

## 1. Ejercicio 16

El punto a) lo vamos a resolver de otra manera que la que piden. Antes de resolverlo, es conveniente recordar que para un gas ideal siempre asumimos que  $c_v$  es constante. Sin embargo, dado un material cuya ecuación de estado es

$$PV = nRT$$

la forma más general del  $c_v$  compatible con el segundo principio es  $c_v(T)$ , es decir que es una función arbitraria de la temperatura. Hay un ejercicio similar en la guía y pueden intentar aplicarlo a este caso. La entropía es

$$S = N \int_{T_0}^T \frac{c_v(T)}{T} dT + NR \log \frac{VN_0}{V_0N} = S(T) + NR \log \frac{VN_0}{V_0N}.$$

Si  $c_v$  fuera constante, la primera integral daría el logaritmo que usualmente utilizamos. Pero esto no es genérico. La energía de un gas de este estilo es genéricamente

$$U = Nu_0 + \int_{T_0}^T c_v(T) dT = U(T)$$

Por otro lado la energía libre de Gibbs

$$G = U - TS + PV,$$

debe expresarse en términos de  $P$  y  $T$ . Dado que  $PV = NRT$  tenemos que

$$G = Nu(T) - NTs(T) + NRT - NR \log \frac{TP_0}{T_0P} = Ng(T) + NRT \log \frac{P}{P_0}.$$

El potencial químico resulta

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial N} = g(T) + RT \log \frac{P}{P_0},$$

siendo  $g(T)$  una función de la temperatura solamente. Para  $m$  especies tenemos que

$$P_i V = N_i RT,$$

entonces el potencial químico toma la forma

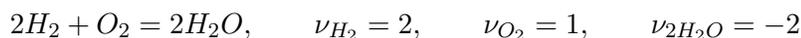
$$\mu_i = g_i(T) + RT \log \frac{P_i}{P_0} = RT \left( \phi_i(T) + \log \frac{P}{P_0} + \log(x_i) \right). \quad (1.1)$$

siendo  $x_i = N_i/N$  las fracciones molares.

Equipados con estas fórmulas podemos resolver el punto b) del problema. En este problema las fases son reactivas, y no vale la regla de fase de Gibbs. De hecho, la materia cambia de forma. Consideremos entonces una reacción de la forma

$$\sum \nu_i A_i = 0.$$

Por ejemplo



Supongamos que tenemos una mezcla y supongamos que  $n$  moléculas de la componente  $A_1$  reaccionan. No necesariamente reaccionan todas, de hecho, reacciona la cantidad necesaria tal que se minimize la función de Gibbs total

$$\frac{\partial G}{\partial n} = \sum \frac{\partial G}{\partial N_i} \frac{\partial N_i}{\partial n} = 0.$$

Dado que

$$\delta N_i = \nu_i n$$

se tiene que la condición de mínimo para  $G$  es

$$\sum \nu_i \mu_i = 0.$$

Si introducimos (1.1) en la última expresión vemos que

$$\sum \nu_i \left( \phi_i(T) + \log \frac{P}{P_0} + \log(x_i) \right) = 0. \quad (1.2)$$

Utilizando propiedades del logaritmo se llega a que

$$\log \left( \frac{P}{P_0} \right)^{\sum \nu_i} + \log(\Pi_i x_i^{\nu_i}) = - \sum \nu_i \phi_i(T)$$

siendo  $\Pi_i$  el símbolo de productoria. Definiendo la cantidad  $K(T)$  dada por

$$\log K(T) = - \sum \nu_i \phi_i(T) \quad (1.3)$$

la última ecuación queda

$$\log \left( \frac{P}{P_0} \right)^{\sum \nu_i} + \log(\Pi_i x_i^{\nu_i}) = \log K(T).$$

Exponenciando la última fórmula para eliminar los logaritmos se obtiene la *ley de acción de masas*

$$K(T) = \left( \frac{P}{P_0} \right)^{\sum \nu_i} \Pi_i x_i^{\nu_i}.$$

Esto es un análogo a Clausius-Clayperon. Es decir que si se conocen las fracciones  $x_i$ , esta fórmula nos dicta la forma de la curva  $P(T)$ . Es decir que nos expresa cuanto debe variar la presión  $P$  en función de la temperatura  $T$  para que el sistema se mantenga en equilibrio manteniendo las fracciones molares  $x_i$  fijas.

Finalmente veamos el punto c). Este punto nos pide calcular el calor de reacción "en un punto cercano al equilibrio". Como el proceso se asume a presión (y temperatura constante) el calor absorbido es la variación de entalpía. Teniendo en cuenta que

$$G = U - TS + PV = H - TS$$

vemos que

$$H = G + TS.$$

Además

$$dG = -SdT - VdP - \mu dN, \quad \rightarrow \quad S = - \frac{\partial G}{\partial T} |_{P,N}$$

y por lo tanto

$$H = G + TS = G - T \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_{P,N}$$

Entonces

$$\frac{\partial H}{\partial n} = \frac{\partial G}{\partial n} - T \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial n} \Big|_{P,N}$$

Cerca del equilibrio vemos que

$$\frac{\partial G}{\partial n} = RT \sum_i \nu_i \mu_i = 0,$$

por lo tanto el primer término puede despreciarse (reacción poco violenta). Entonces

$$\frac{\partial H}{\partial n} \simeq -RT^2 \frac{\partial(\sum_i \nu_i \mu_i)}{\partial T} \Big|_{P,N} \quad (1.4)$$

Recordemos que la parte dependiente de  $T$  en  $\sum_i \nu_i \mu_i$  es  $-\log K(T)$ , esto se sigue inspeccionando (1.2) y (1.3). Por lo tanto, si se define el calor de la reacción mediante la fórmula

$$Q_r = \frac{\partial H}{\partial n},$$

vemos que (1.4) puede reexpresarse como

$$\frac{d \log K(T)}{dT} = \frac{Q_r}{RT^2},$$

donde la derivada parcial con respecto a la temperatura  $T$  se convirtió en derivada total dado que  $K(T)$  solo depende de la temperatura. Esta última es la famosa relación de Van t' Hoff para el calor de la reacción, y es lo que pide el punto c) del ejercicio.