

## 9. Aplicaciones de los potenciales termodinámicos

### 9.1. Enfriamiento y Licuefacción de gases

#### 9.1.1. Efecto Joule (expansión libre)

Las partículas en todos los gases neutros interactúan via un potencial que tiene una componente repulsiva a distancias muy cortas (carozo duro) y una interacción atractiva a distancias mayores que decae muy rápidamente con la misma. Si se deja que el gas se expanda, el mismo debe hacer trabajo contra dichas fuerzas atractivas y por lo tanto la temperatura debe disminuir. Este efecto puede ser aprovechado para enfriar un gas.

Consideremos entonces un gas encerrado en una cámara rígida y adiabática, con un volumen inicial  $V_i$  a una temperatura  $T_i$  y una presión  $P_i$ . El recipiente se encuentra conectado a otra cámara a través de una válvula, inicialmente cerrada. La segunda cámara es evacuada. La válvula se abre súbitamente y se deja expandir el gas libremente, con lo cual no hay trabajo neto  $W = 0$ . Mas aún, dado que ambas cámaras están aisladas, no hay flujo neto de calor  $Q = 0$  y por lo tanto la energía interna permanece constante  $\Delta U = 0$  durante el proceso. El único efecto de la expansión libre es una transferencia entre la energía potencial y la energía cinética de las partículas. El proceso es claramente no cuasiestático y la entropía aumenta aunque no haya flujo de calor. Durante la expansión, no podemos usar la termodinámica para describir el estado del sistema, ya que el mismo no se encuentra en equilibrio. Sin embargo, una vez finalizado el proceso el sistema estará nuevamente en equilibrio y podemos elegir cualquier camino cuasiestático para calcular los cambios en los parámetros termodinámicos entre los estados inicial y final. En particular, nos interesa el cambio en la temperatura  $\Delta T = T_f - T_i$ . Vamos a elegir un camino a energía constante  $U$  y número de moles constante que conecte los estados de volúmenes  $V_i$  y  $V_f$ . A lo largo de dicho camino tenemos

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{U,N} dV$$

La cantidad  $(\partial T/\partial V)_{U,N}$  se conoce como el *coeficiente de Joule*. Tenemos que

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{U,N} = - \frac{\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N}}{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}} = - \frac{1}{N c_v} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N}$$

Para un gas ideal,  $(\partial U/\partial V)_{T,N} = 0$  y el coeficiente de Joule se anula. Un gas ideal no realiza ningún tipo de trabajo (ni siquiera contra sí mismo) y por lo tanto la temperatura no cambia. Para el caso de un fluido de Van der Waals teníamos  $u = cRT - a/v$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{aN^2}{V^2}$$

Asumiendo el valor del calor específico de un gas ideal  $c_v = 3R/2$  tenemos

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{U,N} = - \frac{2aN}{3RV^2} \quad (286)$$

Integrando la Ec.(286) entre los volúmenes inicial y final podemos calcular el cambio relativo de temperatura en la expansión:

$$\frac{\Delta T}{T_i} = \frac{2aN}{3RT_i} \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right)$$

Como  $V_f > V_i$  la temperatura siempre disminuye. Para gases reales puede verse que esta disminución es en general bastante pequeña ( $< 10\%$ ), con lo cual el método no es muy efectivo.

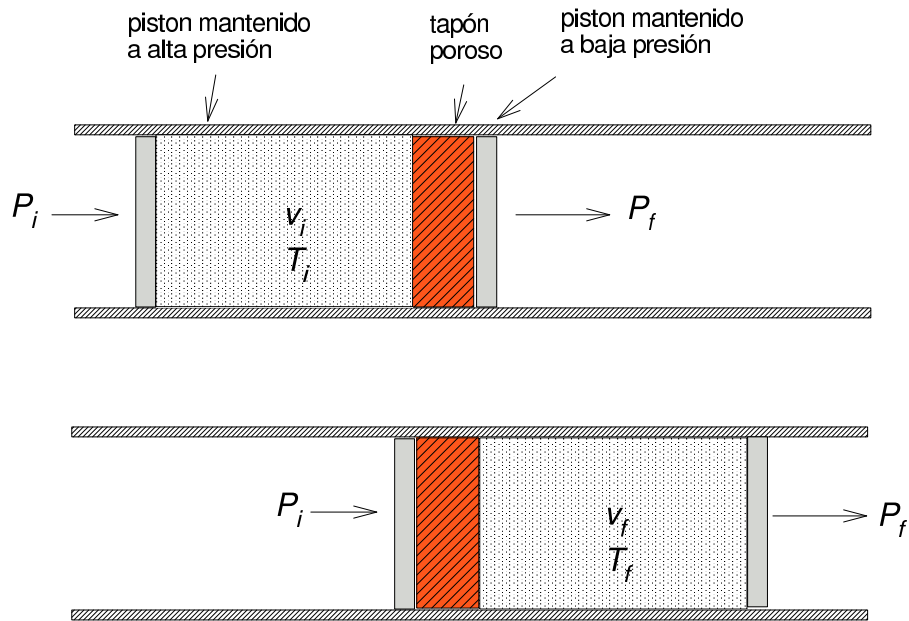


Figura 16: Representación esquemática del efecto Joule-Thomson.

### 9.1.2. Efecto Joule-Thomson

Un método mucho más efectivo que el anterior se basa en el llamado efecto Joule-Thomson que veremos a continuación, el cual es utilizado en la mayoría de las máquinas criogénicas estándar. En el método de Joule-Thomson se hace escurrir un gas a través de un tapón poroso, desde una cámara mantenida a alta presión a otra cámara a baja presión, como se muestra en la Fig.(16). Bajo ciertas circunstancias, que veremos a continuación, el gas se enfría o se calienta al pasar a través del tapón. Esto es, dependiendo de las presiones inicial y final, existe una temperatura inicial (llamada temperatura de inversión) por encima de la cual el cambio en temperatura es positivo y por debajo de la cual el cambio es negativo. En el caso de enfriado, el gas puede ser reinyectado en la cámara de alta presión mediante una bomba mecánica, repitiendo el proceso hasta licuar el gas. Para comenzar entonces el proceso es necesario enfriar previamente el gas por debajo de la temperatura de inversión.

Ambas cámaras se encuentran aisladas, de manera que el proceso global se asume adiabático. Al igual que en la expansión libre, el proceso no es cuasiestático (irreversible) y por lo tanto no podemos describir el estado del sistema durante el mismo mediante la termodinámica. Pero al igual que antes, podemos determinar los estados de equilibrio inicial y final y buscar un camino termodinámico que los conecte para calcular las variaciones en los parámetros termodinámicos. El trabajo total por mol del gas realizado por el pistón que empuja es  $P_i v_i$ ; el trabajo total por mol realizado por el gas sobre el pistón a baja presión es  $P_f v_f$ . El trabajo neto realizado sobre el gas es por lo tanto  $W = P_i v_i - P_f v_f$ . Dado que  $Q = 0$ , el cambio en la energía interna por mol del gas es  $\Delta u = W$  y por lo tanto

$$u_i + P_i v_i = u_f + P_f v_f$$

$$h_i = h_f$$

Podemos entonces elegir un camino isoentálpico que una los estados inicial y final. No obstante, hay que recalcar que esto es solo un artificio de cálculo. Durante el proceso de expansión, el sistema esta fuera del equilibrio y la entalpía ni siquiera esta definida.

Las curvas isoentálpicas en el espacio  $(T, P)$  para gases reales muestran un máximo, de manera que si partimos de una presión inicial a la derecha del mismo. un decremento de presión implica un incremento de temperatura, mientras que ,si partimos de una presión a la izquierda del máximo. la temperatura disminuye. El punto de máximo por lo tanto nos da la temperatura de inversión.

Para cambios pequeños en la presión, podemos calcular el cambio de temperatura como:

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{H,N} dP$$

El coeficiente  $\mu_{JT} = (\partial T / \partial P)_{H,N}$  se denomina coeficiente de Joule-Thompson y se puede expresar en términos de  $c_p$  y  $\alpha$  usando la técnica de reducción de derivadas que vimos en el capítulo anterior. Así

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{H,N} = - \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,N}}{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,N}} \quad (287)$$

Dado que  $H = H(S, P, N)$  y  $T$  es una magnitud derivada en esta representación,

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,N} = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,N} \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N} + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,N} = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N} + V$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,N} = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,N} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} = N c_p$$

Usando la relación de Maxwell

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N} = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} = -V\alpha$$

obtenemos finalmente

$$\mu_{JT} = \frac{v}{c_p} (T\alpha - 1) \quad (288)$$

Esta es la ecuación fundamental para el efecto Joule-Thompson. Para  $T\alpha > 1$  un decremento pequeño en la presión enfría el gas. La temperatura de inversión viene entonces dada por

$$\alpha T_{inv} = 1 \quad (289)$$

Para un gas ideal  $\alpha = 1/T$  y por lo tanto no hay cambio de temperatura en la expansión de Joule-Thompson, como era de esperar, ya que este efecto resulta de la interacción entre las moléculas. A temperaturas suficientemente altas, el comportamiento de todos los gases aproxima el del gas ideal, de manera que en esas condiciones no existe cambio de temperatura para ningún cambio de presión.

## 9.2. Reacciones químicas

En la sección 2.6 analizamos las condiciones de equilibrio para una reacción química descrita por

$$\sum_{j=1}^r \nu_j A_j \rightleftharpoons 0$$

en la representación entropía: La aplicación del principio de máxima entropía sujeto al vínculo

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dN_r}{\nu_r} = d\xi$$

o equivalentemente  $dN_j = \nu_j d\xi$ , nos llevó a la condición de equilibrio

$$\sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j = 0 \quad (290)$$

En la representación entropía los potenciales químicos son funciones del volumen y la energía interna, variables que son apropiadas para un sistema cerrado. Sin embargo, la situación experimental habitual es que las reacciones químicas se lleven a cabo en un recipiente abierto a la atmósfera, la cual actúa como un reservorio de presión y temperatura a la vez. En estas circunstancias la representación de Gibbs resulta particularmente apropiada. A temperatura y presión constantes tenemos entonces que

$$dG = \sum_j \mu_j dN_j = d\xi \sum_j \nu_j \mu_j$$

de donde reobtenemos la condición de equilibrio (290) con los potenciales químicos en función de  $T$  y  $P$ . Si los números de moles iniciales de las diferentes componentes son conocidos, la reacción se producirá hasta cierto punto en que los números de moles asuman los nuevos valores

$$N_j = N_j^0 + \nu_j \xi \quad (291)$$

De esta manera, la Ec.(290) es una única ecuación para la cantidad  $\xi$ , la cual nos da una medida de la cantidad de materia que ha intervenido en la reacción. La cantidad

$$\mathcal{A}(\xi) = \sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} \quad (292)$$

se conoce como *afinidad*. En equilibrio, tenemos entonces  $\mathcal{A}(\xi) = 0$ . La solución anterior al problema es apropiada, en tanto haya suficiente cantidad inicial de cada componente que interviene en la reacción. En otras palabras, los números de moles en la Ec.(291) no puede volverse negativos. El máximo valor de  $\xi$  para el cual todos los números molares son no negativos define la máxima extensión de la reacción en una dirección. En forma semejante, el mínimo valor de  $\xi$  para el cual todos los números molares son no negativos define la máxima extensión de la reacción en la dirección inversa. El valor de  $\xi$  en equilibrio debe estar entre estos dos valores. Se define entonces el *grado de reacción*  $\varepsilon$  como

$$\varepsilon = \frac{\xi - \xi_{min}}{\xi_{max} - \xi_{min}} \quad (293)$$

Es posible que una solución de la ecuación (290) nos arroje un valor de  $\xi$  mayor que  $\xi_{max}$  ( $\varepsilon > 1$ ) o menor que  $\xi_{min}$  ( $\varepsilon < 0$ ). En ese caso la reacción se termina cuando una de las componentes se

agota. El valor de equilibrio para  $\xi$  será entonces  $\xi_{max}$  ó  $\xi_{min}$ ;  $G$  no alcanzará su mínimo, pero tomará el menor valor posible accesible al sistema.

De la relación  $H = G + T S$ , tenemos a temperatura constante que  $dH = dG + T dS$  y por lo tanto

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \mathcal{A} + T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{P,T}$$

Usando

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\xi}$$

tenemos en equilibrio

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{P,T}^0 = T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{P,T}^0 = -T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}\right]_{P,\xi}^0 = -T \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial T}\right)_{P,\xi}^0 \quad (294)$$

El lado izquierdo de esta ecuación se conoce como *calor de reacción*; el mismo representa la cantidad de calor absorbido por unidad de reacción en la vecindad del equilibrio. Si esta cantidad es positiva, la reacción se dice *endotérmica*; si es negativa *exotérmica*.

### 9.3. Energía libre de Gibbs y potenciales químicos para una mezcla de gases

Veamos ahora la energía libre de Gibbs para una mezcla de gases ideales a partir de la expresión para la entropía Ec.(147), esto es

$$S = \sum_j N_j s_0 + \left(\sum_j c_j N_j\right) R \ln \frac{T}{T_0} + N R \ln \frac{V}{N v_0} - R N \sum_j x_j \ln x_j \quad (295)$$

donde  $x_j = N_j/N$  son las fracciones molares. A partir de la ecuación de estado  $PV = \sum_j N_j RT = N R T$  podemos expresar el volúmen en función de  $T$  y  $P$

$$V = N R T / P \quad (296)$$

la cual reemplazada en la Ec.(295) nos da  $S$  en función de  $T$ ,  $P$  y los números de moles. La energía interna, por otra parte, viene dada por  $U = \sum_j U_j(T, N_j)$ . Reemplazando estas expresiones en

$$G(T, P, N_1, \dots, N_r) = U - T S + P V$$

obtenemos (la derivación es dejada como ejercicio)

$$G(T, P, N_1, \dots, N_r) = \sum_j G_j(T, P, N_j) + N R T \sum_j x_j \ln x_j \quad (297)$$

donde  $G_j$  es la energía libre de Gibbs para la componente  $j$  aislada a temperatura y presión  $T$  y  $P$  respectivamente y  $N R T \sum_j x_j \ln x_j$  es el término de mezcla (derivado de la entropía de mezcla). Dado que  $G = \sum_j \mu_j N_j$ , resulta inmediato que

$$\mu_j(T, P, x_j) = \mu_j^{(0)}(T, P) + R T \ln x_j \quad (298)$$

donde  $\mu_j^{(0)}(T, P) = G_j/N_j$  es el potencial químico de la componente  $j$  aislada. Para una mezcla de gases ideales, el potencial químico de la componente  $j$  depende de los números molares a través de la fracción molar  $x_j$  exclusivamente.

Para una mezcla de gases reales debilmente interactuantes, podemos asumir que la energía libre de Gibbs tomará la forma (297) más un término de interacción  $G_{int}(T, P, N_1, \dots, N_r)$ , dependiente de la mezcla particular. Un modelo fenomenológico simple viene dado por:

$$G_{int}(T, P, N_1, \dots, N_r) = -\lambda \sum_{i \neq j} \frac{N_i N_j}{N} \quad (299)$$

con  $\lambda > 0$ . Utilizaremos este modelo mas adelante en diversas aplicaciones.

#### 9.4. Presión Osmótica

El fenómeno de ósmosis se presenta con frecuencia en la naturaleza, especialmente en sistemas biológicos. El mismo puede ser ilustrado mediante un experimento simple. Tomemos un recipiente con agua abierto; introduzcamos un tubo abierto en el extremo superior y cerrado en el inferior por una membrana permeable al agua, pero impermeable al azucar, como se ilustra en la Fig.17. Evidentemente el nivel de agua dentro del tubo será igual al nivel fuera del mismo. Ahora introduzcamos azucar por el extremo superior del tubo, dejando que se forme dentro del mismo una solución de agua azucarada. Veremos que el nivel de agua dentro del tubo sube hasta una altura  $h$  por encima del nivel fuera del tubo. El exceso de presión  $\pi = \rho_s h g$  (donde  $\rho_s$  es la densidad de la solución y  $g$  es la aceleración de la gravedad) se conoce como **presión osmótica**. Una vez alcanzado el equilibrio, la presión del lado de la membrana en contacto con la solución es mayor a la presión en el lado en contacto con el agua en una cantidad  $\pi$ . La membrana debe sostener este desbalance de fuerzas.

Para analizar las condiciones de equilibrio podemos simplificar el problema y considerar dos recipientes en ausencia de gravedad separados por una membrana rígida semipermeable y todo el conjunto a temperatura  $T$ . En uno de los recipientes tenemos agua pura y en el otro la solución azucarada. En equilibrio, habrá un desbalance de presiones a ambos lados de la membrana; si la presión en la cámara con agua pura es  $P_0$  la presión en la cámara con la solución azucarada será  $P_0 + \pi$ . Este desbalance de presiones es posible porque la membrana es rígida y no puede transmitir energía mecánica. Por otra parte, el agua puede fluir libremente a través de la membrana. De acuerdo con la Ec.(298) el potencial químico del agua en la solución es inferior al potencial químico del agua pura, ya que la fracción molar del agua es inferior a uno. Si bien la Ec.(298) fué derivada para una mezcla de gases ideales, puede verse que en general el potencial químico es una función creciente de la fracción molar. De esta manera, el agua fluye hacia la solución para aumentar la fracción molar del agua en la misma (o disminuir la concentración de azucar), a fin de equilibrar los potenciales químicos. En equilibrio, el potencial químico del agua en ambas cámaras debe ser igual.

Sean  $N_w$  y  $N_s$  los números molares del agua y el azucar. Dado que los potenciales químicos son magnitudes intensivas, los mismos dependen de los números molares a través de las fracciones molares, o equivalentemente de la concentración  $N_s/N_w$ , ya que

$$x_w = \frac{N_w}{N_w + N_s} = \frac{1}{1 + N_s/N_w} \quad x_s = \frac{N_s}{N_w + N_s} = \frac{N_s/N_w}{1 + N_s/N_w}$$

Dado que  $x_w + x_s = 1$ , tenemos entonces un único parametro independiente, que vamos a elegir  $x_s$ . Si  $\mu_w^0(T, P)$  es el potencial químico del agua pura, la condición de equilibrio es entonces:

$$\mu_w^0(T, P_0) = \mu_w(T, P, x_s) \quad (300)$$

donde  $P = P_0 + \pi$ . Dado que estamos expresando el problema en términos de  $T$  y  $P$ , la representación adecuada es la de Gibbs. Para estimar los potenciales químicos, vamos a considerar el modelo para una mezcla de fluidos interactuantes dado por la ecuaciones (297) y (299), esto es,

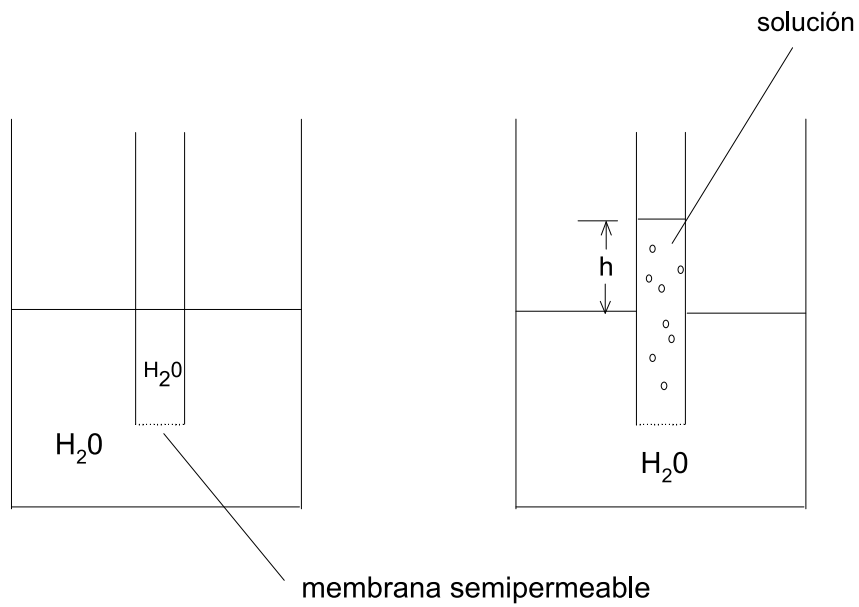


Figura 17: La membrana semipermeable soporta la presión osmótica  $\pi = \rho_s g h$  de la columna de altura  $h$  de una solución de agua con azúcar.

$$G(T, P, N_w, N_s) = N_w \mu_w^0(T, P) + N_s \mu_s^0(T, P) + N_w RT \ln x_w + N_s RT \ln x_s - \lambda \frac{N_w N_s}{N} \quad (301)$$

El potencial químico del agua en la solución viene dado por

$$\mu_w(T, P, x_s) = \left( \frac{\partial G}{\partial N_w} \right)_{P, T, N_s} = \mu_w^0(T, P) - \lambda x_s^2 + RT \ln(1 - x_s) \quad (302)$$

donde hemos usado  $x_w = 1 - x_s$ . La condición de equilibrio viene entonces dada por

$$\mu_w^0(T, P_0) = \mu_w^0(T, P_0 + \pi) - \lambda x_s^2 + RT \ln(1 - x_s) \quad (303)$$

Esto nos da una ecuación para la presión osmótica  $\pi$  en función de  $T$  y la concentración de soluto  $x_s$ . Dado que  $\mu_w^0(T, P) = G_w^0(T, P, N_w)/N_w$  tenemos que

$$\left( \frac{\partial \mu_w^0}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{N_w} \left( \frac{\partial G_w^0}{\partial P} \right)_{T, N_w} = \frac{V_w^0}{N_w} = v_w^0(T, P)$$

donde  $v_w^0(T, P)$  es el volumen molar del agua en ausencia de azúcar. Ahora bien, el agua al igual que la mayoría de los líquidos es sumamente incompresible. La compresibilidad del agua a  $0^\circ C$  es  $\kappa_T = 4,67 \times 10^{-5} \text{ 1/atm}$ . El volumen molar por lo tanto permanece aproximadamente constante para cambios no muy grandes en la presión. Podemos por lo tanto integrar la ecuación anterior y obtener

$$\mu_w^0(T, P_0 + \pi) - \mu_w^0(T, P_0) = v_w^0 \pi \quad (304)$$

A fin de obtener una expresión de la presión osmótica en términos de magnitudes medibles, vamos a simplificar aún más la situación considerando una solución muy diluida, esto es  $N_s/N_w \ll 1$  y por lo tanto  $x_s \approx N_s/N_w \ll 1$ . En estas circunstancias, el volumen del agua pura será aproximadamente igual a volumen de la mezcla:  $V_w^0 = N_w v_w^0 \approx V$ . Además, dado que  $x_s \ll 1$  podemos desarrollar  $\ln(1 - x_s) = -x_s - x_s^2/2 - \dots$ . A primer orden en  $x_s$  tenemos por lo tanto de la Ec.(303)

$$\pi \approx \frac{N_s RT}{V} \quad (305)$$

La ecuación (305) se conoce como **ley de van't Hoff** y luce muy similar a la ecuación de estado de un gas ideal. Esto no es casualidad, ya que al considerar un gas muy diluido hemos despreciado el término de interacción entre moléculas del soluto y el solvente. En esta situación, vemos que la presión osmótica es fundamentalmente un efecto entrópico (derivado de la entropía de mezcla), si bien para concentraciones mayores la interacción será también importante. Como ejemplo final, consideremos la predicción de la ley de van't Hoff para una solución de  $N_s = 0,1$  moles de azúcar en un  $Kg$  de agua. El peso molecular del agua es  $18 \text{ gr/mol}$ , lo cual nos da  $55.56$  moles de agua en  $1 \text{ Kg}$ . Reemplazando en la Ec.(305) obtenemos

$$\pi = \frac{0,1 \times (8,317 \text{ J/K})(303 \text{ K})}{10^{-3} \text{ m}^3} = 2,53 \times 10^5 \text{ Pa} \approx 2,5 \text{ atm}$$

a temperatura ambiente (el valor medido es  $\pi = 2,52 \times 10^5 \text{ Pa}$ ).