

# Guía 1, Problema 14

Juan Schmidt

## Enunciado

Un resorte pierde sus propiedades habituales si, manteniendo constante la temperatura, se lo estira más allá de cierta longitud límite. El cambio en el resorte puede tratarse como una transición de fase. Para pequeños estiramientos (la *fase usual* del resorte), su energía libre de Helmholtz está dada por

$$\frac{A}{M} = \frac{1}{2}kx^2,$$

siendo  $M$  la masa del resorte y  $x = L/M$  su longitud por unidad de masa. Cuando el resorte se ha estirado demasiado y se ha producido la transición a la nueva fase, la energía libre es

$$\frac{A}{M} = \frac{1}{2}h(x - x_0)^2 + c,$$

En estas ecuaciones,  $k$ ,  $h$ ,  $x_0$  y  $c$  son todas independientes de  $x$  pero pueden depender de  $T$ . Asimismo  $k > h$  y tanto  $c$  como  $x_0$  son mayores que cero para todo valor de  $T$ .

- (a) Si  $f$  es la tensión, determinar la ecuación de estado  $f(T, x)$  para longitudes pequeñas y grandes.
- (b) En forma similar, determinar los potenciales químicos  $\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial M}\right)_{T,L}$ .
- (c) Mostrar que  $\mu M = A - fL$ .
- (d) Encontrar la fuerza que a una dada temperatura desencadena el cambio de fase del resorte.
- (e) Determinar el cambio discontinuo en  $x$  cuando el resorte cambia de fase.

## Aclaraciones previas

Si queremos una expresión para el trabajo que hay que realizar *sobre* el resorte para cambiar su longitud, podemos partir de la definición de trabajo que traemos de Física 1

$$\delta W_{sist} = \mathbf{f} \cdot d\mathbf{r} \quad (1)$$

donde  $\mathbf{f}$  es la fuerza que realizamos *sobre* el resorte para deformarlo, y  $d\mathbf{r}$  el desplazamiento de su extremo. Como nuestro problema es unidimensional, el trabajo del sistema se reduce a

$$\delta W_{sist} = f dL \quad (2)$$

Cabe destacar acá que  $f$  es la componente en  $\hat{x}$  de  $\mathbf{f}$  (la única componente que tiene);  $\mathbf{no}$  es el módulo de  $\mathbf{f}$ . De hecho  $f$  es positiva cuando el resorte tiene una longitud mayor que su longitud de equilibrio, y negativa cuando su longitud es menor a la de equilibrio.  $dL$  tampoco corresponde al módulo de  $d\mathbf{r}$ . En efecto,  $dL$  es positiva cuando aumentamos la longitud del resorte, y negativa si la disminuimos (independientemente de cual sea la longitud de equilibrio). Notar que, según la circunstancia, podemos tener las cuatro combinaciones de signos para  $f$  y  $dL$ , como muestra la Figura 1

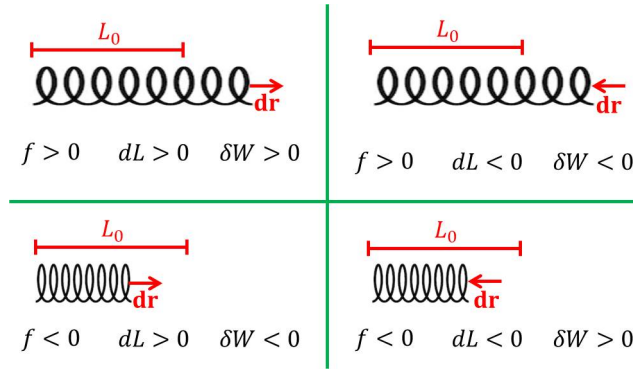


Figura 1:  $L_0$ : longitud de equilibrio,  $dr$ : desplazamiento del extremo

El diferencial de energía interna quedará

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS + fdL + \mu dM \quad (3)$$

Podemos ver que hay una clara analogía entre  $L$  y  $V$ , y entre  $f$  y  $-p$ . Noten que escribí  $U$  en términos de la masa  $M$  del resorte en lugar del número de partículas, como propone el ejercicio al presentar un  $\mu$  distinto al que usamos normalmente.

## Resolución

Como en el ejercicio 12, hacemos la transformada de Legendre de  $U$  a la energía libre de Helmholtz  $A$  sin mayores dificultades, obteniendo

$$dA = -SdT + fdL + \mu dM \quad (4)$$

Esta ecuación nos revela las siguientes derivadas parciales

$$f = \left( \frac{\partial A}{\partial L} \right)_{T,M} \quad (5)$$

$$\mu = \left( \frac{\partial A}{\partial M} \right)_{T,L} \quad (6)$$

Acá nos encontramos con una molestia: las energías libres del enunciado no están escritas en términos de  $L$  y  $M$  para poder aplicar estas definiciones de forma directa. Podemos entonces ir por dos caminos: [1] Escribir  $A$  en términos de  $L$  y  $M$  para ambas fases, o [2] reescribir ambas derivadas en términos de  $x$  y  $M$ . Veamos como se resuelven los incisos (a), (b) y (c) según cada camino. Para los incisos (d) y (e) los trataremos al final, ya que en ellos podemos unificar ambos caminos.

### Camino 1

Usando que  $x = L/M$  podemos reescribir la energía libre de cada fase sólo en términos de  $L$  y  $M$ , obteniendo para la *fase usual* que

$$A_1 = \frac{kL^2}{2M} \quad (7)$$

y para la *fase nueva* que

$$A_2 = \frac{h(L - x_0M)^2}{2M} + cM \quad (8)$$

(a) A partir de estas energías libres, podemos aplicar la derivada (5) para obtener las ecuaciones de estado de ambas fases

$$f_1 = \frac{kL}{M} \quad f_2 = \frac{h(L - x_0M)}{M} \quad (9)$$

**Aclaración:** al realizar esta derivada podemos tomar a  $k$ ,  $h$ ,  $x_0$  y  $c$  como parámetros constantes ya que sólo dependen de  $T$ , y la derivada que estamos realizando es a  $T$  constante.

(b) También podemos usar la relación (6) para hallar  $\mu(T, L, M)$  en cada caso:

$$\mu_1 = -\frac{kL^2}{2M^2} \quad \mu_2 = -\frac{h(L - x_0M)^2}{2M^2} - \frac{hx_0(L - x_0M)}{M} + c \quad (10)$$

Nuevamente, pudimos tomar a los parámetros  $k$ ,  $h$ ,  $x_0$  y  $c$  del problema como constantes, por la misma razón que en el inciso (a).

**Aclaración:** la dependencia explícita con la temperatura no la tenemos, para eso el enunciado debería explicitar  $k(T)$ ,  $h(T)$ ,  $L_0(T)$  y  $c(T)$ . Con decir que conocemos  $\mu$  en términos de  $T$  en realidad me refiero a que las conocemos en términos de esos parámetros que dependen de alguna forma *conocida* o *medible* con  $T$ .

(c) Teniendo las expresiones para  $A(T, L, M)$ ,  $f(T, L, M)$  y  $\mu(T, L, M)$  para cada fase, basta solo reemplazarlas en

$$\mu(T, L, M)M = A(T, L, M) - f(T, L, M)L \quad (11)$$

para comprobar que se cumple la igualdad en ambos casos. Pero antes de hacer eso, ¿Es sólo una casualidad para estas fases en particular o hay alguna regla general que imponga que la ec. (11) tenga que valer?

Lo que sabemos es que, si  $U(S, L, M)$  es una función homogénea de grado 1, entonces vale la relación de Gibbs-Duhem

$$U = T.S + f.L + \mu.M \quad (12)$$

y por lo tanto, como  $A = U - T.S$ ,

$$A = f.L + \mu.M \quad (13)$$

De cierta forma, este inciso nos está dando una forma de verificar lo que hayamos hecho en los incisos (a) y (b). Dejo que ustedes hagan esta verificación,

#### Para los escépticos y las escépticas

Comprobemos que efectivamente las energías libres que presenta el enunciado provienen de energías internas  $U = A + T.S$  que sean funciones homogéneas de grado 1. Es decir que se cumpla que

$$U(\lambda S, \lambda L, \lambda M) = \lambda U(S, L, M) \quad (14)$$

Para esto, recordemos que hay ciertas variables que llamamos *intensivas* (como  $T$ ,  $f$  y  $\mu$ ) que son funciones homogéneas de grado cero, es decir

$$T(\lambda S, \lambda L, \lambda M) = T(S, L, M) \quad (15)$$

El hecho de que  $T$  cumpla esto, implica que también lo cumplen aquellas magnitudes que solo dependen de  $T$ , como ser  $k$ ,  $h$ ,  $x_0$  y  $c$ . Por lo tanto,

$$U(\lambda S, \lambda L, \lambda M) = A(T, \lambda L, \lambda M) + T.\lambda S \quad (16)$$

Para que  $U$  sea homogénea de grado 1, debemos pedir que

$$A(T, \lambda L, \lambda M) = \lambda A(T, L, M) \quad (17)$$

¡Compruebelo usted mismo!

## Camino 2

Para adaptar las derivadas podemos hacer uso de 2 herramientas matemáticas. La primera nos sirve para reescribir la derivada (5), siendo una versión de la regla de la cadena, que ya demostraron en el problema 6.

**Herramienta 1**

Sea  $z$  una función  $z = z(x, y)$  donde  $x$  a su vez es  $x = x(y, u)$ . En otras palabras  $z = z(x(y, u), y)$ . Entonces

$$\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y \quad (18)$$

En nuestro caso, tenemos  $A(x, M)$  donde  $x(M, L) = L/M$ . Identificando correctamente quiénes corresponden a  $x, y, z, u$  podemos reescribir la derivada (5) de una forma más útil para este problema:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial L}\right)_{T,M} = \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{T,M} \left(\frac{\partial x}{\partial L}\right)_{T,M} \quad (19)$$

y, por lo tanto,

$$f = \frac{1}{M} \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{T,M} \quad (20)$$

La derivada (6) es más difícil de adaptar. Lo que necesitamos es tener una derivada respecto de  $M$  manteniendo  $x$  constante en lugar de  $L$ . Para realizar este tipo de modificaciones podemos utilizar en general la siguiente herramienta

**Herramienta 2**

Sea  $z$  una función  $z = z(x, y)$  donde  $x$  a su vez es  $x = x(y, u)$ . En otras palabras  $z = z(x(y, u), y)$ . Entonces:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_u = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \quad (21)$$

en nuestro caso particular, esto se traduce a

$$\left(\frac{\partial A}{\partial M}\right)_{L,T} = \left(\frac{\partial A}{\partial M}\right)_{x,T} + \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{M,T} \left(\frac{\partial x}{\partial M}\right)_{L,T} \quad (22)$$

y, por lo tanto

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial M}\right)_{x,T} - \frac{L}{M^2} \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{M,T} = \left(\frac{\partial A}{\partial M}\right)_{x,T} - \frac{x}{M} \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{M,T} \quad (23)$$

(a) Mediante este camino sí podemos trabajar directamente con las energías libres del enunciado (pasando  $M$  multiplicando hacia el otro lado). Usemos la relación (20) para obtener las ecuaciones de estado de cada fase:

$$f_1 = kx \quad f_2 = h(x - x_0) \quad (24)$$

(b) También podemos usar la relación (6) para hallar  $\mu(T, L, M)$  en cada caso:

$$\mu_1 = -\frac{1}{2}kx^2 \quad \mu_2 = \frac{1}{2}h(x - x_0)^2 + c - hx(x - x_0) \quad (25)$$

(c) En este caso, quizá alguno se dio cuenta que podemos introducir la definición de  $f$  dada por (20) en la definición de  $\mu$  (23) obteniendo que

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial M}\right)_{x,T} - x \cdot f \quad (26)$$

lo cual ya facilita enormemente comprobar que, para cada una de las fases,

$$\mu = \frac{A}{M} - \frac{L}{M}f \quad (27)$$

que es equivalente a la relación que pide el enunciado.

## Caminos 1 y 2

Podemos reunificar ambos caminos en el momento que escribimos  $\mu$  como función de  $f$  en lugar de  $L$  o  $x$ . Para si venimos por el Camino 1 tenemos que combinar las ecuaciones (9) con (10); y si venimos por el Camino 2 tenemos que combinar las ecuaciones (24) con (25). En ambos casos obtenemos que, para la *fase usual*,

$$\mu_1 = -\frac{1}{2} \frac{f_1^2}{k} \quad (28)$$

mientras que para la *fase nueva*

$$\mu_2 = -\frac{1}{2} \frac{f_2^2}{h} + c - f_2 x_0 \quad (29)$$

(d) Para encontrar la fuerza en la que se desencadena la transición de fase podemos pensar a cada fase como un sistema. Vamos a pensar que son dos sistemas que pueden intercambiar partículas (o en este caso masa  $M$ ); al atravesar la transición de fase las partículas pasan del sistema de la *fase usual* al sistema de la *fase nueva*, o viceversa. Justo en la transición podemos decir habrá partículas tanto en un sistema como el otro, y que ambos sistemas se encuentran en equilibrio termodinámico.

Para garantizar el equilibrio termodinámico entre dos sistemas que pueden intercambiar energía, volumen (en este caso longitud) y partículas (en este caso masa), se debe satisfacer que

$$T_1 = T_2 \quad f_1 = f_2 \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (30)$$

Gracias a esto, en equilibrio podemos hablar de una única temperatura  $T$ , fuerza  $f$  y potencial químico  $\mu$ . Igualando la ecuación (28) con (29), llegamos a la condición de equilibrio.

Otra forma de entender esto mismo es que, al controlar  $T$  y  $f$ , el sistema adoptará el estado que minimice la energía libre de Gibbs. Todas las partículas preferirán conformar la fase que presente una menor energía libre de Gibbs por unidad de masa, es decir  $\left(\frac{\partial G}{\partial M}\right)_{T,f} = \mu$ . La transición ocurrirá cuando la energía libre de Gibbs por unidad de masa sea igual en ambas fases, es decir:

$$\mu_1(T, f) = \mu_2(T, f) \quad (31)$$

$$-\frac{1}{2} \frac{f^2}{k} = -\frac{1}{2} \frac{f^2}{h} + c - f x_0 \quad (32)$$

y de ahí podemos despejar  $f$

$$f = \frac{hk}{k-h} \left( -x_0 \pm \sqrt{x_0^2 + 2\frac{k-h}{hk}c} \right) \quad (33)$$

Obtuvimos matemáticamente 2 soluciones, pero ¿Tienen ambas sentido físico? Habíamos aclarado al principio que no había problema con tener valores de  $f$  negativos. Sin embargo, lo que no tendría sentido físico es que la longitud del resorte en alguna de las fases sea negativo. Las ecuaciones (9) y (24) muestran que tener  $f < 0$  implican  $L < 0$  para la *fase usual*. Esto se debe a que la longitud de equilibrio en dicha fase es  $L_0 = 0$ . En otras palabras, el resorte en esa fase se encuentra siempre estirado, con lo cual la fuerza  $f$  que realizamos sobre él es siempre positiva.

Teniendo en cuenta esto, que  $h > k$ , y que todas las constantes son positivas, hay una única fuerza  $f$  para la cual podemos tener coexistencia de ambas fases, que es efectivamente la fuerza a la cual se desencadena la transición

$$f = \frac{hk}{k-h} \left( -x_0 + \sqrt{x_0^2 + 2\frac{k-h}{hk}c} \right) \quad (34)$$

(d) Para ver el salto que pega  $x$  al cambiar de fase, basta con calcular  $x$  asociado a cada fase cuando se aplica la fuerza de transición calculada en la ec. (34). La ecuación (24) nos dice la relación que guarda  $f$  con  $x$  para cada fase. Despejando  $x$  en cada caso, obtenemos para la *fase usual*:

$$x_1 = \frac{f}{k}, \quad (35)$$

y para la *fase nueva*:

$$x_2 = \frac{f}{h} + x_0 \quad (36)$$

y la diferencia entre ambos, al evaluarla para la  $f$  en la que ocurre la transición, corresponde al cambio discontinuo que pide el ejercicio:

$$\Delta x = x_0 + f \left( \frac{1}{h} - \frac{1}{k} \right) = \sqrt{x_0^2 + 2 \frac{k-h}{hk} c} \quad (37)$$

Como  $x$  es discontinuo en la transición, y por lo tanto también  $L$ , decimos que estamos ante una *transición de primer orden*, ya que  $L$  es una derivada primera de la energía libre de Gibbs  $L = -\left(\frac{\partial G}{\partial f}\right)_{T,M}$ . Hay transiciones de fase en las cuales todas las derivadas primeras son continuas, y recién son discontinuas para una derivada de orden 2 o superior, en cuyo caso decimos que la transición es *de orden superior*.