Termodinámica y Mecánica Estadística I

Guía 9 - 7 de junio de 2018

Problema 1: Considere una mezcla binaria de sustancias 1 y 2. Si x_1 representa la fracción molar de la componente 1 y $g(T,P)$ la energía de Gibbs molar de la mezcla, muestre que la condición de estabilidad termodinámica puede expresarse como

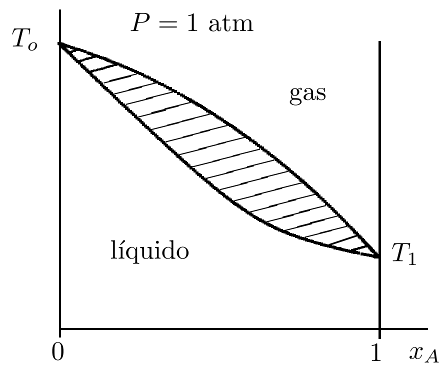
$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} > 0 \,.$$

Problema 2: Considere una solución compuesta por dos sustancias A y B, de modo que $x_A = n_A/(n_A+n_B)$ es la fracción molar de la componente A. El diagrama de fases de esta solución a presión atmosférica se muestra en la figura. La curva superior de la región de coexistencia puede representarse por

$$T = T_o - (T_o - T_1)\, x_A^2 \,,$$

en tanto que la curva inferior puede representarse por

$$T = T_o - (T_o - T_1)\, x_A\,(2 - x_A)\,.$$



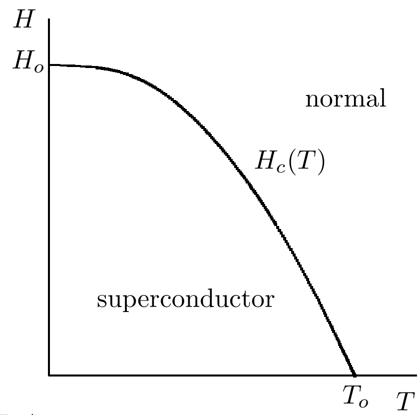
Un recipiente abierto que contiene igual cantidad de A y de B se calienta hasta llevarlo a la temperatura de transición.

a) ¿Cuál es la composición x_A del vapor que se produce cuando la mezcla comienza a hervir?

b) Muestre que si una pequeña fracción $(-\,\mathrm{d}n/n)$ de la mezcla se evapora, el cambio en la fracción molar de A en el líquido remanente está dado por

$$\mathrm{d}x_A = -\left[(2x_A - x_A^2)^{1/2} - x_A\right]\left(-\frac{\mathrm{d}n}{n}\right)$$

Problema 3: Ciertas clases de metal se transforman en superconductor a bajas temperaturas. En este estado superconductor, ellos tienen la propiedad remarcable de que el flujo magnético no entra en el metal aun cuando se aplique un campo externo ($B = 0$ aun cuando $H \neq 0$; efecto Meissner). Sin embargo el estado superconductor colapsa y cambia al estado normal, en cuyo caso B se hace igual a H, si H supera cierto valor crítico $H_c(T)$. La curva del campo crítico versus T se muestra en la figura. Esta curva divide al plano HT en dos fases correspondientes al estado superconductor y al estado normal.



a) Determine el calor latente de la transición $s \to n$ para $H \neq 0$ y $T < T_0$.

b) Derive la ecuación de Rutgers

$$\left(\frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}\right)^2_{T=T_o} = \frac{4\pi}{v}\left(\frac{c_s - c_n}{T}\right)_{T=T_o},$$

donde c_s y c_n indican los calores molares en el estado superconductor y normal respectivamente, y v es el volumen molar de la muestra.

Problema 4: Considere la ecuación de Van der Walls para un fluido simple:

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

a) Calcule los parámetros críticos v_c , T_c , p_c.

b) Muestre que esta ecuación de estado puede escribirse en la forma

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

donde

$$\pi \;\equiv\; \frac{p-p_c}{p_c} \;;\; \omega \;\equiv\; \frac{v-v_c}{v_c} \;;\; t \;\equiv\; \frac{T-T_c}{T_c}$$

c) Muestre que, en un entorno del punto crítico ($t=0, \omega=0, \pi=0$) se obtiene la forma asintótica

$$\pi \;=\; 4t \;-\; 6t\omega \;-\; \frac{3}{2}\omega^3 \;+ 9t\omega^2 \;+\; O(\omega^4, t\omega^3)$$

d) Calcule los exponentes críticos: β, asociado a la curva de coexistencia en el plano $p-v$; δ, asociado a la isoterma crítica en el plano $p-v$ y γ, asociado a la compresibilidad isotérmica:

$$\omega \;\sim\; (-t)^{\beta} \;\;;\;\; t\to 0^{-} \quad \text{sobre la curva de coexistencia}$$

$$\pi \;\sim\; \mathrm{sgn}(\omega)|\omega|^{\delta} \;\;;\;\; t=0 \;;\; \omega\to 0$$

$$\kappa_T(T, v=v_c) \;\sim\; t^{-\gamma} \;\;;\;\; t\to 0^{+}$$

$$\kappa_T(T, v=v_{coex}) \;\sim\; (-t)^{-\gamma} \;\;;\;\; t\to 0^{-}$$

Problema 5: Considere una mezcla binaria *regular*, es decir, una mezcla cuyo potencial de Gibbs está dado por

$$G = n_1\mu_1^0(P,T) + n_2\mu_2^0(P,T) + RTn_1\ln x_1 + RTn_2\ln x_2 + \lambda n x_1 x_2$$

donde $n = n_1 + n_2$, $\mu_i^0(P,T)$ es el potencial químico de la componente i aislada; x_i es la fracción molar de la componente i y $\lambda > 0$. Por debajo de cierta temperatura crítica T_c la mezcla se separa en dos fases coexistentes I y II, conteniendo la primera fase una menor concentración de la componente 1 que la segunda.

a) Obtenga la temperatura crítica analizando la establidad termodinámica.

b) Si x_1^I y x_1^{II} son las fracciones molares de la componente 1 en ambas fases, muestre que las curvas de coexistencia $x_1^I(T)$ y $x_1^{II}(T)$ son soluciones de las ecuaciones

$$\begin{aligned} RT\ln x_1^I + \lambda(1-x_1^I)^2 \;&=\; RT\ln x_1^{II} + \lambda(1-x_1^{II})^2 \\ RT\ln(1-x_1^I) + \lambda(x_1^I)^2 \;&=\; RT\ln(1-x_1^{II}) + \lambda(x_1^{II})^2 \end{aligned}$$

c) Note que las soluciones de las ecuaciones anteriores son simétricas respecto de $x_1 = 1/2$, es decir, ambas soluciones satisfacen que $x_1^I = 1 - x_1^{II}$. Esto nos sugiere que las ecuaciones anteriores pueden resolverse mediante el cambio de variables

$$x_1^I = \frac{1}{2}(1-\eta) \qquad \text{y} \qquad x_1^{II} = \frac{1}{2}(1+\eta)\;,$$

donde $0 \leq \eta \leq 1$. Muestre que para $T \leq T_c$ la variable η satisface la ecuación

$$\eta = \tanh\left(\frac{T_c}{T}\eta\right)\;.$$

Analice gráficamente las soluciones de esta ecuación.

d) Si ahora fijamos la fracción molar en su valor crítico $x_1 = 1/2$ y disminuimos la temperatura desde valores superiores a T_c, vemos que la mezcla sufre una transición de fase continua, para la cual η constituye el parámetro de orden, esto es, $\eta = 0$ para $T > T_c$ y $\eta \neq 0$ para $T < T_c$. Calcule el exponente crítico β para esta transición.