FI22A-1 2006-2007 | **Control 3** | Prof: Simón Casassus
19 de enero de 2007 | 3 h | Ayudante: Cristian Moni

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

I Trabajo máximo entregado por un cuerpo en contacto con un un medio externo.

Un cuerpo en contacto con un medio externo, con temperatura $T_\circ$ y presión $P_\circ$ constantes, extrae energía de una reacción exotérmica para ejercer trabajo sobre otro objeto, llamado la fuente externa. No hay intercambio de calor entre el cuerpo y la fuente externa. Queremos estimar el trabajo máximo entregado por el cuerpo sobre la fuente externa. El cuerpo tiene temperatura T, presión P, volumen V, energía E, y entropía S.

1. Escriba la variación de energía del cuerpo en un proceso en el cual la fuente externa le entrega al cuerpo un trabajo R, y el medio cambia de volumen en $\Delta V_\circ$, y entropía $\Delta S_\circ$.
2. Notando que el cuerpo varía de volumen a expensa del medio, aplique la segunda ley de la termodinámica para demostrar que el trabajo mínimo que provee la fuente externa es
$$R \geq \Delta(E + P_\circ V - T_\circ S).$$
3. ¿ Cuál es el trabajo máximo ejercido por el cuerpo sobre la fuente externa?
4. Muestre que si el cuerpo tiene volumen constante, y esta en equilibrio térmico con el medio, el trabajo máximo es $-\Delta F$, en que $F = E - TS$ es la energía libre del cuerpo.
5. Si $T = T_\circ$ y $P = P_\circ$, muestre que el trabajo máximo es $-\Delta G$, en que $G = E - TS + PV$ es la función de Gibbs del cuerpo.
6. Aplicación. El cuerpo esta en equilibrio térmico y mecánico con el medio, y ejerce trabajo mediante una reacción exotérmica $A \to B$, con diferencia de potencial químico $\mu_B - \mu_A = -1$ eV. ¿ Aproximadamente cuantas moléculas A debe procesar el cuerpo para levantar en 1 m un peso de 1 kg en el campo de gravedad terrestre?

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 substancia diluida (por ejemplo sal). La condición de equilibrio químico vapor/solvente es $\mu_v(T,P) = \mu_s(T,P_s)$, en que μ_v y μ_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, $\mu_i(P_i,T) = \mu_i(P,T) + kT\ln(X_i)$ para la especie i, 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 $X_s = N_s/N_{\text{liquido}}$ es la concentración relativa de solvente en el líquido.

3. Demuestre que de la relación de Gibbs-Duhem se obtiene
$$\left.\frac{\partial \mu_v}{\partial P}\right|_T = \frac{V}{N},\ \text{y que}\ \frac{dP}{dX_s} = \frac{kT}{(v_s - v_s)X_s},\ \text{a } T \text{ constante.}$$

4. Use la ecuación de estado de gas ideal, junto con $v_v \gg v_l$, para concluir que $dP/P = dX_s/X_s$, 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, $dP/dT = LN/(TV)$, para demostrar que la presión de vapor de gas ideal es $P(T) \propto P(T_\circ)\exp(-L/NkT)$, 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 $P(T + \Delta T, X_s < 1) = P(T, Xs = 1)$.

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 $L = 2\ 10^6$ J/kg (calor latente a 1 atm), $k = 1{,}38\ 10^{-23}$, y el número de Avogadro es $6{,}2\ 10^{23}$.