

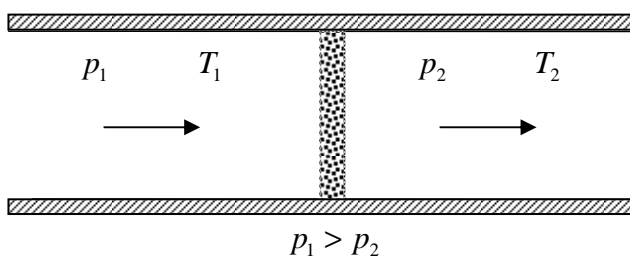
Clase 7: Potenciales termodinámicos – Aplicaciones

Vamos a ver, con algunos ejemplos, la utilidad de los potenciales termodinámicos.

1) Proceso de estrangulación o de Joule-Kelvin

El proceso de estrangulación es un proceso industrial que se usa para licuar gases como, por ej. H o He.

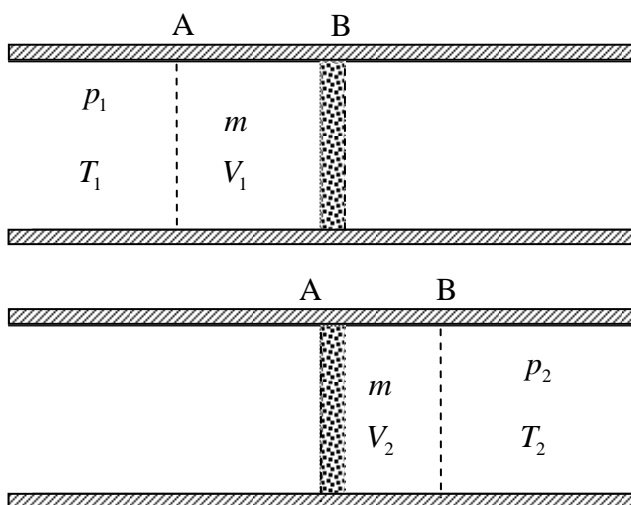
Supongamos una tubería con sus paredes térmicamente aisladas. Un tapón poroso proporciona a la tubería una constricción al flujo de gas (como alternativa, puede obtenerse el mismo efecto sobre el flujo con una válvula ligeramente abierta. El gas, obviamente, no se encuentra en un estado de equilibrio (hay una dirección privilegiada de movimiento), pero se encuentra en lo que se llama un estado estacionario, en el cual están bien definidos sus parámetros termodinámicos.



Hay una corriente continua de gas. La presencia del tapón da lugar a una diferencia de presión constante, de tal manera que $p_1 > p_2$. Podemos imaginarnos los procesos sumamente complicados fuera del equilibrio que ocurren por el paso del gas a través de dicho medio poroso. La interacción con este actúa restando

cantidad de movimiento al gas (macroscópicamente, lo podríamos comparar con el rozamiento), lo que explica la disminución de la presión del gas al atravesarlo. Como la idea de este proceso es licuar gases, lo que queremos averiguar es bajo qué condiciones la temperatura del gas descenderá al atravesar el tapón. Es decir, si T_1 es la temperatura del gas antes de atravesar el tapón, cuál será la temperatura T_2 del gas luego de atravesarlo.

Analicemos la situación. Supongamos una masa m de gas situada entre los dos planos representados por las líneas A y B de la figura, suficientemente separados como para que el volumen ocupado por el tapón sea despreciable (podemos imaginar al tapón como una hoja de celofán)



Inicialmente, m está toda a la izquierda, ocupando cierto volumen V_1 , correspondiente a la presión p_1 . Al fluir, m pasa a la derecha, ocupando un volumen V_2 , que corresponde a p_2 .

En este proceso, la energía interna de m cambia:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E(T_2, p_2) - E(T_1, p_1) = Q - W \quad (1)$$

Como las paredes están aisladas y el gas, en estado de régimen, está, de ambos lados del tapón, a la misma temperatura de las paredes, no hay intercambio de Q entre el gas y las paredes:

$Q = 0$ (solo hay un gradiente de temperatura en la zona del tapón, pero es despreciable frente a toda la tubería)

Respecto del trabajo, el gas tiene bien definida su presión a ambos lados del tapón, por lo que es indistinto calcular el trabajo que hace la masa m o el trabajo que el resto del gas hace sobre m . Calculemos este último, dividiéndolo en dos etapas:

- Del lado izquierdo, la masa m es empujada por el resto del gas, de presión p_1 , desde el volumen que ocupa inicialmente, V_1 , hasta un volumen nulo (cuando pasa del otro lado):

$$dW_{ext,1} = -p_1 dV \Rightarrow W_{ext,1} = -p_1(0 - V_1) = p_1 V_1$$

- Del lado derecho, la masa m va ocupando un volumen que pasa de ser nulo hasta V_2 , contra la presión del resto del gas, p_2 :

$$dW_{ext,2} = -p_2 dV \Rightarrow W_{ext,2} = -p_2(V_2 - 0) = -p_2 V_2$$

- El trabajo externo total sobre m es, entonces:

$$W_{ext} = W_{ext,1} + W_{ext,2} = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

y, por lo tanto, el trabajo que hace m es:

$$W = -W_{ext} = p_2 V_2 - p_1 V_1$$

Entonces, en la expresión del primer principio (1):

$$E_2 - E_1 = Q - W = -p_2 V_2 + p_1 V_1 \Rightarrow \boxed{\begin{matrix} E_1 + p_1 V_1 = E_2 + p_2 V_2 \\ H_1 = H_2 \end{matrix}}$$

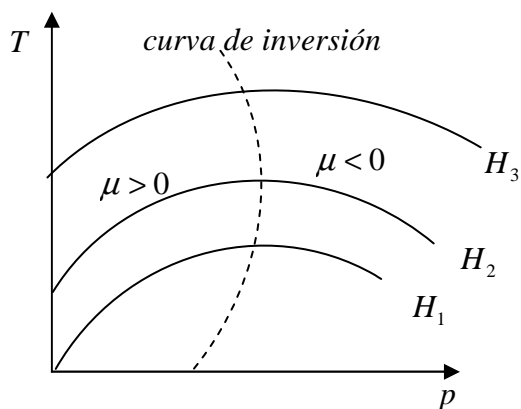
Acabamos de encontrar un resultado muy importante (y bastante inesperado). En el proceso de estrangulación la entalpía se mantiene constante es decir, es un proceso *isoentálpico*. Noten que el paso del gas a través del tapón conlleva procesos irreversibles de desequilibrio muy complicados, que podemos “puentear” usando el dato de que la entalpía se mantiene constante (a menos, claro, que nuestro interés sea estudiar el paso de un gas por un medio poroso, pero ese no es el caso)

Una primera consecuencia de este resultado es que, si queremos enfriar un gas, no nos molestemos en hacer pasar por la tubería un gas muy diluido (o sea, un gas ideal). Por qué? Recordemos que, para un gas ideal la entalpía $H = H(T)$; entonces:

$$H(T_2) = H(T_1) \Rightarrow T_2 = T_1$$

o sea, un gas ideal no sufre ningún cambio de temperatura.

- En el caso de un gas real, conociendo la función $H(T, p)$, se pueden construir, en un diagrama (p, T) , curvas isoentálpicas, es decir $T(p)|_H$. Estas curvas están tabuladas para muchos gases de interés y, en general presentan máximos como los de la figura. La curva de inversión (de la pendiente) une todos esos máximos.



De la figura se observa que, como resultado del proceso, cuando disminuye la presión, la temperatura puede aumentar, disminuir o permanecer constante, según dónde nos ubiquemos respecto de la curva de inversión. Un parámetro importante es, entonces, el coeficiente de Joule-Thompson, que nos da la pendiente de las curvas isoentálpicas:

$$\mu = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H$$

Vamos a calcular este coeficiente.

En primer lugar, vemos que T va a disminuir para $dp < 0$ si $\mu > 0$ (conviene pre-enfriar el gas, por ejemplo con una expansión libre). Veamos cómo se entiende esto desde el punto de vista molecular. Ya vimos que para el gas ideal, no hay cambio de temperatura. La pregunta es qué diferencia un gas ideal de un gas real. Tengamos en cuenta que, a diferencia del gas real, en el gas ideal, diluido, la energía potencial de interacción intermolecular es despreciable frente a su energía cinética. Vamos a analizar cómo se comporta un gas real, a diferencia de un gas ideal.

Cuando es real, la ecuación de estado de cualquier gas puede escribirse como un desarrollo en serie de potencias de la densidad $\rho = \frac{N}{V}$, llamado *desarrollo del virial*. Notar que la variable del desarrollo es justamente la densidad, ya que es esta propiedad la que determina que un gas sea ideal o real. Entonces, para un gas real:

$$p = kT[\rho + A_2(T)\rho^2 + A_3(T)\rho^3 + \dots]$$

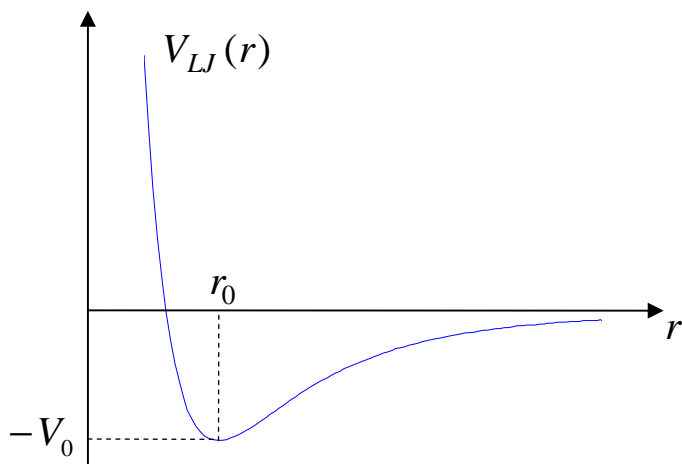
donde $A_i(T)$ se llaman *coeficientes del virial* y dependen solo de la temperatura (no pueden depender de N y V porque estos están en la variable del desarrollo). Noten que la ecuación de estado del gas ideal (que corresponde a $\rho \ll \ll$) es el primer orden del desarrollo. A medida que la densidad aumenta, se van agregando más términos al desarrollo.

Como nuestro interés es ver por qué un gas real cambia su T y un gas ideal no, vamos a considerar un gas real un poco más denso que un gas ideal, para compararlo con este. O sea, vamos a cortar el desarrollo a segundo orden:

$$p \cong kT\rho(1 + A_2(T)\rho) \quad (2)$$

- Veamos cualitativamente cómo se comporta el coeficiente $A_2(T)$. Esto podemos hacerlo, comparando para diferentes temperaturas, el comportamiento de la presión del gas real frente a la del ideal, teniendo en cuenta que $T \rightarrow$ *energía cinética*. Para ello, consideremos el potencial de interacción entre las moléculas, llamado

potencial de Lennard –Jones. Este potencial tiene en cuenta los efecto electrostáticos (preponderantes a distancias grandes, comparadas con las dimensiones moleculares) y cuánticos (a distancias cortas) entre dos moléculas, en función de la distancia intermolecular.



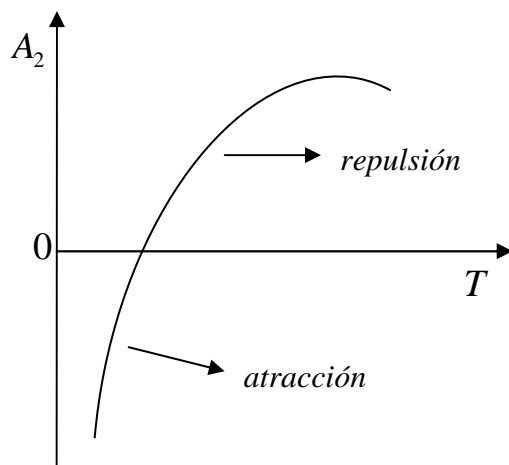
El potencial de Lennard-Jones:

$$V_{LJ}(r) = V_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

Tomemos como parámetro representativo de la energía cinética a kT y veamos distintos casos, variando la temperatura:

- 1) $kT < V_0$: las moléculas tienen más probabilidad de estar en su configuración de energía mínima, donde la interacción es atractiva. Esta atracción tiende a reducir la presión del gas real frente a la del gas ideal, ya que las moléculas tienden a estar más juntas $\Rightarrow p(\text{gas real}) < p(\text{gas ideal}) \Rightarrow A_2(T) < 0$.
- 2) $kT > V_0$: las moléculas son afectadas mínimamente por la presencia del mínimo de potencial, siendo el efecto predominante la interacción fuertemente repulsiva. Esto aumenta la presión del gas real por encima de la del gas real, $\Rightarrow p(\text{gas real}) > p(\text{gas ideal}) \Rightarrow A_2(T) > 0$
- 3) $kT \gg V_0$: la energía cinética se hace tan grande que las moléculas pueden vencer algo su repulsión para aproximarse más entre sí que a T más baja (como 2)). Esto hace que haya una ligera tendencia a que disminuya la presión respecto del caso 2) (aunque aún es mayor que la del gas ideal), y por lo tanto, también disminuye $A_2(T)$ (si bien, sigue siendo $A_2(T) > 0$).

Estas consideraciones cualitativas nos muestran cómo se comporta el coeficiente $A_2(T)$:



- Teniendo en cuenta estas consideraciones, vamos a calcular el coeficiente μ . Para ello, usemos el dato fundamental $H = cte \Rightarrow dH = 0$:

$$dH = TdS + Vdp = 0$$

Tenemos que hacer “aparecer” dp y dT para poder escribir el coeficiente μ . Elegimos, entonces, como variables independientes a T y p . Desarrollamos el diferencial exacto dS :

$$dH = T \left[\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p dT + \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T dp \right] + Vdp = 0$$

Pero $C_p = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p$, capacidad calorífica del gas a presión constante:

$$dH = C_p dT + \left[T \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T + V \right] dp = 0 \Rightarrow \mu = - \frac{T \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T + V}{C_p}$$

Todavía tenemos esta derivada $\frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T$ que no conocemos (entre nuestros datos no está la entropía). Pero usamos

la relación de Maxwell:

$$\frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T = - \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$$

con lo que resulta:

$$\boxed{\mu = - \frac{V - T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p}{C_p}}$$

La derivada vamos a calcularla a partir de la ecuación de estado del gas (2). Vamos a hacer una aproximación.

En la ecuación de estado:

$p \cong kT \frac{N}{V} \left(1 + \frac{N}{V} A_2(T) \right)$ el término $\frac{N}{V} A_2(T)$ es un término correctivo que es $\ll 1$. Entonces hacemos:

$\frac{N}{V} \approx \frac{p}{kT}$ (valor en primera aproximación). Con esto:

$$p \cong \frac{N}{V} (kT + pA_2(T)) \Rightarrow V = N \left(\frac{kT}{p} + A_2(T) \right)$$

(En rigor, lo que estamos haciendo es dar vuelta la serie)

Con esto: $\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = N \left(\frac{k}{p} + \frac{\partial A_2}{\partial T} \right)$

Finalmente:

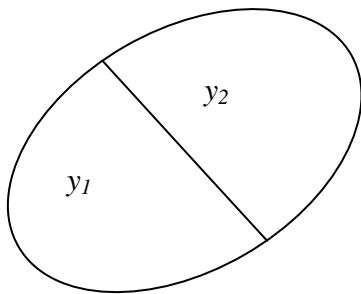
$$\mu = \frac{N}{C_p} \left(T \frac{\partial A_2}{\partial T} - A_2 \right)$$

Como A_2 es una función creciente de T en casi todo el rango de temperaturas, $\frac{\partial A_2}{\partial T} > 0$. Podemos ver lo siguiente. A bajas temperaturas, en las que predomina la atracción molecular, $A_2 < 0 \Rightarrow \mu > 0$; a temperaturas altas, donde predomina la repulsión, $A_2 > 0$ y suficientemente grande para que $\mu < 0$. La existencia de la curva de inversión en la que $\mu = 0$ refleja un balance entre atracción y repulsión moleculares. Es decir, esta situación es similar a lo que ocurre con el gas ideal. Por lo tanto, vemos que es la interacción entre las moléculas la responsable de que la temperatura cambie al cambiar la presión en este proceso.

-----⊗-----

Antes de desarrollar el siguiente tema, hagamos una distinción entre los parámetros termodinámicos.

Supongamos que dividimos un sistema en dos subsistemas:



- Parámetro *extensivo* es aquel parámetro y tal que:

$$y = y_1 + y_2$$

Por ejemplo: $V, m, \langle E \rangle, S$ (si la energía de interacción entre las partes es despreciable).

- Parámetro *intensivo* es aquel parámetro y tal que:

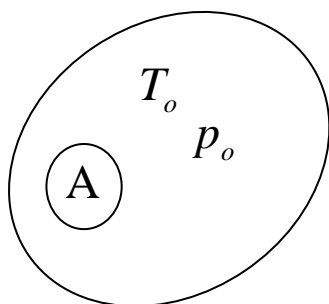
$$y = y_1 = y_2$$

Por ejemplo: p, T , y cantidades definidas por unidad, como $\langle \varepsilon \rangle$ (energía media por molécula).

-----⊗-----

2) Condiciones de estabilidad de una sustancia homogénea.

Como ejemplo sencillo, consideremos un sistema formado por una única fase.



Enfoquemos nuestra atención sobre alguna parte pequeña pero macroscópica, A, con un número fijo de partículas. El resto del sistema es entonces muy grande respecto de A y actúa como una fuente con $T_o = cte$ y $p_o = cte$.

Entonces, la condición de equilibrio estable de A es que su función de Gibbs sea un mínimo (cf. clase 6). Si la función de Gibbs del sistema total es:

$$G = E - T_o S + p_o V$$

por ser una propiedad extensiva, la función de Gibbs de la porción A será:

$$G_A = E_A - T_o S_A + p_o V_A = \frac{N_A}{N} E - T_o \frac{N_A}{N} S + p_o \frac{N_A}{N} V$$

Vamos a determinar cuál es la condición de equilibrio de A y bajo qué condiciones ese equilibrio es estable.

Para eso, consideremos dos casos:

2.1) Estabilidad frente a variaciones de temperatura.

Sean T y V los dos parámetros macroscópicos independientes que especifican el macroestado de A. Supongamos una situación en la que V permanece constante pero, por una fluctuación, puede variar T .

Como G_A debe ser un mínimo para que el sistema esté en equilibrio, planteamos:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial G_A}{\partial T} \Big|_V = 0 \\ \frac{\partial^2 G_A}{\partial T^2} \Big|_V > 0 \end{array} \right\} \text{para } T = T^*$$

Entonces:

$$\frac{\partial G_A}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial E_A}{\partial T} \Big|_V - T_o \frac{\partial S_A}{\partial T} \Big|_V \Big|_{T=T^*} = 0 \quad (1)$$

Por el primer principio: $TdS = dE + pdV = dE$ (a $V=cte$)

$$\Rightarrow T \frac{\partial S_A}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial E_A}{\partial T} \Big|_V$$

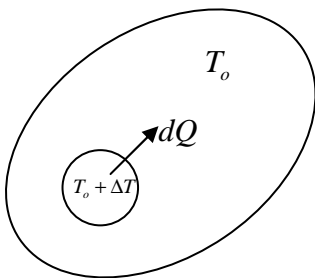
En (1):

$$\frac{\partial G_A}{\partial T} \Big|_V = \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) \frac{\partial E_A}{\partial T} \Big|_V \Big|_{T=T^*} = 0 \Rightarrow \boxed{T^* = T_o} : \text{condición de equilibrio de A (vaya novedad ...)}$$

Podemos ir más allá; como tiene que ser un mínimo:

$$\frac{\partial^2 G_A}{\partial T^2} \Big|_V = \frac{T_o}{T^2} \frac{\partial E_A}{\partial T} \Big|_V + \underbrace{\left(1 - \frac{T_o}{T}\right)}_{=0} \frac{\partial^2 E_A}{\partial T^2} \Big|_V \Big|_{T=T_o} > 0 \Rightarrow \boxed{\frac{\partial E_A}{\partial T} \Big|_V = C_V > 0}$$

Pensemos físicamente este resultado.



Supongamos que, por una fluctuación, la temperatura de A aumenta por encima de T_o . El proceso que debe entrar en juego para volver al equilibrio es la transferencia de Q desde A hacia el resto, de tal manera que $\Delta E_A < 0$, y esto debe producir una disminución de la temperatura de A, es decir $\Delta T_A < 0$. O sea, ΔE_A y ΔT_A deben tener el mismo signo, ie $\frac{\partial E_A}{\partial T} > 0$.

2.2) Estabilidad frente a fluctuaciones de volumen.

Otra vez:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial G_A}{\partial V} \Big|_T &= 0 \\ \frac{\partial^2 G_A}{\partial V^2} \Big|_T &> 0 \end{aligned} \right\} \text{para la condición de equilibrio}$$

$$\frac{\partial G_A}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial E_A}{\partial V} \Big|_T - T_o \frac{\partial S_A}{\partial V} \Big|_T + p_o$$

Del primer principio:

$$\left\{ \begin{aligned} TdS &= dE + pdV \\ T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T dV + \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V dT \right) &= \left(\frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T dV + \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V dT \right) + pdV \end{aligned} \right.$$

$$T_o \frac{\partial S_A}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial E_A}{\partial V} \Big|_T + p$$

$$\Rightarrow \frac{\partial G_A}{\partial V} \Big|_T = T_o \frac{\partial S_A}{\partial V} \Big|_T - p - T_o \frac{\partial S_A}{\partial V} \Big|_T + p_o = 0$$

$\Rightarrow \boxed{p = p_o}$ la condición de equilibrio es que la presión del subsistema se iguala a la del resto.

Para que sea estable:

$$\boxed{\frac{\partial^2 G_A}{\partial V^2} \Big|_T = - \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T > 0}$$

Cómo se entiende este resultado? Si aumenta el volumen de A, $\Delta V_A > 0$, por una fluctuación, su presión debe disminuir respecto de la del resto para garantizar que la fuerza neta sobre A ejercida por el resto sea tal que tienda a reducir su volumen al valor inicial.

Se define el *coeficiente de compresibilidad isotérmica*:

$$K = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T$$

con lo que, la condición de equilibrio estable es:

$$\boxed{K > 0}$$