Termodinámica **Curso 2023**

Trabajo práctico N° 4

Funciones Respuesta y Estabilidad - 27/09/23

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

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

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

Mientras que los calores específicos molares son:

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

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

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

   iii) $c_V = \dfrac{Tv\alpha^2\kappa_S}{(\kappa_T - \kappa_S)\kappa_T}$ (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:

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

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

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

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 ($\frac{b}{v} << 1$) 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 $P_i = 200bar$ [1].

a) Obtener el valor del coeficiente de Joule-Thompson si $c_P = 29{,}12 J/molK$

b) Estime la variación de temperatura para las presiones finales de $P_f = 150, 100$ y $1bar$.

c) Compare con el gráfico visto en la teoría ¿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 ($\Delta T << T$); sabiendo que para hexano la densidad es $\rho = 0,7 gr/cm^3$, el coeficiente de dilatación isobárico es $\alpha = 1,3 10^{-3} K^{-1}$, y la capacidad calorífica *por unidad de masa* a presión constante $C_P = 25 J/(g\ K)$.

Problema 6. Las condiciones de estabilidad en la representación energética se obtienen considerando que los estados de equilibrio estable corresponden 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 ($S_T;\ V_T;\ N_T$). Las condiciones necesarias y suficientes, considerando números de moles constantes, resultan:

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

a) Mostrar que el primer criterio puede escribirse como:

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

mientras que el segundo lleva a la condición:

$$c_P \equiv T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_P > 0$$

[1] Esto es el punto (a) del gráfico $T - S$ visto en la teoría.

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

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

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

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

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