FI22A-1 2007-2008 | **Control 3** | Prof: Simón Casassus

17 de Enero de 2008 | 3 h | Ayudante: Sebastian Reyes

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

Relaciones útiles:

$dE = TdS - PdV + \mu dN$, $0 = SdT - VdP + Nd\mu$, $E = TS - PV + \mu N$, $PV = NkT$, $E = \frac{3}{2}NkT$, $dP/dT = \frac{L}{Tv_v}$.

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.

   a) Escriba una expresión para la variación de entropía de A, dS, en función de E_1, N_1 y V_1.

   b) Deduzca las condiciones de equilibrio entre A_1 y A_2.

   c) 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: $dS \geq 0$)

   d) Use la ecuación de Gibbs-Duhem para explicar que μ, 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.

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

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

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

   $$\mu(P,T) = \mu_\circ - kT \ln\left[\left(\frac{T}{T_\circ}\right)^{5/2} \frac{P_\circ}{P}\right] + \left(\frac{5}{2} - s_\circ\right) k(T - T_\circ),$$

   en que $\mu_\circ = \mu(T_\circ, P_\circ)$ y $S(T_\circ, P_\circ) = Nks_\circ$.

   c) Use la relación de Euler para despejar $s_\circ$ y obtener $\mu(P,T) = kT\left\{\frac{\mu_\circ}{kT_\circ} - \ln\left[\left(\frac{T}{T_\circ}\right)^{5/2} \frac{P_\circ}{P}\right].\right\}$

3. Mezcla de gases ideales.

   a) La energía interna de la $i-$esima especie en un gas ideal es $E_i = N_i\epsilon_i + \frac{3}{2}N_ikT$. Defina y explique el significado físico de ϵ_i.

   b) 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 $i-$esima especie).

   c) Demuestre que para la $i-$esima 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 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 $\Delta P/P(T) = X_m$, 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 $6{,}2\ 10^{23}$.

III 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 $\frac{\partial U}{\partial A}\big|_T = \lambda + \sigma$.

3. Demuestre que $\frac{\partial U}{\partial A}\big|_T = \sigma - T\ \partial\sigma\partial T|_A$. {Ayuda: Demuestre primero que $\frac{\partial U}{\partial V}\big|_T = -P + T\ \partial P \partial T|_V$, 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 $\frac{\partial U}{\partial A}\big|_T$, 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?