

## Métodos de Enfriamiento

**Expansión libre:** Una expansión libre es un proceso fuera de equilibrio donde la entropía aumenta sin transferencia de calor y la energía se mantiene constante.

$$dT = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U dV,$$

donde  $\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U$  es el coeficiente Joule.

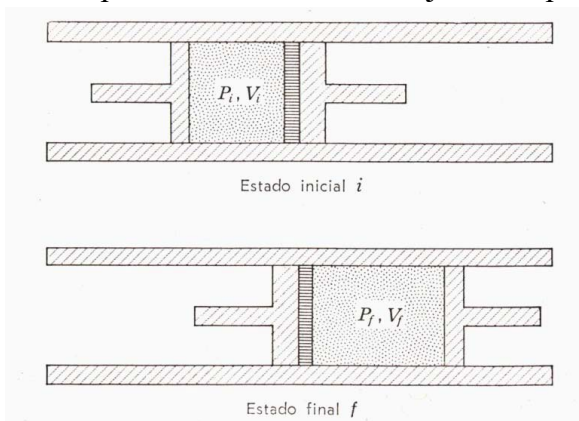
$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{UN} = \frac{\partial(T, U, N)}{\partial(V, U, N)} \frac{\partial(T, V, N)}{\partial(T, V, N)} = \frac{\partial(T, U, N)}{\partial(T, V, N)} \frac{\partial(T, V, N)}{\partial(V, U, N)} = - \frac{\partial(U, T, N)}{\partial(V, T, N)} \frac{\partial(T, V, N)}{\partial(U, V, N)}$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{UN} = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{TN} \left. \frac{\partial T}{\partial U} \right|_{VN} = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{TN} \frac{1}{Nc_v}$$

**Enfriamiento de Joule Thomson:** Se hace pasar un gas desde una región de alta presión a través de un tabique poroso hacia una región de baja presión en un recipiente con paredes adiabáticas.

¿En qué se diferencia de una expansión libre?

En el caso de la expansión de Joule Thomson también es irreversible y se producen cambios de entropía sin transferencia de calor, pero en este caso la presiones inicial y final están fijas. Por lo tanto, podemos calcular el trabajo hecho por el gas:



$$W = P_i V_i - P_f V_f = U_f - U_i \text{ (dado que } Q=0\text{)}$$

$$P_i V_i + U_i = P_f V_f + U_f$$

$$H_i = H_f$$

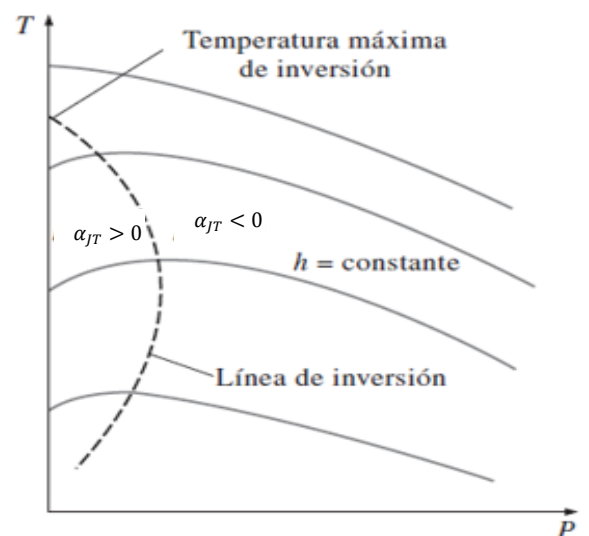
La ecuación indica que en el proceso la entalpía final e inicial son iguales, pero debemos recordar que es un proceso fuera de equilibrio. Si consideramos un proceso isoentálpico para pequeñas diferencias de presión escribimos:

$$dT = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H dP$$

El coeficiente se puede escribir (problema 6 práctica 3):  $\alpha_{JT} = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H = \frac{v}{c_p} (T\alpha - 1)$ . La temperatura a la que el coeficiente cambia de signo, es la temperatura de inversión:  $T_{inv} = \frac{1}{\alpha}$ .

¿Qué implica el cambio de signo en el coeficiente?

Dependiendo de las condiciones iniciales el gas puede enfriarse o calentarse al expandirse, según sea  $\alpha_{JT} > 0$  o  $< 0$ , respectivamente. La línea punteada indica los valores de la temperatura de inversión en función de T y P, esta línea se denomina curva de inversión. La intersección de esta curva con el eje de temperatura es el punto máximo de inversión.



La figura muestra isentálpicas  $T(P)$  del helio. Consideremos una temperatura menor al punto máximo de inversión. Al movernos a través de una isentálpica disminuyendo la presión aumentamos la temperatura mientras se cumpla que  $P > P_{inv}$ , pero si superamos  $T = T_{inv}$  ( $\alpha_{JT}=0$ ) si seguimos disminuyendo la presión comenzaremos a enfriar.

¿Cómo se comportan las isentálpicas a medida que aumenta la temperatura?

En base al comportamiento anterior, ¿cómo espera que se comporte un gas ideal? ¿Cuánto debería valer su  $\alpha_{JT}$ ?

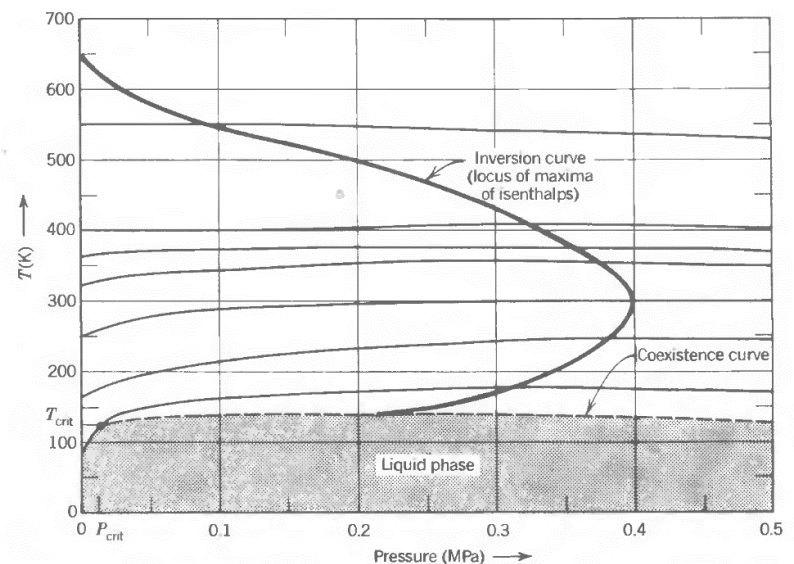
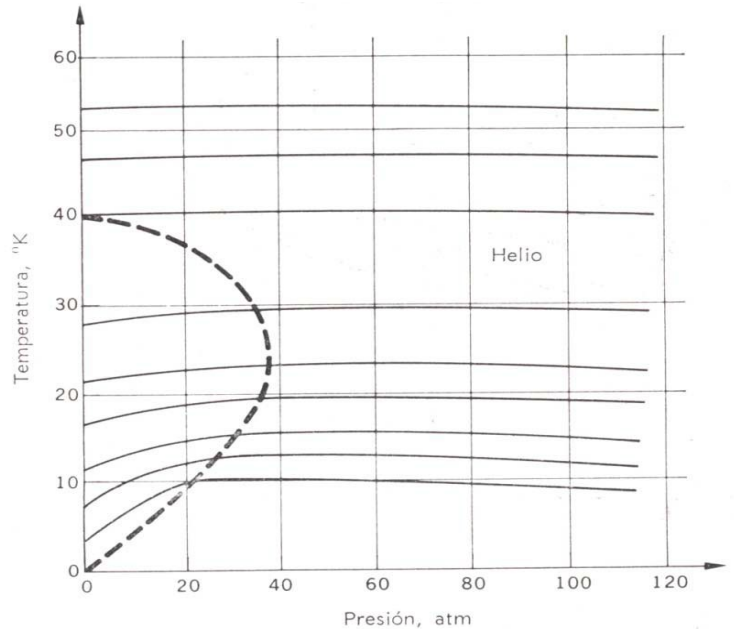
¿Cómo aplicaríamos este proceso para enfriar un gas real hasta una dada temperatura?

¿Es posible enfriar el helio con el proceso Joule-Thomson partiendo de condiciones normales de presión y temperatura?

¿Qué diferencia hay entre el caso de He y en  $N_2$ ?

¿Se puede condensar  $N_2$  con este proceso?

Si luego de enfriar el gas lo volvemos a colocar en la cámara de alta presión y repetimos el proceso podemos enfriarlo hasta que se comience a condensar.



Analicemos el cambio de entropía del  $N_2$ :  $dS = \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_H dP$

Las curvas que presentan el máximo son las isentálpicas  $T(S)$ , las correspondientes entalpías específicas son indicadas a la izquierda en kJ/kg.

Las otras curvas negras son las isobaras de  $T(S)$ , las correspondientes presiones se indican en la parte superior.

La curva roja es la curva de coexistencia gas-líquido, siendo el lado de baja entropía el correspondiente al líquido (veremos esto mejor en unas clases).

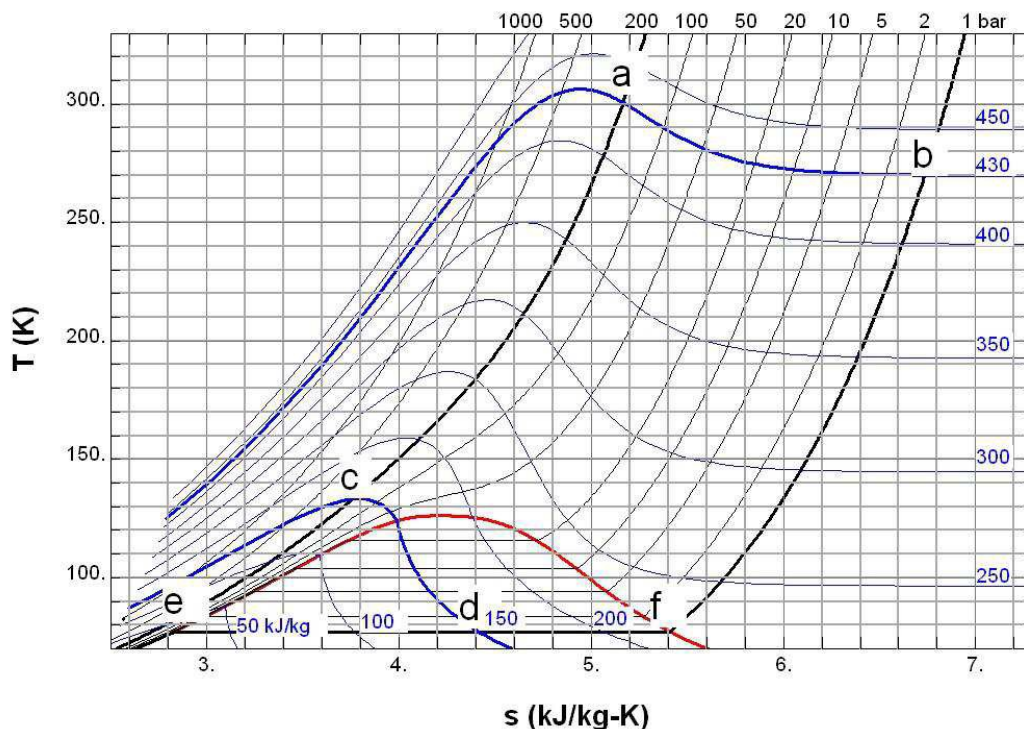
Si partimos de (a) hacia (b) vemos que decrecer la presión disminuye  $T$

¿Qué pasa con la entropía?

¿Pueden identificar la temperatura de inversión para ese valor de entalpía?

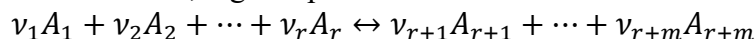
¿Qué ocurre si partimos de c hacia d?

Cuando la curva isoentálpica  $T(S)$  ( $h=150\text{kJ/kg}$ ) alcanza la curva de coexistencia el gas se condensa, si continuamos el proceso hasta d tenemos un líquido con entropía  $S(e)$  y un gas con mayor entropía  $S(f)$  a una presión de 1bar y temperatura aproximadamente 85K



## REACCIONES QUÍMICAS

Recordemos que una reacción química es un proceso en el que cambian los números de moles de las diversas sustancias del sistema, regidos por la conservación de la materia:



Siendo los reactivos  $A_i$  ( $i=1,\dots,r$ ) con  $\nu_i > 0$  y los productos  $A_i$  ( $i=r+1,\dots,r+m$ ) con  $\nu_i < 0$ . Por convención se toma la reacción directa ( $\rightarrow$ ) a la exotérmica. Para un grado de avance  $d\xi$  en la reacción, las variaciones en los números de moles deben cumplir:

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dN_{r+1}}{\nu_{r+1}} = \dots = d\xi$$

Para un sistema cerrado:  $dG(p, T, N_i) = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dN_i = -SdT + Vdp + \sum \mu_i \nu_i d\xi$

Definimos la afinidad como  $A = -\sum \mu_i \nu_i$  y así podemos escribir:

$$dG(p, T, N_i) = -SdT + Vdp - Ad\xi$$

A y  $\xi$  son variables conjugadas, pero cuál es la intensiva y cuál la extensiva.

La afinidad A es la variable intensiva y  $\xi$  cumple el rol de la extensiva.

Relaciones de Maxwell:  $-\frac{\partial S}{\partial p}\bigg|_{\xi, T} = \frac{\partial V}{\partial T}\bigg|_{\xi, p}$ ,  $-\frac{\partial A}{\partial p}\bigg|_{\xi, T} = \frac{\partial V}{\partial \xi}\bigg|_{T, p}$ ,  $\frac{\partial A}{\partial T}\bigg|_{\xi, p} = \frac{\partial S}{\partial \xi}\bigg|_{T, p}$

En el equilibrio químico a T y P constantes, el potencial a minimizar en el equilibrio es G:

$$dG = -Ad\xi = 0 \Rightarrow A = 0 \quad (1)$$

¿Cuál es la condición para la estabilidad?

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\bigg|_{T, p} = -\frac{\partial A}{\partial \xi}\bigg|_{T, p} > 0$$

Recordar: las condiciones de equilibrio pueden no cumplirse, si  $\xi_{eq}$  ( $A=0$ ) es tal que el número de moles de algún reactivo es negativo, este se agota antes de alcanzar el equilibrio.

Analizamos el signo de A: Si  $A > 0$  implica que para alcanzar el equilibrio la reacción avanza en el sentido directo ( $\xi$ ) y lo contrario para  $A < 0$ .

Calor de la reacción: es el calor entregado al sistema por grado de avance a T y p constantes.

$$Q_r = \left. \frac{dQ}{d\xi} \right|_{T,p} = T \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T,p} = T \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{\xi,p}$$

Si consideramos la entalpia:  $dH = TdS + Vdp - Ad\xi$  y  $H = G + TS$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,p} = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,p} + T \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T,p} = -A + Q_r$$

En equilibrio  $A=0$ :

$$Q_r = \left. \frac{dH}{d\xi} \right|_{T,p}, \text{ este calor se asocia a un } \Delta H \text{ entre productos y reactivos, } Q_r = \begin{cases} < 0 & \text{exotérmica} \\ > 0 & \text{endotérmica} \end{cases}$$

¿Qué ocurre con  $Q_r$  si cambiamos el sentido de la reacción?

Analicemos el cambio de  $Q_r$  en una reacción a través del **Principio de Le Chatelier**:

a) Efecto del cambio de temperatura a presión constante:  $d\xi = \left. \frac{\partial \xi}{\partial T} \right|_{A,p} dT$ .

$$\left. \frac{\partial \xi}{\partial T} \right|_{A,p} = \frac{\partial(\xi, A, p)}{\partial(T, A, p)} \frac{\partial(T, \xi, p)}{\partial(T, \xi, p)} = - \frac{\left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{\xi,p}}{\left. \frac{\partial A}{\partial \xi} \right|_{T,p}} = \frac{Q_r}{T \left. \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right|_{T,p}} \Rightarrow d\xi = \frac{Q_r}{T \left. \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right|_{T,p}} dT$$

Si aumentamos T a la que ocurre la reacción,  $dT > 0$ , y como por estabilidad  $\left. \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right|_{T,p} > 0$ , avanzan

las reacciones con  $Q_r > 0$ , es decir, las reacciones endotérmicas.

*“Si se aumenta la temperatura a presión constante, el equilibrio químico se desplaza en la dirección en que se absorbe calor y viserversa”.*

b) Efecto del cambio de presión a temperatura constante:  $d\xi = \left. \frac{\partial \xi}{\partial p} \right|_{A,T} dp$

$$\left. \frac{\partial \xi}{\partial p} \right|_{A,T} = \frac{\partial(\xi, A, T)}{\partial(p, A, T)} \frac{\partial(p, \xi, T)}{\partial(p, \xi, T)} = \frac{-\left. \frac{\partial A}{\partial p} \right|_{\xi,T}}{\left. \frac{\partial A}{\partial \xi} \right|_{T,p}} = \frac{-\left. \frac{\partial V}{\partial \xi} \right|_{T,p}}{\left. \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right|_{T,p}} \Rightarrow d\xi = \frac{-\left. \frac{\partial V}{\partial \xi} \right|_{T,p}}{\left. \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right|_{T,p}} dp$$

*“Un aumento de la presión a temperatura constante desplaza el equilibrio químico en aquella dirección en que el volumen total disminuye y viserversa”.*

Continuará...