

1. Considere a equação fundamental de um gás ideal monoatômico e mostre que S é uma função côncava de U , V e N .
2. Mostre que na região $x > 0$, a função $y = x^n$ é côncava para $0 < n < 1$ e convexa para $n < 0$ ou $n > 1$.
3. Qual(is) das relações fundamentais abaixo viola(m) algum dos critérios de estabilidade? Assuma que A , B , C e D são constantes positivas.

$$a) F = A \left(\frac{N^5 T}{V^3} \right)^{1/2} \quad b) G = BT^{1/2} P^2 N$$

$$c) H = \frac{CS^2 P^{1/2}}{N} \quad d) U = D \left(\frac{S^3 V^4}{N^5} \right)^{1/2}$$

4. Explique qualitativamente por que $c_P \geq c_v$ e $\kappa_T \geq \kappa_S$.
5. Mostre que a equação fundamental de um gás ideal monoatômico ideal satisfaz os critérios de estabilidade.
6. Mostre que a equação de estado de van der Waals não satisfaz os critérios de estabilidade para todos os valores dos parâmetros. Faça um gráfico com várias isotermas, indicando a região de instabilidade local.
7. Na fig. 9.5 do Callen, as inclinações das três curvas são negativas. Por quê?
8. Encontre os valores críticos das variáveis de estado para um gás de van der Waals. Escreva a equação de estado em termos das variáveis reduzidas $\tilde{P} = P/P_C$, $\tilde{T} = T/T_C$ e $\tilde{v} = v/v_C$.
9. Usando as constantes de van der Waals para a água ($a = 0.544 \text{ Pa}\cdot\text{m}^6$ e $b = 30.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$), calcule T_C e P_C . Como isso se compara aos valores experimentais, $T_C = 647.05 \text{ K}$ e $P_C = 22.6 \text{ MPa}$? (Use $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$)
10. Mostre que para temperaturas suficientemente baixas, as isotermas de van der Waals intersectam o eixo $P = 0$, dando origem a uma região de pressões negativas. Encontre a temperatura abaixo da qual isso ocorre.
11. Para uma dada isoterma $\tilde{T} < 1$ do gás de van der Waals, calcule a relação entre v_ℓ e v_g , os volumes das regiões líquida e gasosa na fase de coexistência, respectivamente.
12. Considere um gás que obedece à seguinte equação de estado:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^n v^2}$$

onde a e b são constantes ($n = 0$ é o gás de van der Waals e $n = 1$ é o gás de Berthelot). Mostre que no ponto crítico:

$$v_c = 3b$$

$$T_c = \left(\frac{8a}{27Rb} \right)^{\frac{1}{n+1}}$$

$$P_c = \frac{R}{8b} \left(\frac{8a}{27Rb} \right)^{\frac{1}{n+1}}$$

13. Considere um fluido típico, que apresenta transições de primeira ordem do tipo sólido-gás, sólido-líquido e líquido-gás (esta última terminando em um ponto-crítico). Esboce as isotermas desse sistema (lembre que o sistema pode passar por duas transições) e a região de coexistência.
14. O gás de Dieterici é descrito por

$$P = \frac{RT}{v-b} \exp\left(-\frac{a}{RTv}\right).$$

Calcule o ponto crítico.

15. Mostre que em $v = v_c$, a compressibilidade isotérmica do gás de van der Waals pode ser escrita como

$$\kappa_T = \frac{4b}{3R} (T - T_C)^{-1}$$

16. A equação fundamental de um determinado sistema é

$$U = a \frac{S^3}{NV},$$

onde $a > 0$ é uma constante dimensional.

- a) Obtenha a equação fundamental na representação de Helmholtz.
- b) Verifique se a energia livre de Helmholtz é localmente estável frente à perturbações em uma de suas variáveis.
- c) Calcule a compressibilidade isotérmica para este sistema.

17. Considere a energia livre de Landau

$$G = \frac{1}{2} a \phi^2 + \frac{1}{4} b \phi^4 + \frac{1}{6} c \phi^6$$

onde c é uma constante positiva e tanto a quanto b são funções de T e mudam de sinal em T_c .

- a) Justifique $c > 0$.
- b) Calcule as possíveis soluções para ϕ .
- c) Mostre que se $a < 0$, a solução estável é

$$\phi^2 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2c}$$

- d) Qual a solução estável quando $a > 0$ e $b > 0$?
- e) Considere agora o caso $a > 0$ e $b < 0$. Determine a região de estabilidade de cada uma das soluções. Faça um diagrama de fases no plano ab . O ponto $(a, b) = (0, 0)$ é chamado de ponto tricrítico.