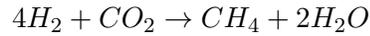


Trabajo práctico N° 8

Equilibrio Químico y Procesos Irreversibles- 20/11/19

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 ξ 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 liberado¹.
- 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 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 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.

¹Las 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 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.

- 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:

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

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 ΔS si al sistema se lo desconecta de los focos y se lo deja equilibrar de forma aislada.

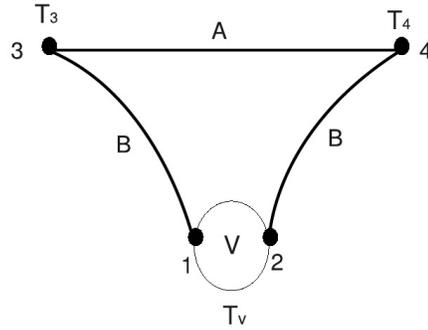
Problema 6. Considere un recipiente dividido en dos cajas de volúmenes V_I y V_{II} mediante una pared con una pequeña perforación. Los volúmenes de las cajas se mantienen constantes pero las temperaturas y presiones pueden ser distintas de cada lado.

- a) Si se elijen como fuerzas generalizadas las que corresponden a ΔP y ΔT , 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. ²

²Esta 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 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 fuerzas 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 $J_U = 2RT J_N$.
- 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. La figura muestra una 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 $V_2 - V_1$ y se encuentra a temperatura ambiente T_v

a) 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 $\epsilon^{AB} = \epsilon^A - \epsilon^B$

- b) 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 ϵ constantes) ¿Qué diferencia de potencial generaría una termocupla de FeNi?
- c) ¿Qué dificultad encuentra si quiere medir con precisión T_4 con el voltímetro?