

Trabajo práctico N° 7

Funcional de Landau, Equilibrio Químico y Procesos Irreversibles- 21/11/2024

Funcional de Landau: Las energías libres generalizadas o funcionales de Landau son válidas para problemas del tipo campo medio. Landau propuso que, una vez encontrado el parámetro de orden (η), esta funcional puede ser deducida suponiendo que es *analítica* y teniendo en cuenta las simetrías del problema. Luego, los valores del parámetro de orden en el equilibrio termodinámico (η_{eq}) se obtienen minimizando la funcional. De esta manera la energía libre de Gibbs $g(t, B)$ resulta a partir de la funcional $g^*(B, t, \eta)$ a partir de la relación $g(B, t) \equiv g^*(B, t, \eta_{eq}(B, t))$.

Problema 1. Un sistema magnético, en las proximidades del punto crítico, se describe con la *energía libre* de Landau por mol dada por:

$$g^*(B, T, \eta) = f_0(B, T) + \alpha_0(T - T_c)\eta^2 + \frac{1}{2}\beta_0\eta^4 - B\eta \quad ,$$

en donde T_c es la temperatura de crítica, η la magnetización, B el campo magnético, $\alpha_0 > 0$ y $\beta_0 > 0$ constantes y f_0 una función analítica y termodinámicamente estable. Estudiaremos el caso $B = 0$.

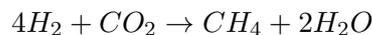
- a) Calcular y graficar la magnetización η_{eq} de equilibrio como función de la temperatura para $T > T_c$ y para $T < T_c$ ¿qué tipo de transición de fase ocurre en $T = T_c$? ¿Cuánto vale el exponente β del parámetro de orden?
- b) Mostrar que la energía libre de Gibbs molar es:

$$g(T) = f_0(0, T) \quad \text{para } T > T_c \quad \text{y}$$

$$g(T) = f_0(0, T) - \frac{1}{2} \frac{\alpha_0^2}{\beta} (T_c - T)^2 \quad \text{para } T < T_c$$

- c) Demostrar que la entropía es continua en $T = T_c$ pero sin embargo $c_h = T \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_h$ (el calor específico molar) es discontinuo ¿Cuál es el valor de los exponentes α y α' ?

Problema 2. Se dejan reaccionar 5 moles de H_2 , un mol de CO_2 , un mol de CH_4 y 3 moles de agua a presión y temperatura normales. La reacción equilibrada estequiométricamente se escribe como:



- a) Encontrar el máximo grado de avance ξ para la reacción directa y para su inversa. Determinar cuál es el reactivo que limita la reacción en uno y otro sentido.
- b) Suponiendo que se conocen los potenciales químicos: ¿Cómo calcularía el grado de avance en el equilibrio? Suponiendo que la condición de equilibrio da la solución nominal $\xi = 1/2$: encontrar la cantidad de reactivo para cada componente.
- c) Desde la condición de equilibrio anterior se varía la presión. Los potenciales termodinámicos varían dejando como nueva solución $\xi = 2$. Encontrar el número de moles de cada componente en esta nueva situación.

Problema 3. A temperaturas por encima de $500K$ el pentacloruro de Fósforo se disocia siguiendo la reacción:



Una muestra, inicialmente de PCl_5 de $1,9 \times 10^{-3}Kg$, se mantiene a una temperatura de $593K$ y a una presión de $0,314 \times 10^5 Pa$. Luego de que la reacción llega al equilibrio, el sistema posee un volumen de $2,4lts$. Determinar la constante de equilibrio usando la aproximación de gases ideales.

Problema 4. En una reacción química cada componente i de la reacción tiene un coeficiente estequiométrico ν_i . Dada la afinidad $A = -\sum_i \nu_i \mu_i$, el grado de avance de la reacción ξ es formalmente la variable conjugada de A , esto es $A = -\left. \frac{\partial G(P, T, \xi)}{\partial \xi} \right|_{P, T}$.

- Demostrar que $\left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{P, T} = \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{P, \xi}$ y también $\left. \frac{\partial V}{\partial \xi} \right|_{P, T} = -\left. \frac{\partial A}{\partial P} \right|_{T, \xi}$.
- Evaluar el cambio $d\xi$ en el grado de avance ξ frente a un pequeño cambio de temperatura dT a presión y afinidad constantes en función del calor absorbido $\left. \frac{dQ}{d\xi} = T \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{P, T}$.
- Si la reacción es endotérmica (o exotérmica) usando la condición de estabilidad ¿un aumento de temperatura hace avanzar o retroceder a la reacción? ¿En términos de qué variables se cumple el principio de Le Chatelier?
- Hacer el mismo análisis con un cambio de presión dP a temperatura constante y en equilibrio. Ayuda: evaluar $\left. \frac{\partial \xi}{\partial P} \right|_{A, T}$ y usar el criterio de estabilidad.

Problema 5. Considere la conducción de calor entre un cuerpo A a alta temperatura T_A^i y un cuerpo idéntico B a baja temperatura T_B^i . Los cuerpos forman un sistema cerrado no permitiendo la transferencia de materia ni de calor con el medio que los rodea.

- Probar que la producción de entropía del sistema $p = \frac{dS}{dt}$ está dada por:

$$p = I_q \cdot \Delta \left(\frac{1}{T} \right)$$

en donde $I_q = \frac{dq}{dt}$ es la corriente de calor y $\Delta \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A}$ su fuerza generalizada.

- Suponiendo que cada uno de los cuerpos durante la relajación está en equilibrio local y cumple con la ecuación de estado $U = CT$, calcular la producción total de entropía hasta alcanzar el equilibrio total mediante:

$$\Delta S = \int_{t_0}^{t_f} p dt .$$

Problema 6. Una barra de sección transversal A y térmicamente aislada se conecta en sus extremos a un foco caliente a temperatura T_A en $x = 0$ y a un foco frío a temperatura T_B en $x = L$. Suponga que localmente se cumple la ecuación de estado más simple $u = cT$, donde c es el calor específico por unidad de volumen y u la energía por unidad de volumen.

- a) Usando la ecuación de continuidad para el calor y la ley de Fourier: $\mathbf{J}_q = -\kappa\nabla T$, mostrar que en el estado estacionario la distribución de temperaturas es lineal.
- b) Usando la ecuación de estado de equilibrio local, calcular la densidad de entropía $s(x)$ y con ella calcular la entropía del sistema definida por $S = \int_{V_0} s(x)dV$.
- c) Usando la ley de Fourier calcular la producción de entropía total por unidad de tiempo en todo el volumen por medio de

$$\Sigma_s = \int_{V_0} \sigma dV,$$

y el flujo de entropía \mathbf{J}_s .

- d) Si la entropía del sistema se mantiene constante y la producción es positiva ¿Adónde se va el exceso? Ayuda: graficar el vector \mathbf{J}_s y calcular el flujo de entropía en la superficie de la barra.
- e) Calcular ΔS si al sistema se lo desconecta de los focos y se lo deja equilibrar de forma aislada.

Problema 7. Un conductor eléctrico, en ausencia de corrientes eléctricas y en estado estacionario, adquiere una dada distribución de temperaturas. Luego, por medio de fuentes térmicas en cada punto se mantiene esta misma distribución de temperaturas y se hace circular una corriente eléctrica.

- a) Mostrar que $\mathbf{J}_U = \mathbf{J}_Q + \mu\mathbf{J}_N$ donde \mathbf{J}_U , \mathbf{J}_Q y \mathbf{J}_N son las densidades de corriente de energía, calor y número de electrones, respectivamente.
- b) Cuando circula corriente por el conductor cualquier cambio en el flujo de energía total debe ser compensado por un intercambio de energía con las fuentes de modo que $\nabla \cdot \mathbf{J}_U$ representa el calor intercambiado con las fuentes. Mostrar que:

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_U = T \frac{d\epsilon}{dT} \nabla T \cdot (e\mathbf{J}_N) - \frac{1}{\sigma} (e\mathbf{J}_N)^2$$

en donde ϵ es el poder termoeléctrico absoluto, σ la conductividad eléctrica y e es la carga del electrón. Notar que el segundo término es la energía liberada por el efecto de la resistencia eléctrica que está presente aún con $\nabla T = 0$. El primer término es el calor absorbido cuando la corriente eléctrica atraviesa un gradiente de temperatura. Se define el coeficiente Thomson τ como el calor absorbido por unidad de corriente eléctrica y por unidad de gradiente de temperatura resultando:

$$\tau = T \frac{d\epsilon}{dT}$$