

(Desarrolle sus respuestas y complementalas con comentarios. Cuide la presentación. Sin calculadora.)

Relaciones útiles:

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

I Disociación de moléculas diatómicas.

Consideramos la reacción de disociación, con forma genérica $A_2 \rightleftharpoons A + A$.

1. (1pt) Explique qué son los ν_i en la ecuación de reacción $\sum_{i=1}^K \nu_i A_i = 0$, y particularice al caso de la disociación de A_2 con la convención que $\nu_i < 0$ corresponde a los productos.
2. (1pt) Muestre que el potencial termodinámico que determina el estado de equilibrio a P y T constantes es $G = U - TS + PV$. Escriba explícitamente $dG(T, P, \{N_i\}) = 0$ para deducir la ley de masa-acción generalizada $\sum_{i=1}^K \mu_i \nu_i = 0$.
3. (1pt) Demuestre 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 , $\mu_i(T, P_2) = \mu_i(T, P_1) + kT \ln(P_2/P_1)$. Esta relación también es válida en el caso de una mezcla de K especies porque cada una se puede ver como sistema parcial: 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 .
4. (1pt) Particularice la ley de masa-acción al caso de gases ideales:

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

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

5. (2pt) Sea N_1 el número de átomos A , y N_2 el número de moléculas A_2 . El grado de disociación $\alpha = N_1/2N_0$ es la razón de los números de moléculas disociadas $N_1/2$ y de moléculas en ausencia de disociación $N_0 = N_2 + N_1/2$.
 - a) Demuestre que $\alpha = 1/\sqrt{1 + 4K(P, T)}$ si los dos gases son ideales.
 - b) Se puede calcular que $K(P, T) \propto P \exp(\epsilon_0/T)/\sqrt{T}$ donde $\epsilon_0 = 2\epsilon_1 - \epsilon_2 > 0$ es la energía de disociación de A_2 . Bosqueje la función $\alpha(T)$ destacando los casos límites. Comente.

II Diagrama de fases del agua.

- (1pt) Considere dos sistemas de una misma especie en interacción térmica, mecánica y química (pueden intercambiar partículas).
 - Escriba la primera ley para la variación de la energía total $dE = dE_1 + dE_2$, y obtenga una expresión para la variación de entropía total $dS(E_1, V_1, N_1)$, si $V = V_1 + V_2$ es constante.
 - Deduzca las condiciones de equilibrio.
 - En ausencia de equilibrio mecánico, en que dirección fluyen las partículas para cumplir $dS \geq 0$ si en una situación inicial $\mu_1 < \mu_2$?
- (0.5pt) Muestre que en un punto del diagrama $\{P, T\}$ una especie existiera en la fase con menor potencial químico (use la relación de Euler para re-escribir $G = E - TS + PV$).
- (1pt) Aplique la relación de Gibbs-Duhem a cada fase, $SdT - VdP + Nd\mu = 0$, para demostrar que el equilibrio químico entre dos fases $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$ implica que

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2},$$

donde s y v son entropía y volumen específicos. $\Delta s = L/T$ define el calor latente L .

- (1pt) Estudie las curvas de coexistencia vapor-líquido y vapor-sólido en el diagrama $\{P, T\}$: Si el vapor es ideal, obtenga la forma de $P(T)$ en función de estados de referencias $\{P_\circ, T_\circ\}$ bajo la hipótesis que L es constante.
- (1pt) Estudie la curva de coexistencia hielo-líquido, si L y Δv son independientes de T . Para determinar signos use la observación que el volumen del agua aumenta al solidificarse, y discuta el signo de Δs .
- (1.5+pt) Resuma bosquejando las curvas de coexistencia en un diagrama $\{P, T\}$, destacando los casos límites $T, P \rightarrow 0, \infty$.
Complemente el diagrama de fases con toda la información de la que disponga. En particular ubique y defina el punto crítico, y el punto triple. Interprete el diagrama en términos de la regla de fases de Gibbs. Anote las relaciones entre potenciales químicos.