

(Desarrolle sus respuestas y **cuide la presentación**. Sin calculadora.)

Relaciones útiles:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad 0 = SdT - VdP + Nd\mu, \quad E = TS - PV + \mu N,$$

$$PV = NkT, \quad E = \frac{3}{2}NkT,$$

$$dP/dT = \frac{L}{Tv_v}.$$

I Potencial químico del gas ideal.

1. Significado del potencial químico.

Consideramos un sistema aislado  $A$  compuesto por un gas ideal en un recipiente dividido en dos sectores  $A_1$  y  $A_2$  por una pared porosa, adiabática, y móvil. El volumen de  $A$  permanece constante.

- Escriba una expresión para la variación de entropía de  $A$ ,  $dS$ , en función de  $E_1$ ,  $N_1$  y  $V_1$ .
- Deduzca las condiciones de equilibrio entre  $A_1$  y  $A_2$ .
- Suponga ahora que la separación es fija. En un estado inicial  $T_1 = T_2$ , pero  $\mu_1 > \mu_2$ . En qué dirección fluyen las partículas para llegar a equilibrio? (ayuda:  $dS \geq 0$ )
- Use la ecuación de Gibbs-Duhem para explicar que  $\mu$ ,  $T$  y  $P$ , no son independientes:  $\mu(T, P)$ . Compare  $P_1$  y  $P_2$  en el estado inicial y reinterprete el punto 1c.

2. Potencial químico del gas ideal.

- Demuestre que la diferencia de entropía entre dos estados de equilibrio con  $N$  constante,  $\Delta S = S(T, P) - S(T_o, P_o)$ , es

$$\Delta S = Nk \ln \left[ \left( \frac{T}{T_o} \right)^{5/2} \frac{P_o}{P} \right].$$

- Demuestre, integrando la ecuación de Gibbs-Duhem, que

$$\mu(P, T) = \mu_o - kT \ln \left[ \left( \frac{T}{T_o} \right)^{5/2} \frac{P_o}{P} \right] + \left( \frac{5}{2} - s_o \right) k(T - T_o),$$

en que  $\mu_o = \mu(T_o, P_o)$  y  $S(T_o, P_o) = Nks_o$ .

- Use la relación de Euler para despejar  $s_o$  y obtener  $\mu(P, T) = kT \left\{ \frac{\mu_o}{kT_o} - \ln \left[ \left( \frac{T}{T_o} \right)^{5/2} \frac{P_o}{P} \right] \right\}$

3. Mezcla de gases ideales.

- La energía interna de la  $i$ -ésima especie en un gas ideal es  $E_i = N_i \epsilon_i + \frac{3}{2} N_i kT$ . Defina y explique el significado físico de  $\epsilon_i$ .
- Modifique la expresión de  $\mu_i(T, P_i)$  para dar cuenta del corrimiento en energía, en que  $P_i$  es la presión parcial de la especie  $i$  (ayuda: parta con el punto 2c, y use la relación de Euler aplicada a la  $i$ -ésima especie).
- Demuestre que para la  $i$ -ésima especie de un gas ideal,  $\mu_i(P_i, T) = \mu_i(P, T) + kT \ln(X_i)$ , en que  $X_i = N_i/N$ .

## II Ley de Raoult.

Queremos calcular el cambio en el punto de ebulición de un solvente (por ejemplo agua) que contiene una cantidad variable de sustancia diluida (por ejemplo sal). La condición de equilibrio químico vapor/solvente es  $\mu_v(T, P) = \mu_s(T, P_s)$ , en que  $\mu_v$  y  $\mu_s$  son los potenciales químicos del vapor y del solvente, respectivamente, y en que  $P_s$  es la presión parcial de solvente en el líquido.

1. Cuales son las condiciones de equilibrio entre material disuelto, solvente, y vapor?
2. Suponga que la solución es ideal y demuestre que

$$\left. \frac{\partial \mu_v}{\partial P} \right|_T (P, T) = \left. \frac{\partial \mu_s}{\partial P} \right|_T (P, T) + \frac{kT}{X_s} \left. \frac{\partial X_s}{\partial P} \right|_T (P, T),$$

en que  $X_s = N_s/N_{\text{líquido}}$  es la concentración relativa de solvente en el líquido.

3. Demuestre que de la relación de Gibbs-Duhem deriva

$$\left. \frac{\partial \mu_v}{\partial P} \right|_T = \frac{V}{N}, \text{ y que } \frac{dP}{dX_s} = \frac{kT}{(v_s - v_l)X_s}, \text{ a } T \text{ constante.}$$

4. Use la ecuación de estado de gas ideal, junto con  $v_v \gg v_l$ , para concluir que  $\frac{dP}{P} = \frac{dX_s}{X_s}$ , a  $T$  constante.
5. Demuestre que  $\frac{\Delta P}{P(T)} = X_m$ , en que  $X_m$  es la concentración relativa de material disuelto, y  $\Delta P = P(T, X_s = 1) - P(T, X_s < 1)$ .
6. Suponga ahora que el vapor es ideal. Use la relación de Clausius-Clapeyron para demostrar que la presión de vapor de gas ideal es  $P(T) \propto P(T_0) \exp\left(\frac{-L}{NkT}\right)$ , en que  $L$  es el calor latente.
7. Grafique esquemáticamente  $P(T, X_s = 1)$  y  $P(T, X_s < 1)$ , en el mismo gráfico.
8. Haga ver que la condición que determina el valor del cambio del punto de ebulición,  $\Delta T = T(P, X_s = 1) - T(P, X_s < 1)$  a  $P$  constante, es  $P(T + \Delta T, X_s < 1) = P(T, X_s = 1)$ .
9. Use la presión de vapor del gas ideal obtenida en Punto 6 para obtener que

$$\ln(1 - X_m) = \frac{L}{k} \left( \frac{1}{T + \Delta T} \right) - \frac{1}{T}.$$

10. Muestre que si  $X_m \ll 1$ ,

$$\Delta T = \frac{k}{L} T^2 X_m.$$

11. Haga una estimación numérica para la mezcla de 1 g de sal en 1 l de agua, con  $L = 2 \cdot 10^6$  J/kg (calor latente a 1 atm),  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ , y el número de Avogadro es  $6,2 \cdot 10^{23}$ .