

Trabajo práctico N° 6

Transiciones de Fase Continuas y Sistemas Magnéticos - 05/11/2024

Problema 1. Considere un fluido homogéneo que obedece a la ecuación de estado de van der Waals dada por

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

- a) Mostrar en un diagrama (P, V) que las isothermas en la región física ($v > b$) presentan un mínimo y un máximo para temperatura $T < T_c$, mientras que para $T > T_c$ las isothermas son monótonas. Sabiendo que para la isoterma crítica $T = T_c$ el máximo y el mínimo se juntan en un punto de inflexión horizontal pruebe que¹:

$$v_c = 3b, p_c = \frac{a}{27b^2}, T_c = \frac{8a}{27bR}.$$

- b) Muestre que la ecuación de Van der Waals puede ser escrita como:

$$\left(\pi + \frac{3}{\nu^2}\right)(3\nu - 1) = 8\tau$$

donde $\pi = \frac{p}{p_c}$, $\nu = \frac{v}{v_c}$ y $\tau = \frac{T}{T_c}$ son las “coordenadas reducidas”.

- c) Con respecto al diagrama de fase simplificado del agua ¿Qué zona del diagrama de fase describe el fluido de van der Waals?
- d) Utilizando las constantes de van der Waals para el agua ($a = 0,544 \text{ Pa m}^6/\text{mol}^2$, $b = 30,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$) estimar la temperatura y presión crítica ¿Cómo se compara con el valor observado $T_c = 647,05 \text{ K}$?

Problema 2.^(*) Utilizando la ecuación de estado *reducida* de Van der Waals, graficar en un intervalo conveniente, las isothermas correspondientes a $\tau = 0,9$, indicando claramente las distintas regiones: estable, metaestable e inestable.

- a) Estimar numéricamente la presión y los volúmenes reducidos de las dos fases en coexistencia.
- b) Si, a esta temperatura, en un experimento se fija el volumen de un mol de Agua en $V = 140 \text{ cm}^3$, determinar la fracción molar y el volumen de cada fase para la temperatura reducida estudiada ¿Qué potencial se minimiza? ¿Cuáles variables termodinámicas se fijan y cuáles se acomodan para minimizarlo?
- c) Con la isoterma estudiada, describa la carga muy lenta con Butano de un tanque metálico rígido inicialmente vacío y en equilibrio térmico con el ambiente. Es decir $V = \text{cte}$, baño térmico a $T = T_{amb}$ y N variable creciendo desde 0. ¿Hasta dónde será conveniente cargar el tanque?

Punto Crítico y Universalidad: En 1945 Guggenheim (E. A. Guggenheim, J. Chem. Phys. **13**, 253. 1945) midió y graficó las curvas de densidades de coexistencia en términos de las cantidades reducidas T/T_c y ρ/ρ_c . El gráfico muestra que los estados de distintos gases en la zona de coexistencia cercana al punto crítico siguen una ley única cuando son medidos en variables reducidas, de tal modo que muchos

¹Otra forma directa de llegar a estos resultados es analizar las raíces del polinomio de grado 3 en v que surge de racionalizar la ecuación de estado.

gases se corresponden a una misma curva (*ley de estados correspondientes*). Esta ley también es cumplida por los gases que cumplen con la ecuación de estado de van der Waals. Si supone que todos los gases cumplen con esta ley (*universalidad*) entonces alcanza con estudiar un sólo tipo de gas para saber el comportamiento de todos. Por ese motivo estudiamos ahora el punto crítico de la ecuación de van der Waals.

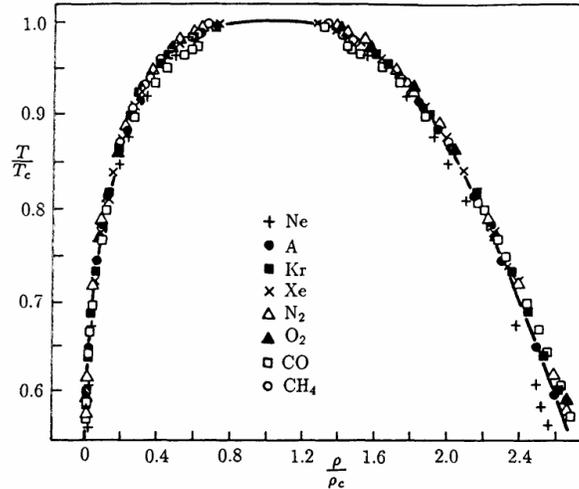


Figura 1: Curvas experimentales de coexistencia líquido-vapor para una variedad de sustancias. En el gráfico muestra la temperatura reducida versus la densidad reducida en coexistencia líquido-vapor.

Problema 3. Considere cualquier fluido homogéneo que obedece a la ecuación de estado de van der Waals.

- a) Pruebe que si se definen nuevas coordenadas dadas por $t = \frac{T-T_c}{T_c}$ y $\phi = \frac{V-V_c}{V_c}$ la ecuación de Van der Waals puede escribirse como:

$$\pi = \frac{8(1+t)}{3(1+\phi) - 1} - \frac{3}{(1+\phi)^2}$$

- b) Usando la expresión del ítem anterior mostrar que la ecuación de estado de van der Waals cerca del punto crítico (cuando $|\phi| \ll 1$ y $|t| \ll 1$):

$$\pi = 1 + 4t - 6t\phi - \frac{3}{2}\phi^3 + O(t\phi^2, \phi^4)$$

- c) Tomando el desarrollo anterior cerca del punto crítico calcule el exponente crítico δ definido en la isoterma crítica $t = 0$ por la relación:

$$|\phi| \propto |p - p_c|^{1/\delta}$$

Problema 4. La expresión obtenida en el inciso b) del problema anterior es mucho más cómoda para manejar analíticamente que la ecuación de van der Waals. Esta expresión es correcta “muy cerca” del punto crítico y la usaremos para estudiar su entorno. Para comparar con los resultados experimentales de la figura 1 debemos restringir al sistema a condiciones de coexistencia.

- Si se impone como condición la coexistencia de las fases líquida y vapor ¿Cuántos grados de libertad se obtienen a partir de la regla de las fases de Gibbs?
- Imponiendo la coexistencia de las fases líquida y gaseosa y dada una temperatura T_0 fija tal que $T_0 < T_c$ (o bien $t = t_0 < 0$), entonces quedan determinadas las demás cantidades termodinámicas. Calcular la presión de coexistencia y los volúmenes reducidos con el cual coexisten las dos fases ϕ_l y ϕ_g y hallar el exponente β definido por:

$$|\rho_l - \rho_g| \propto (T_c - T_0)^\beta$$

Graficar esquemáticamente la función T/T_c vs. ρ/ρ_c en coexistencia y comparar con la figura 2. Esta curva es llamada *bimodal*.

[Ayuda: al aplicar la regla de Maxwell cambiar dp por $d\phi$ y analizar la paridad del integrando. Notar que $\phi_l < 0$ y $0 < \phi_g$ y que ambos puntos deben cumplir también con la ecuación de van der Waals.]

- Encontrar la curva *espinodal* dada por la condición a la cual el sistema se vuelve inestable. Graficarla superponiendo con el gráfico anterior ¿Cómo es la estabilidad de cada una de las fases entre las curvas bimodal y espinodal?

Problema 5. Suponga que la ecuación fundamental de una sustancia paramagnética está dada por la siguiente expresión

$$U(S, M, N) = NRT_0 e^{\left(\frac{S}{NR} + \frac{M^2}{2N^2A}\right)}$$

donde T_0 y A son dos constantes positivas.

- Muestre que es una ecuación homogénea de grado 1.
- Obtenga las ecuaciones de estado y muestre que la energía no depende de M , es decir $U = U(T, N)$, y que la magnetización M cumple con la ley de Curie.
- Halle la susceptibilidad magnética isotérmica $\chi_T \equiv \left. \frac{1}{N} \frac{\partial M}{\partial h} \right|_T$ y el calor específico a magnetización constante. ¿Es estable el sistema?

Problema 6. A temperaturas altas y campos magnéticos bajos, cierta sustancia magnética aislante (por ejemplo, un óxido de Fe o Gd) cumple con la *Ley de Curie* $M = C \frac{h}{T}$, (y la susceptibilidad $\chi = C/T$). Un valor típico para la *constante de Curie* es $C = 0,2K$. Para esta sustancia pruebe que:

- Solamente por debajo de $T \approx 2K$ tiene sentido diferenciar entre el campo aplicado $B_e = \mu_0 h$ y el campo local dentro de la muestra.
- La energía interna y la capacidad calorífica a magnetización constante C_m dependen solamente de la temperatura.
- La entropía disminuye cuando se aumenta la intensidad de campo magnético a temperatura constante.

Problema 7. Una sustancia paramagnética que obedece la ley de Curie es sometida a un campo h y tiene una magnetización M_0 a la temperatura T_0 . Suponiendo que el campo se apaga adiabáticamente y que la capacidad calorífica C_h es independiente de la temperatura, encontrar el cambio en la temperatura.

Ayuda: en forma análoga al tratamiento dado al dispositivo de Joule-Thompson evalúe $\left. \frac{\partial T}{\partial B_e} \right|_S$.

Problema 8. Cuando un material con partículas con momentos magnéticos μ de spin 1/2 se coloca en un campo B ², los niveles de energía se separan en $\pm\mu B$. Si las partículas son independientes, puede demostrarse que la ecuación de estado magnética viene dada por³:

$$m_r = \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)$$

donde $m_r = \frac{m}{m_{sat}}$, $m_{sat} = N\mu$ es la magnetización de saturación (máxima) y $k_B = R/N_A$ es una constante (N_A es el número de Avogadro).

- Grafique cualitativamente $m_r(B)$ y verifique que para $\frac{\mu_B B}{k_B T} \ll 1$ (pequeños campos y altas temperaturas) vale la ley de Curie. Calcule la susceptibilidad isotérmica y en base a está analice la estabilidad del sistema.
- ¿Cuál es la condición para tener al paramagneto en régimen no lineal cercano a la saturación?
- Los campos más grandes que se obtienen en un laboratorio normalmente son del orden de $B = 1T$. Sabiendo que $\mu = \mu_B$ es el magnetón de Bohr ¿Qué temperaturas serán necesarias para obtener este régimen disitinto de la ley de Curie?

Problema 9. (*)Suponiendo que las partículas interactúan mediante una constante de interacción $J > 0$, puede modificarse la ecuación anterior agregando al campo externo un campo efectivo debido a los vecinos proporcional a m_r (por simplicidad $m \equiv m_r$), resultando⁴:

$$m = \tanh\left(\frac{\mu B + zJm}{k_B T}\right)$$

donde z es el número de vecinos. Esta ecuación autoconsistente puede resolverse numéricamente.

- Campo nulo:* Tomando $B = 0$, $\theta = zJ/k_B$ y $t = T/\theta$, la ecuación de estado se escribe $m_r = \tanh(m_r/t)$. Tomando valores de temperatura tales que $t = 0,01; 0,02\dots,2$, resolver la magnetización iterando en la forma $m_r(n+1) = \tanh(m_r(n)/t)$ y a partir del valor inicial $m_r(0) = 0,5$. Después de n_{max} pasos se logra la autoconsistencia del campo efectivo y la solución aproximada para cada t es $m_r = m_r(n_{max})$. Grafique los resultados obtenidos en la forma m_r vs t .
- ¿Cómo se modifican los resultados si el valor inicial es $m_r(0) = -0,5$? ¿y si es $m_r(0) = 0$?
- Fase paramagnética:* estudiar la magnetización m en función del campo reducido $B_r = B/a_o$ siendo $a_o = \frac{zJ}{\mu}$ una constante, para distintas isothermas $T > \theta$ (por ejemplo $t = 1,5$). ¿Es estable el sistema?
- Fase ferromagnética:* Idem del punto anterior pero con $t < 1$ ($T < \theta$) ¿Varían los resultados con la condición inicial $m_r(0) > 0$, $m_r(0) < 0$ y $m_r(0) = 0$? ¿Y en el inciso anterior c)?

²Aquí por simplicidad llamamos B al campo externo $B \equiv B_e = \mu_0 H$.

³ver Statistical Mechanics R. Kubo, Capítulo 1, ejemplo 10 en página 49.

⁴ver Statistical Mechanics R. Kubo, Capítulo 5, página 304.

- e) Representar el Diagrama de Fase en el plano (B, T) indicando las transiciones de fase y su orden. Comparar con el del agua en la región líquido-gas.
- f) Grafique las isothermas dadas por la ecuación de estado, expresando el campo reducido como función de m_r , es decir en la forma $B_r(m_r)$ ¿En que zona es estable el sistema?. Grafique esta solución analítica junto con la solución del punto d) del problema anterior.

Problema 10. Considere la ecuación de estado $m(B, T)$ del ejercicio anterior. Cerca del punto crítico ($T < T_c$) $m \rightarrow 0$.

- a) Haciendo $B = 0$, determine la temperatura a partir de la cual hay una ruptura espontánea de la simetría.
- b) Siendo $\tau = T_c/T$ demostrar que, en el límite de $B_r \ll 1$ y $m \ll 1$, vale

$$B_r = m \frac{(1 - \tau)}{\tau} + \frac{m^3}{3\tau} + O(m^4).$$

- c) Calcular a partir de la expresión anterior los exponentes críticos para la isoterma crítica δ y para campo nulo, los de la susceptibilidad γ (para $T < T_c$), γ' (para $T > T_c$) y el de la magnetización β predichos por esta teoría.