

**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 ( $\alpha$ ), compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ ) y compresibilidad adiabática ( $\kappa_S$ ) 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  $\Delta P$  es pequeña, el cambio en temperatura  $\Delta T$  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  $\alpha$  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  $\Delta T$  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 :

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

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

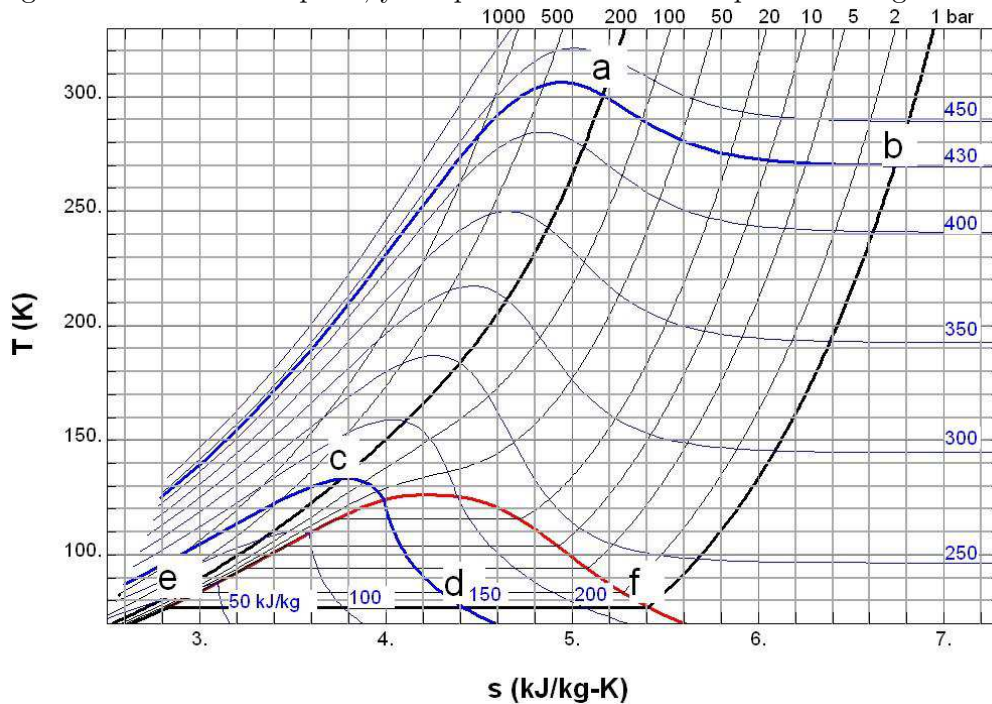
La figura muestra el diagrama T-s del nitrógeno, indicando varios puntos específicos:

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