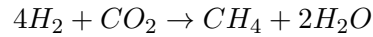


## Trabajo práctico N° 8

## Equilibrio Químico y Procesos Irreversibles- 17/11/17

**Problema 1.** 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:



- 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.
- 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 y la cantidad de calor liberado<sup>1</sup>.
- 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 2.** A temperaturas por encima de  $500K$  el pentacloruro de Fósforo se disocia siguiendo la reacción:



Una muestra 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 3.** 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 constante y en función del calor absorbido  $\frac{dQ}{d\xi} = T \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{P, T}$ .
- Si la reacción es endotérmica (o exotérmica) usando la condición de estabilidad de ésta ¿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.

<sup>1</sup>Las entalpías de formación estándar de cada compuesto a partir de sus constituyentes a presión normal están tabuladas (ver D. Kondepudi, I. Prigogine, *Modern Thermodynamics* página 469). Así se obtiene  $\Delta H_{CO_2}^o = -393,5 \text{ KJ/Mol}$ ,  $\Delta H_{CH_4}^o = 74,4 \text{ KJ/Mol}$ ,  $\Delta H_{H_2}^o = 0$ , y  $\Delta H_{H_2O}^o = -285,8 \text{ KJ/Mol}$

**Problema 4.** 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.

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

$$\sigma = J_Q \cdot \Delta \left( \frac{1}{T} \right)$$

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

- b) 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:

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

**Problema 5.** Una barra 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) En el estado estacionario en que varía linealmente la temperatura, 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  $S = \int_{V_0} s(x)dV$ .
- b) Usando la ley de Fourier:  $\mathbf{J}_q = -\kappa \nabla T$ , 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  $\mathbf{J}_s$ .

- c) 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.
- d) Calcular  $\Delta S$  si al sistema se lo desconecta de los focos y se lo deja equilibrar de forma aislada.

**Problema 6.** Considere un recipiente dividido en dos cajas de volúmenes  $V_I$  y  $V_{II}$  mediante una pared con una pequeña perforación. Los volúmenes de las cajas se mantienen constantes pero las temperaturas y presiones pueden ser distintas de cada lado.

- a) Si se elijen como afinidades las que corresponden a  $\Delta P$  y  $\Delta T$ , suponiendo que  $\Delta T \ll T$  y  $\Delta P \ll P$ , probar que la producción de entropía viene dada por

$$\sigma = - \left( \frac{\Delta T}{T^2} \right) \cdot J_T - \left( \frac{v \Delta P}{T} \right) \cdot J_N$$

donde  $h$  es la entalpía molar, y el flujo térmico  $J_T$  se define como  $J_T \equiv J_U - h J_N$  siendo  $J_U$  y  $J_N$  los flujos de energía y partículas. <sup>2</sup>

<sup>2</sup>Esta expresión se puede generalizar:  $\sigma = \sum_k F_k \mathbf{J}_k$  donde llamamos a  $J_k$  flujos y  $F_k$  a las fuerzas o afinidades que los producen.

b) Suponiendo que las afinidades (o “fuerzas”) son pequeñas como para producir flujos lineales, resulta:

$$J_T = -L_{11} \left( \frac{\Delta T}{T^2} \right) - L_{12} \left( \frac{v\Delta P}{T} \right)$$

$$J_N = -L_{21} \left( \frac{\Delta T}{T^2} \right) - L_{22} \left( \frac{v\Delta P}{T} \right)$$

Tomando en estas relaciones a las afinidades como variables independientes  $x_1 = -\left(\frac{\Delta T}{T^2}\right)$  y  $x_2 = -\left(\frac{v\Delta P}{T}\right)$ , mostrar que si se impone un valor fijo de  $x_1$  y se deja  $x_2$  libre, la condición que minimiza la producción de entropía está dada por intercambio nulo de partículas, es decir  $J_N = 0$ .

- c) Suponga que se mantienen los volúmenes de las dos cajas a la misma temperatura y se fijan las presiones  $P_I$  y  $P_{II}$  a cada lado (ya no se conservará el número de partículas en cada recipiente ni el volumen). Para el caso de un gas ideal, probar que  $J_T = -\frac{RT}{2} J_N$  (la cantidad  $Q^* = J_T/J_N$  es llamado calor de transferencia) y que  $J_U = 2RTJ_N$ .
- d) Se sabe, desde la teoría cinética de los gases, que la energía promedio que lleva una partícula que pasa por el orificio es  $2k_B T$  (o por mol  $2RT$ ). Interpretar el resultado anterior sabiendo que la energía promedio por partícula en las cajas es  $\frac{3}{2}k_B T$ .

### Problema 7.

Para describir los procesos termoeléctricos es conveniente elegir los flujos de electrones  $J_e$  y de calor  $J_q$ . En este caso la producción de entropía viene dada por:

$$\sigma = J_q \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \frac{J_e}{e} \cdot \nabla \left( \frac{\zeta}{T} \right)$$

en donde  $\zeta = \mu(T, P) - e\phi$ , mientras que  $\phi$  es el potencial eléctrico.

- a) A partir de la expresión para la producción de entropía escriba las dos ecuaciones (para los dos flujos) que corresponden a la respuesta lineal en función de las afinidades.
- b) Cuando el circuito se encuentra abierto resulta  $J_e = 0$ , demostrar que entre dos puntos cualesquiera inicial y final, la variación de potencial  $\zeta$  viene dada por:

$$\zeta_{final} - \zeta_{inicial} = (-e) \int_{T_i}^{T_f} \epsilon dT$$

donde la cantidad  $\epsilon$  es característica de cada material y depende de la temperatura  $\epsilon = -\frac{L_{12}}{TL_{11}}$ .

- c) Aplicar la expresión a cada uno de los tramos 1-3, 3-4 y 4-2 esta expresión y demostrar que el potencial en el voltímetro está dado por:

$$\Delta V = \phi_2 - \phi_1 = \int_{T_3}^{T_4} \epsilon^{AB} dT$$

donde  $\epsilon^{AB} = \epsilon^A - \epsilon^B$ .

- d) Sabiendo que la temperatura de la punta fría es  $T_3 = 0^\circ C$  y que los poderes termoeléctricos valen  $\epsilon^{CuFe} = -10,15 \mu V/K$   $\epsilon^{CuNi} = 20,7 \mu V/K$  calcular la diferencia de potencial que genera cada termocupla con la punta caliente a  $T_3 = 400^\circ C$  (suponer los  $\epsilon$  constantes) ¿Qué diferencia de potencial generaría una termocupla de FeNi?
- e) ¿Qué dificultad encuentra si quiere medir con precisión  $T_4$  con el voltímetro?

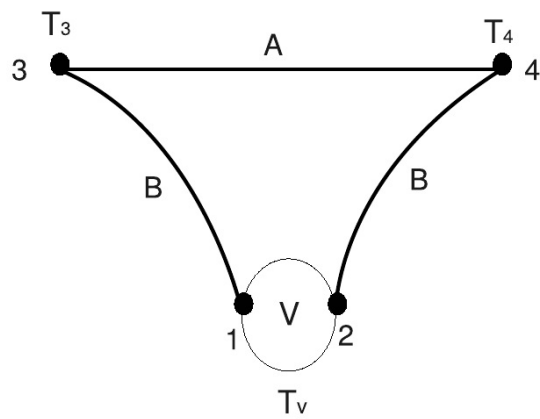


Figura 1: Problema 7: termocupla compuesta de cables de dos materiales A y B conectada para operar entre temperaturas fría  $T_3$  y caliente  $T_4$ . El voltímetro V mide la diferencia de potencial  $\phi_2 - \phi_1$  y se encuentra a temperatura ambiente  $T_v$ .