

Termodinámica y Mecánica Estadística I

Tercer Parcial - 13 de julio de 2019

Por favor, resuelva los problemas en hojas separadas

Apellido y nombre:

Problema 1: En el segundo parcial se obtuvo a partir de una relación termodinámica fundamental $U(S, V, N)$ la energía libre de Helmholtz

$$F(T, V, N) = U(T, V, N) - TS(T, V, N) = -\frac{2T^{3/2}}{3} \left(\frac{a^3 V n}{3} \right)^{1/2}.$$

Discuta la convexidad/concavidad de esta función termodinámica.

T, V y N varían en $(0, \infty)$; luego $(T, V, N) \in \mathbb{R}_+^3 \equiv (0, \infty) \times (0, \infty) \times (0, \infty)$ que es un conjunto convexo. En lo que sigue $A := (a^3/3)^{1/2}$

$$F_T = -T^{1/2} A (VN)^{1/2}, \quad F_{TT} = -\frac{1}{2T^{1/2}} A (VN)^{1/2}.$$

Ya que¹ $F_{TT} < 0$, $(0, \infty) \ni T \mapsto F(T, V, N)$ es estrictamente cóncava.

$$F_V = -\frac{A}{3} T^{3/2} (N/V)^{1/2}, \quad F_{VV} = \frac{A}{6} T^{3/2} (N/V^3)^{1/2}.$$

Ya que $F_{VV} > 0$, $(0, \infty) \ni V \mapsto F(T, V, N)$ es estrictamente convexa. Intercambiando V con N :

$$F_{NN} = \frac{A}{6} T^{3/2} (V/N^3)^{1/2}$$

que es estrictamente positiva en el cono \mathbb{R}_+^3 , y por ende $(0, \infty) \ni N \mapsto F(T, V, N)$ es estrictamente convexa. De esto se desprende que $(T, V, N) \mapsto F(T, V, N)$ no es ni convexa ni cóncava como función de sus tres variables juntas.

Falta la convexidad/concavidad de $\mathbb{R}_+^2 \ni (V, N) \mapsto F(T, V, N)$. El Hessiano asociado con estas dos variables es:

$$\mathbb{H}(T, V, N) = \begin{pmatrix} F_{VV} & F_{VN} \\ F_{VN} & F_{NN} \end{pmatrix}.$$

Ya verificamos que los elementos diagonales son estrictamente positivos. Tenemos

$$F_{VN} = -\frac{A}{6} T^{3/2} (NV)^{-1/2},$$

y la determinante del Hessiano es

$$\det \mathbb{H}(T, V, N) = F_{VV} F_{NN} - (F_{VN})^2 = 0.$$

Por el criterio de Sylvester (débil) $(V, N) \mapsto F(T, V, N)$ es convexa pero no necesariamente estrictamente convexa. Para analizar esto un poco más, observamos que $\mathbb{H}(T, V, N)$ tiene un autovalor nulo para todo $(T, V, N) \in \mathbb{R}_+^3$. El autovector correspondiente es $p \begin{pmatrix} 1 \\ c \end{pmatrix}$ donde p y c son reales arbitrarios pero no nulos.

Este autovector genera un subespacio unidimensional de \mathbb{R}^2 que interseca a \mathbb{R}_+^2 en $\{p(1, c) : p, c > 0\}$. Por lo tanto, en las semi-rectas $\mathbb{L}_c := \{(V, N = cV) : V > 0\} \subset \mathbb{R}_+^2$, con $c > 0$, la función $\mathbb{L}_c \ni (V, N) \mapsto F(T, V, N)$ es afín:

$$F(T, \lambda V_1 + (1 - \lambda)V_2, \lambda cV_1 + (1 - \lambda)cV_2) = \lambda F(T, V_1, cV_1) + (1 - \lambda)F(T, V_2, cV_2), \quad \text{para todo } 0 < \lambda < 1.$$

Esto se verifica, también, directamente observando que

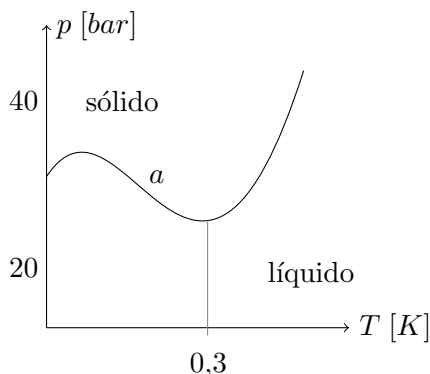
$$F(T, V, cV) = -\frac{2A\sqrt{c}T^{3/2}}{3} V.$$

¹Si f es una función definida en un conjunto X , escribo $f > 0$ si $f(x) > 0$ para todo $x \in X$. Similarmente para $<$, \geq y \leq .

¡Todo esto es sólo matemática! Si F es la energía libre de Helmholtz asociada con una relación termodinámica fundamental, entonces es menos la transformada de Legendre de $U(S, V, N)$ con respecto a S y es necesariamente cóncava en T . Por otro lado (vea notas al respecto) es convexa en (V, N) (a T constante) en virtud de la convexidad de $(S, V, N) \mapsto U(S, V, N)$. Lo que hemos hecho arriba es nada más (ni nada menos) que verificar que se cumplen estas propiedades termodinámicas necesarias.

Problema 2: (Efecto Pomeranchuk)

- a) Relacione la positividad del calor específico a presión constante con la curvatura de la energía libre molar de Gibbs $g(T, p)$ como función de T .
- b) Un sólido normal extrae calor del ambiente cuando se funde. Argumente que $s_{\text{sólido}} < s_{\text{líquido}}$.
- c) Considere el diagrama de fases (esquemático) de ${}^3\text{He}$



y argumente que en el punto a de la línea de coexistencia sólido/líquido se tiene $s_{\text{sólido}} > s_{\text{líquido}}$. ¿Porque se puede enfriar una mezcla en equilibrio de ${}^3\text{He}$ líquido y sólido mediante una compresión muy lenta (Efecto Pomeranchuk)? Grafique esquemáticamente la entropía molar vs. la temperatura por debajo de $0,3\text{ K}$.

a) Ya que $\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s$ y por ende $\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -c_p/T$ la concavidad (resp. concavidad estricta) de $T \mapsto g(T, p)$ es equivalente a $c_p \geq 0$ (resp. $c_p > 0$).

(b) El calor latente ℓ para la fusión está definido por $\ell = T(s_s - s_\ell) = T\Delta s$, donde T es la temperatura a la cual ocurre la fusión (los índices s y ℓ denotan respectivamente la fase sólida y la fase líquida). En efecto, a (V, N) constante y a T constante,

$$Q_{s \rightarrow \ell} = \Delta U = N\Delta u = N \int_{s_s}^{s_\ell} T ds = NT\Delta s .$$

ℓ es positivo si y sólo si $\Delta s > 0$.

c) Lo notable del diagrama de fases es que en el intervalo (que contiene el punto a) entre los extremos locales de la curva de coexistencia $p(T)$, la tangente a esa curva es negativa:

$$\frac{dp}{dT} < 0 .$$

Esto sucede también en la línea de coexistencia sólido/líquido para el agua. Con la ec. de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} , \quad \Delta s = s_s - s_\ell , \quad \Delta v = v_s - v_\ell ;$$

y surgen dos posibilidades: $\Delta s < 0$ y $\Delta v > 0$ o bien $\Delta s > 0$ y $\Delta v < 0$. La primera es el caso en el agua ya que la densidad del hielo (sólido) es menor que la del agua líquida con lo cual $\Delta v > 0$ y por ende $\Delta s < 0$, que es el comportamiento normal: la entropía del sólido es menor que la del líquido. El otro caso que es el que se tiene en ${}^3\text{He}$, aunque los datos explicitados en el problema no alcanzan para llegar a esta conclusión.

Pero recordamos el argumento general. Sean g_s y g_ℓ las energías libres de Gibbs molares para las fases. Entonces por debajo de la temperatura de coexistencia $g_\ell < g_s$; en la temperatura de coexistencia $g_\ell = g_s$; y por encima de de esta temperatura $g_\ell > g_s$. Entonces $T \mapsto g_\ell - g_s$ es creciente con lo cual

$$0 < \left(\frac{\partial(g_\ell - g_s)}{\partial T} \right)_p = -s_\ell + s_s .$$

Entonces, tenemos que $s_s > s_\ell$ y por ende $v_\ell > v_s$. Esta anomalía se termina explicando con la mecánica cuántica a partir del spin del ${}^3\text{He}$ –dos protones y un neutrón. En tal caso el calor latente para la solidificación $\ell_{\ell \rightarrow s}$ es positivo y el calor latente para la fusión $\ell_{s \rightarrow \ell}$ es negativo. Cualitativamente, y tanto en ${}^3\text{He}$ y como en agua, si comprimimos una mezcla en equilibrio de ambas fases aumentando la presión la temperatura de coexistencia disminuye.

Consideremos someter a una mezcla de ambas fases a una compresión cuasi-estática y adiabática en la cual no se intercambia calor con el medio. Se tiene

$$-V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{c_p}{c_v \kappa_T}$$

de modo que una compresión adiabática aumenta la presión. Si conseguimos mantenernos en la curva de coexistencia, la temperatura disminuirá.

Problema 3: Considere un sistema de dos fases 1 y 2 que se encuentran en equilibrio entre sí.

- a) Demuestre que el calor latente ℓ , de la transición de 1 a 2, cambia con la temperatura de acuerdo a la ecuación:

$$\frac{d\ell}{dT} = \frac{\ell}{T} - \ell \frac{v_2 \alpha_2 - v_1 \alpha_1}{v_2 - v_1} + c_{p2} - c_{p1} ;$$

donde c_{p2} y c_{p1} son las capacidades específicas molares a presión constante y α_1 y α_2 son los coeficientes de expansión térmica de las dos fases.

- b) En particular, demuestre que si la fase 1 es sólida o líquida y la fase 2 se comporta como un gas ideal, la expresión $d\ell/dT$ del inciso a) puede aproximarse por:

$$\frac{d\ell}{dT} \approx c_{p2} - c_{p1}$$

- a) Por definición de calor latente para la transición $1 \rightarrow 2$

$$\ell = T(s_2 - s_1) ;$$

además, $s_i = s_i(p(T), T)$ ($i = 1, 2$) sobre la curva de coexistencia. Entonces tenemos:

$$\frac{d\ell}{dT} = s_2 - s_1 + T \left\{ \left[\left(\frac{\partial s_2}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial s_1}{\partial p} \right)_T \right] \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{coexist}} + \left(\frac{\partial s_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial s_1}{\partial T} \right)_p \right\} .$$

Recordamos

$$c_p^{(i)} = T \left(\frac{\partial s_i}{\partial T} \right)_p , \quad \alpha_i = v_i^{-1} \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_p , \quad \kappa_T^{(i)} = -v_i^{-1} \left(\frac{\partial v_i}{\partial p} \right)_T ;$$

y la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p ,$$

asi como la ec. de Clausius-Clapeyron

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{coexist}} = \frac{\ell}{T(v_2 - v_1)} .$$

Con esto

$$\frac{d\ell}{dT} = \frac{\ell}{T} + c_p^{(2)} - c_p^{(1)} - \frac{\ell [v_2 \alpha_2 - v_1 \alpha_1]}{v_2 - v_1} .$$

- b) Suponiendo que $v_2 = RT/p$ (gas ideal) y que $v_2 \gg v_1$ y que $\alpha_2 \gg \alpha_1$, obtenemos

$$\frac{v_2 \alpha_2 - v_1 \alpha_1}{v_2 - v_1} \approx \alpha_2 = 1/T ,$$

de modo que

$$\frac{d\ell}{dT} = c_p^{(2)} - c_p^{(1)} .$$