FI22A-Sección 3 — 6 Noviembre 2003

Control 3

3 horas

Prof: Simón Casassus
Ayudantes: Matías Egaña, Francisco Förster

(Recuerde desarrollar sus respuestas más allá de limitarse a sólo escribir ecuaciones, y cuide la presentación.)

Relaciones útiles:

$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{K} \mu_i N_i$, $\quad U = TS - PV + \sum \mu_i N_i$, $\quad PV = NkT$

I Calor de reacción.

Queremos determinar si una reacción entre gases ideales es endotérmica o exotérmica. Estudiamos la reacción $\sum_{i=1}^{K} \nu_i A_i = 0$ entre K especies A_i, en que los coeficientes estoquiométricos ν_i cambian de signo según si A_i es producto o reactante. La reacción ocurre a T y P constantes, y nos restringimos a estudiar el balance termodinámico correspondiente a una reacción elemental: sólo $\{\nu_i\}$ moléculas reaccionan.

1. Sabiendo que a P y T constantes $G = U - TS + PV$ determina el equilibrio del sistema, $dG = 0$, escriba explícitamente $dG(T, P, \{N_i\})$ para deducir la ley de masa-acción $\sum_{i=1}^{K} \mu_i \nu_i = 0$.

2. Deduzca la relación de Gibbs-Duhem: $SdT - VdP + \sum_{i=1}^{K} N_i d\mu_i = 0$, y integre a T constante para demostrar que, en el caso de un gas ideal y para una sola especie A_i, $\mu_i(T, P_2) = \mu_i(T, P_1) + kT \ln(P_2/P_1)$. Esta relación tambien es válida en el caso de una mezcla de K especies porque cada una se puede ver como sistema parcial de una sola especie: se puede escribir la relación de Gibbs-Duhem para cada especie por separado, $S_i dT - V dP_i + N_i d\mu_i = 0$, y en ese caso $\mu_i = \mu_i(T, P_i)$, en que P_i es la presión parcial del gas ideal A_i.

3. Particularice la ley de masa-acción al caso de gases ideales:

$$\prod_i X_i^{\nu_i} = K(P, T) = \exp(-\frac{1}{kT} \sum \nu_i \mu_i(P, T)),$$

   en que $X_i = P_i/P$ es la concentración relativa de la especie A_i, y P_i es su presión parcial.

4. Explique por qué, en una reacción elemental en que $\Delta N_i = \nu_i$, $X_i^{\text{final}} \approx X_i^{\text{inicial}}$. Use la relación de Euler para mostrar que $G = \sum_i \mu_i \nu_i$, y entonces que $\Delta G = -kT \ln K(P, T) + \sum_i kT \nu_i \ln X_i$.

5. Muestre que a presión constante, $\delta Q_P = \delta H$, en que la entalpía $H = U + PV$, y δQ_P es la diferencia de energía interna debida a intercambio de calor.

6. Muestre que $S = -\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_{P,\{N_i\}}$, y luego que $H = -T^2\partial(G/T)/\partial T$, en que $G = H - TS$. { Ayuda: Escriba $dG(T, P, \{N_i\})$.}

7. Explique que $Q_P = \Delta H = -T^2\partial(\Delta G\,/T)\partial T$, en que ΔG es la diferencia en la función de Gibbs antes y después de la reaccón. Muestre que $Q_P = kT^2\partial \ln K(P, T)/\partial T$, y concluya acerca del carácter térmico de la reacción.

II Tensión superficial.

Estudiamos la termodinámica de una película jabonosa sujeta a un aro rectangular. La superficie de un líquido y su interior se pueden estudiar como dos fases distintas: Cuando cambia el área de la película hay transferencia de masa del interior a la superficie, que conlleva un incremento de entropía a costa de calor extraido al ambiente: $\delta Q = \lambda(T)dA$.

1. Explique qué es el punto crítico agua-vapor, y por qué espera la existencia de un punto crítico interior-superficie, en el cual $\lambda(T_c) = 0$.

2. En este sistema la tensión superficial σ se define a través de la fuerza $F = \sigma L$ ejercida sobre un lado del rectángulo de largo L. Muestre que el trabajo asociado a un cambio de área dA es $\delta W = \sigma dA$, escriba la variación de la energía interna dU de la película a T constante, y deduzca que $\left.\frac{\partial U}{\partial A}\right|_T = \lambda + \sigma$.

3. Demuestre que $\left.\frac{\partial U}{\partial A}\right|_T = \sigma - T\ \partial\sigma\partial T|_A$. {Ayuda: Demuestre primero que $\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T = -P + T\ \partial P\partial T|_V$, para ello despeje $dS(T, V)$ en $dU(T, V)$ y $dU = TdS - PdV$, y use $\partial^2 S/\partial V\partial T = \partial^2 S/\partial T\partial V$. Justifique las analogías $P \to -\sigma$ y $V \to A$. }

4. Explique, comparando con la presión de vapor, por qué σ sólo es función de T, y usando las dos expresiones para $\left.\frac{\partial U}{\partial A}\right|_T$, concluya que $\lambda = -Td\sigma/dT$.

5. Definiendo $U = 0$ en $A = 0$ tenemos $U = (\sigma - T\frac{d\sigma}{dT})A$. Muestre que $U = F - T\partial F/\partial T|_V$, en que $F = U - TS$, y luego que $F = \sigma A$.

6. Demuestre que, para un sistema en contacto con un reservorio de temperatura, la 2^{nda} ley aplicada al universo equivale a F mínimo para el sistema.

7. Explique la forma redonda de una gota de agua en ausencia de gravedad. Qué dispositivo experimental usaría si tuviese que construir una superficie de área minima en 3D, sujeta a bordes lineales determinados?