

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 ( $\eta$ ), 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 ( $\eta_{eq}$ ) 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,  $\eta$  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  $B = 0$ .

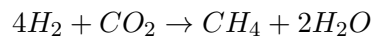
- a) Calcular y graficar la magnetización  $\eta_{eq}$  de equilibrio como función de la temperatura para  $T > T_c$  y para  $T < T_c$  ¿qué tipo de transición de fase ocurre en  $T = T_c$ ? ¿Cuánto vale el exponente  $\beta$  del parámetro de orden?
- b) Mostrar que la energía libre de Gibbs molar 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  $\alpha$  y  $\alpha'$ ?

**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  $\xi$  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  $\nu_i$ . Dada la afinidad  $A = -\sum_i \nu_i \mu_i$ , el grado de avance de la reacción  $\xi$  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  $\xi$  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  $\Delta S$  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  $\epsilon$  es el poder termoeléctrico absoluto,  $\sigma$  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  $\tau$  como el calor absorbido por unidad de corriente eléctrica y por unidad de gradiente de temperatura resultando:

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