

Expansió, refredament, separació de fases i creació d'estrelles i galàxies.

En articles divulgatius podem llegir que pocs instants després del Big Bang no hi havia encara galàxies ni estrelles, ni tan sols àtoms. Aleshores tot era un plasma calent molt dens en expansió el qual, a mesura que creixia de volum, anava refredant-se.

Amb la finalitat d'imaginar el procés podem identificar el plasma amb un gas a alta temperatura i pressió, ocupant un petit volum, que va expandint-se contra el buit exterior.

En ser la temperatura molt elevada podríem tractar d'aproximar aquest gas per un gas ideal. De seguida ens adonem que no és possible, perquè trobaríem una contradicció: l'expansió contra buit d'un gas ideal és isoterma. Perquè?

Solució: En aquesta expansió el sistema no realitza treball ($d'W = P_e dV$, però la pressió P_e del buit exterior és zero). Com tampoc pot donar o rebre calor de cap lloc, el primer principi $\Delta U = Q - W = 0 - 0 = 0$, ens diu que l'energia interna és constant i com, per a un gas ideal, l'energia interna sols depèn de la temperatura, el procés és necessàriament isoterm.

Aleshores, la pregunta és si realment un gas real se refreda en expansionar. Considerem per exemple el gas de van der Waals $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$ per al qual, si considerem constant la capacitat calorífica, l'energia interna molar resulta¹ $u = u_0 + c_v T - \frac{a}{v}$. Si $\Delta U = 0$, aleshores $c_v T - \frac{a}{v} = ct.$, de manera que derivant $c_v dT = -\frac{a}{v^2} dv$. En altres paraules, si el sistema s'expansiona ($dv > 0$) a energia interna constant, aleshores necessàriament se refreda ($dT < 0$).

Continuant el relat de l'evolució de l'univers, podem llegir en els articles divulgatius que en arribar a un punt comencen a segregarse galàxies i estrelles del plasma primigeni.

Amb la finalitat d'imaginar aquest procés podem fer el paral·lelisme amb el que succeeix a una dissolució homogènia de dos líquids parcialment miscibles en baixar la temperatura: se separen dues fases líquides de diferent composició. De manera semblant, el plasma homogeni i calent original que va refredant-se aplega a una temperatura en que segrega la primera galàxia, de manera semblant a la condensació de la primera gota de líquid en un vapor saturat o la primera gota de fase líquida de composició diferenciada a partir de la dissolució homogènia de dos líquids parcialment miscibles.

Recordem perquè apareix la immiscibilitat líquida. Sabem que quan els líquids estan en equilibri amb el vapor, el potencial químic del component i en el líquid és igual al potencial químic del component i en el vapor. A més, sempre que les pressions de vapor no siguen massa altes, el comportament del vapor és ideal: $\mu_i(TP) = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i$. Finalment, si les dissolucions líquides són també ideals, se compleix la llei de Raoult, $p_i = x_i p_i^*$, amb x_i la fracció molar del component i en fase líquida i p_i^* la pressió de vapor del component i pur, amb la qual cosa el potencial químic de la dissolució ideal resulta: $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$, que podem reescriure com $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \frac{p_i}{p_i^*}$. La cosa interessant és que la segon fórmula que hem escrit del potencial químic (no la primera)

¹ Des de $du = T ds - p dv = c_v dT + [T (\frac{\partial s}{\partial v})_T - p] dv$, amb la relació de Maxwell $(\frac{\partial s}{\partial v})_T = (\frac{\partial p}{\partial T})_v$ escrivim $du = c_v dT + [\frac{RT}{v-b} - p] dv = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv$, per tant trobem: $u = u_0 + c_v T - \frac{a}{v}$.

és també vàlida per a dissolucions reals. El motiu de l'aparent discrepància deriva del fet que la relació $p_i = x_i p_i^\circ$ entre la pressió parcial i pressió de vapor (lleï de Raoult) deixa de ser certa en dissolucions reals, aleshores, l'activitat $a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ}$ ja no és igual a la fracció molar x_i .

A tall d'exemple, en cas de dissolucions binàries a una temperatura i pressió determinades, la pressió parcial p_i , que ja no és simplement $p_i = x_i p_i^\circ$, podem sempre ajustar-la a una sèrie $p_1 = x_1 p_1^\circ e^{\alpha x_2^2 + \beta x_2^3 + \dots}$ amb $\alpha < \beta < \gamma \dots$ paràmetres indeterminats d'ajust a dades experimentals. Per tant, l'activitat $a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ}$ del component 1 en aquesta dissolució real resulta ser: $a_1 = \frac{p_1}{p_1^\circ} = x_1 e^{\alpha x_2^2 + \beta x_2^3 + \dots}$ i per tant, el factor d'activitat és $\gamma_1 = e^{\alpha x_2^2 + \beta x_2^3 + \dots}$, que molt sovint se pot aproximar prou bé per $\gamma_1 = e^{\alpha x_2^2}$.

Exercici: considera una mescla líquida binària en la que $\gamma_1 = e^{\alpha x_2^2}$. Demuestra, tenint en compte que en una mescla binària $dG_{PT} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$, que a PT constants se troba l'equació de Gibbs-Duhem: $n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$. A partir d'ací troba que $\gamma_2 = e^{\alpha x_1^2}$.

Solució: L'entalpia lliure d'una mescla binària és $G_{PT} = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$. El canvi diferencial d'entalpia lliure és: $dG = -SdT + v dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$. Si P, T són constants $dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$. Per tant, a T i P cts., $n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$ (eq. de Gibbs-Duhem) que podem reescriure en la forma: $d\mu_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\mu_1$.

Com $a_1 = x_1 \gamma_1$ i $\gamma_1 = e^{\alpha x_2^2}$, aleshores $\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln a_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1 + RT \alpha x_2^2$. Si derivem μ_1 a P, T constants: $d\mu_1 = \left(RT \frac{1}{x_1} + RT 2\alpha x_2 \frac{dx_2}{dx_1} \right) dx_1 = RT \left(\frac{1}{x_1} - 2\alpha x_2 \right) dx_1 = RT \left(2\alpha x_2 - \frac{1}{x_1} \right) dx_2$. Atès que $d\mu_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\mu_1$ tenim que: $d\mu_2 = -\frac{x_1}{x_2} RT \left(2\alpha x_2 - \frac{1}{x_1} \right) dx_2 = RT \left(\frac{1}{x_2} - 2\alpha x_1 \right) dx_1$, per tant, a P, T constants: $\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln x_2 + RT \alpha x_1^2$, i.e. $\gamma_2 = e^{\alpha x_1^2}$.

L'entalpia lliure de mescla és doncs: $\Delta_m G_{PT} = (\mu_1 n_1 + \mu_2 n_2) - (\mu_1^* n_1 + \mu_2^* n_2)$. Per tant, $\Delta_m G_{PT}/RT = n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2 + \alpha n_1 x_2^2 + \alpha n_2 x_1^2$. Dividint per el nombre total de mols, amb $x_1 = 1 - x_2$, $\Delta_m \bar{G}_{PT}/RT = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \alpha x_1 x_2$. Fixada la temperatura, la representació de $\Delta_m \bar{G}_{PT}$ en front de x_1 presenta un màxim a $x_1 = 1/2$ si $\alpha > 1/2$, que passa a ser un mínim si $\alpha < 1/2$. Com α és funció de la temperatura, vol dir que hi ha un temperatura crítica per davall de la qual no es estable una única fase i se segreguen dues fases de diferent composició. De manera semblant, per damunt de la temperatura crítica el gas real és sempre homogeni, però davall de la temperatura crítica separa la fase vapor la nova fase en forma de gotes de líquid. Doncs bé, en sobrepassar la seua temperatura crítica, també el plasma homogeni primigeni va separar fases i.e., se van crear les galàxies i les estrelles.