \right) \phi$$

$\phi = 0 \rightarrow$ MÁXIMO

$$\phi = \pm 2 \sqrt{-t} \rightarrow \text{MESMO RESULTADO OBTIDO NA PÁGINA 8}$$