

Trabajo práctico N° 4

Funciones Respuesta y Estabilidad - 27/09/24

Constantes útiles: $R \approx 8,31 \text{ Joule}/(\text{molK})$; $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Problema 1. Se definen los coeficientes de expansión térmica (α), compresibilidad isotérmica (κ_T) y compresibilidad adiabática (κ_S) como:

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P, \quad \kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T, \quad \kappa_S \equiv -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S.$$

Mientras que los calores específicos molares son:

$$c_P = \frac{T}{N} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P, \quad c_V = \frac{T}{N} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V.$$

Usando las ecuaciones de estado ($u = cRT$ y $Pv = RT$) calcular estas funciones respuesta para un gas ideal.

Problema 2.

a) Demostrar que valen las siguientes relaciones entre las funciones respuesta:

i) $c_P - c_V = \frac{Tv\alpha^2}{\kappa_T}.$

ii) $c_P = \frac{Tv\alpha^2}{\kappa_T - \kappa_S}.$

iii) $c_V = \frac{Tv\alpha^2\kappa_S}{(\kappa_T - \kappa_S)\kappa_T}$ (usando las dos anteriores).

b) Verificar dos de las anteriores para un gas ideal.

c) ¿Cuántas de las anteriores funciones respuesta son independientes? Justificar.

Problema 3. En el experimento de Joule-Thomson un gas a alta presión se deja pasar a través de un tabique poroso a una región de baja presión. Este proceso es irreversible. Dependiendo del gas y de las condiciones iniciales, el gas podrá calentarse o enfriarse.

a) Considerando que el cilindro que contiene el gas es adiabático, y usado el pasaje de un mol, mostrar que en este proceso la entalpía final es igual a la entalpía inicial.

b) Si la diferencia de presiones ΔP es pequeña, el cambio en temperatura ΔT puede aproximarse por medio de:

$$\Delta T \approx \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H \Delta P.$$

Mostrar que este coeficiente en función de α y c_P puede expresarse como:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H = \frac{v}{c_P} (\alpha T - 1).$$

- c) Calcular este coeficiente para un gas ideal.
- d) Para una gas que obedece la ecuación de estado de van der Waals, obtenga una expresión para la temperatura de inversión, dada por $\alpha T_i = 1$, en función de v . Probar que para el límite de bajas densidades ($\frac{b}{v} \ll 1$) la temperatura de inversión está dada por: $T_i = \frac{2a}{Rb}$.
- e) Muestre que la expansión de Joule-Thomson es un proceso irreversible. Evalúe para ello un pequeño cambio de la entropía con la presión a entalpía constante: $\Delta S = \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_H \Delta P$.

Problema 4. Considerar el gas N_2 como un gas de van der Waals suponiendo que está a $T = 300K$ y $P_i = 200bar$. Esto es el punto (a) del gráfico $T - S$ adjunto más abajo.

- a) Obtener el valor del coeficiente de Joule-Thompson si $c_P = 29,12J/molK$
- b) Estime la variación de temperatura para las presiones finales de $P_f = 150, 100$ y $1bar$.
- c) Compare con el gráfico adjunto más abajo ¿A qué atribuye las diferencias?

Problema 5. Se comprime reversiblemente de 1 a 10 atm una cierta masa m de hexano líquido a la temperatura $T = 300 K$ en un recipiente de paredes adiabáticas.

- a) ¿Espera una gran variación en el volumen?
- b) Determinar la magnitud y el signo de la variación de temperatura ΔT del líquido ($\Delta T \ll T$); sabiendo que para hexano la densidad es $\rho = 0,7gr/cm^3$, el coeficiente de dilatación isobárico es $\alpha = 1,310^{-3}K^{-1}$, y la capacidad calorífica por unidad de masa a presión constante $C_P = 25J/(g K)$.

Problema 6. Considere un sistema aislado compuesto de dos subsistemas. Para estos sistemas la energía está dada por la ecuación fundamental $U(S, V, N)$ para el sistema pequeño y $U'(S', V', N')$ para el sistema grande. Supondremos $\frac{N}{N'}$ es arbitrariamente pequeño (estabilidad *intrínseca*). En esta representación el estado de equilibrio corresponde a un mínimo de la energía total manteniendo constantes el resto de las cantidades de todo el sistema con las que se define la energía ($S_T = S + S'$; $V_T = V + V'$; $N_T = N + N'$). Suponiendo N, N' constantes, un pequeño incremento de la energía total, se escribe como:

$$\Delta U_T = \Delta [Nu(s, v) + N'u'(s', v')] = N \left(du + \frac{d^2u}{2} + \dots \right) + N' \left(du' + \frac{d^2u'}{2} + \dots \right)$$

- a) Aplicar las condiciones de equilibrio (es decir que U_T sea un mínimo) para las variables s y v del sistema chico, para demostrar que deben valer:

$$P = P'; \quad T = T';$$

y las condiciones de estabilidad :

$$\left. \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right|_s > 0 \quad ; \quad \frac{\left. \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right|_v \left. \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right|_s - \left(\left. \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} \right) \right)^2}{\left. \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right|_s} > 0$$

Indicación: para estas últimas expresar el diferencial de segundo orden d^2u en términos del diferencial dP de la presión $P(s, v)$, eliminando el diferencial de volumen dv .

b) Mostrar que el primer criterio puede escribirse como:

$$\kappa_S \equiv -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_S > 0$$

mientras que el segundo lleva a la condición:

$$c_P \equiv T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_P > 0$$

c) Usando las tres relaciones del ejercicio 2a) mostrar que desde estas dos condiciones se deducen las siguientes:

$$c_P > c_V > 0 \quad ; \quad \kappa_T > \kappa_S > 0.$$

Problema 7.

a) Mostrar que la ecuación fundamental de una gas ideal satisface los criterios de estabilidad intrínseca: condiciones suficientes $c_V > 0$ y $\kappa_T > 0$ (o bien $c_P > 0$ y $\kappa_S > 0$).

b) ¿Es posible que haya más de una fase en una gas ideal?

Problema 8. Mostrar que la ecuación de estado de van der Waals $P(v, T)$ **no** satisface los criterios de estabilidad intrínseca para todos los valores de los parámetros. Para ello escribir la condición $0 < \kappa_T$ de la forma $\phi(v) < T$ y comprobar que para v fijo existen temperaturas que violan la condición. Graficar esquemáticamente las curvas de P en función de v para T constante (isotermas del gas) para alguna de estas temperaturas e indicar la región de inestabilidad.

Problema 9. Suponga que las siguientes son ecuaciones fundamentales de sistemas físicos. Indicar cuáles de ellas violan los criterios de estabilidad (A, B, C, D y E son constantes positivas):

a) $S(U, V, N) = A(NVU)^{\frac{1}{3}}$

b) $U(S, V, N) = D \left(\frac{S^3 V^4}{N^5} \right)^{1/2}$

c) $F(T, V, N) = -E \left(\frac{N^5 T}{V^3} \right)^{1/2}$.

d) $H(S, P, N) = \frac{BS^2 P^{1/2}}{N}$.

e) $G(T, P, N) = CP^2 T^{1/2} N$.

f) ¿Alguno de estos sistemas pueden presentar transición de fase?

Expansión de Joule - Thomson

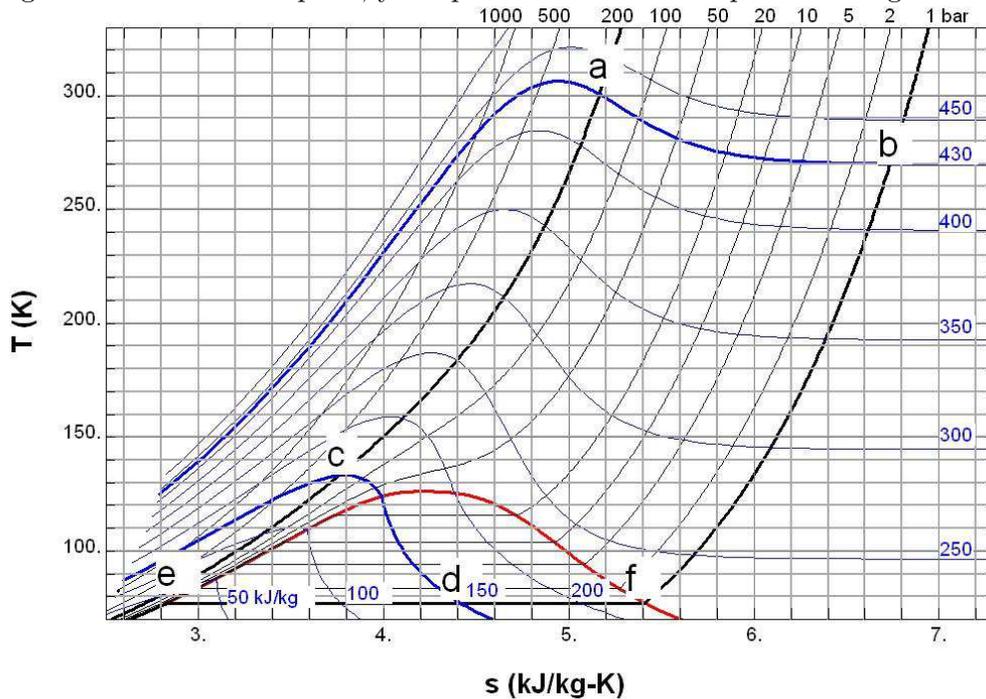
La figura muestra el diagrama T-s del nitrógeno, indicando varios puntos específicos:

- | | | | | |
|----|------------------------|-------------------------|--------------------------------------|--|
| a) | $T = 300 \text{ K}$, | $P = 200 \text{ bar}$, | $s = 5.16 \text{ kJ}/(\text{kgK})$, | $h = 430 \text{ kJ}/\text{kg}$; |
| b) | $T = 270 \text{ K}$, | $P = 1 \text{ bar}$, | $s = 6.79 \text{ kJ}/(\text{kgK})$, | $h = 430 \text{ kJ}/\text{kg}$; |
| c) | $T = 133 \text{ K}$, | $P = 200 \text{ bar}$, | $s = 3.75 \text{ kJ}/(\text{kgK})$, | $h = 150 \text{ kJ}/\text{kg}$; |
| d) | $T = 77.2 \text{ K}$, | $P = 1 \text{ bar}$, | $s = 4.40 \text{ kJ}/(\text{kgK})$, | $h = 150 \text{ kJ}/\text{kg}$; |
| e) | $T = 77.2 \text{ K}$, | $P = 1 \text{ bar}$, | $s = 2.83 \text{ kJ}/(\text{kgK})$, | $h = 28 \text{ kJ}/\text{kg}$ (líquido); |
| f) | $T = 77.2 \text{ K}$, | $P = 1 \text{ bar}$, | $s = 5.41 \text{ kJ}/(\text{kgK})$, | $h = 230 \text{ kJ}/\text{kg}$ (gas). |

La expansión JT es isentálpica: por ejemplo, la expansión desde **a** sigue la isentálpica de 430 kJ/kg hasta el punto **b**, de modo que la expansión desde 200 a 1 bar da un enfriamiento desde 300 a 270K.

A su vez la expansión desde **c** hasta **d**, a lo largo de la isentálpica de 150 kJ/kg, lleva a un punto en la región de coexistencia de fases a 72.2 K, donde coexisten **e** y **f** con 40% en masa de fase líquida aproximadamente.

Figura 1: Curvas isentálpicas, y temperatura de inversión para el nitrógeno.



T-s diagram of nitrogen. The red dome represents the two-phase region with the low-entropy side (the saturated liquid) and the high-entropy side (the saturated gas). The black curves give the T-s relation along isobars. The pressures are indicated in bar. The blue curves are isenthalps (curves of constant specific enthalpy). The specific enthalpies are indicated in kJ/kg. The specific points a, b, etc., are treated in the main text