

Auxiliar 6

A. Gonzalez - Priscilla N.

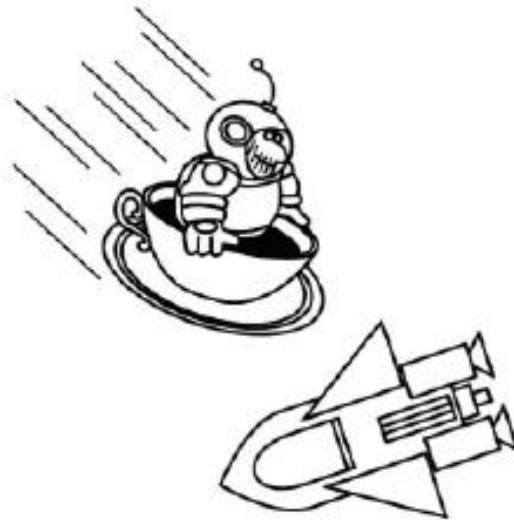
April 25, 2009

Ejercicio 1: Motor de Te

Un astronauta estaba tranquilamente tomando su té a las 5 de la tarde hora galáctica, hasta que tuvo una emergencia fuera de la nave espacial. Entonces luego de reparar el problema, trató de regresar a la nave, pero su propulso falló, quedando a la deriva.

Afortunadamente llevaba si tasa de te con él. Pero lamentablemente era la única tasa de te que le quedaba y no quería tirarla al espacio para propulsarse (además que era su te favorito). En vez de eso utilizó la fuerza de la sublimación del te congelado para empujarse hacia la nave.

Es esto realmente posible?. Estime el tiempo que le tomaría retornar si está a una distancia de $L=40[\text{m}]$ de la nave. Asuma que la sublimación ocurra a la temperatura constante $T= 237 \text{ K}$.



Si la taza estuviese en vacío cerrado, el número de moléculas dejando la superficie sería el mismo número de moléculas retornando a la superficie. El flujo de masa de las moléculas golpeando la superficie es

$$w = \frac{\rho_0 \langle v \rangle A}{4} \quad (1)$$

Dónde ρ_0 es la densidad del vapor correspondiente a la saturación, $\langle v \rangle$ es la velocidad promedio de las moléculas y A es la superficie del area del hielo. El flujo de moléculas que actualmente retornan a la superficie es

$$\tilde{w} = \frac{\rho_0 \langle v \rangle A \eta}{4} \quad (2)$$

Dónde η es el coeficiente de “pegamiento” (la probabilidad de que si una molécula golpee la superficie, se quede atrapada o pegada a ella). Asumamos que por el momento $\eta = 1$ (después veremos que esto no es verdad pero que actualmente nos da el límite inferior de la distancia.) Si la taza está abierta, podemos asumir que el número de moléculas dejando la superficie e la misma que cuando estaba cerrada, pero hay menos moléculas volviendo. Entonces encontramos que el tiempo τ para la completa evaporación del hielo es.

$$\tau \approx \frac{m}{w} = \frac{4m}{\rho_0 \langle v \rangle A} \quad (3)$$

en donde tomamos $m \approx 200$ g, así como la masa del hielo, $A \approx 30 \text{ cm}^2$ y

$$\langle v \rangle = 2 \sqrt{\frac{2RT_0}{\pi\mu}} \quad (4)$$

entonces substituyendo la expresión de la velocidad en el tiempo, obtenemos

$$\tau \approx \frac{m}{\rho_0 A} \sqrt{\frac{2\pi\mu}{RT_0}} \quad (5)$$

luego utilizando la ley de los gases ideales obtenemos para ρ_0 ,

$$\rho_0 = \frac{P_0 \mu}{RT_0} \quad (6)$$

Asi reemplazando la densidad en la expresión para el tiempo

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{m}{P_0 A} \frac{RT_0}{\mu} \sqrt{\frac{2\pi\mu}{RT_0}} = \frac{m}{P_0 A} \sqrt{\frac{2\pi RT_0}{\mu}} \\ &= \frac{0.2}{600 \cdot 30 \cdot 10^{-4}} \sqrt{\frac{2 \cdot 3.14 \cdot 8.3 \cdot 273}{18 \cdot 10^{-3}}} \end{aligned} \quad (7)$$

Durante la sublimación del hielo, la aceleración del astronauta es

$$a = \frac{P_0 A}{2M} \quad (8)$$

donde $P_0 A/2$ corresponde al momentum transferido por las moléculas dejando la superficie. Usando el tiempo τ calculado arriba, el (astronauta) recorrerá una distancia dada por

$$L = \frac{a\tau^2}{2} = \frac{P_0 A \tau^2}{4M} = \frac{P_0 A}{4M} \frac{m^2}{P_0^2 A^2} \frac{2\pi R T_0}{\mu} = \frac{\pi R T_0 m^2}{2N P_0 A \mu}$$

$$= \frac{\pi \cdot 8.3 \cdot 273 \cdot 0.2^2}{2 \cdot 110 \cdot 600 \cdot 30 \cdot 10^{-4} \cdot 18 \cdot 10^{-3}} \approx 40m \quad (9)$$

Notemos que este es el límite inferior puesto que asumimos $\eta = 1$ y que todas las moléculas que se alejan, se van a infinito. Así que parece que el astronauta puede cubrir la distancia hacia la nave usando la tasa de té como motor. Además el coeficiente de pegado η el cual usualmente se aproxima a la unidad, puede ser mucho menor (para agua, $\eta \approx 0.03$ a 0°C). Esto explica porqu el agua en una tasa de té dejada en una pieza no se evapora en minutos, sino que en unas horas. Para una discusión más detalla, refiéranse a E. Moprtsen and H. Eyrin, J Phys. Chem **64**, 846 (1930). La razón física por aquel pequeño coeficiente de “pegado”, es que el agua en fase líquida, los grados de libertad rotacional están prohibidos, llevando a una pequeña función de partición rotacional. Así que las moléculas son rechazadas y reflectadas hacia la fase gaseosa. Estos efecots son especialmente importantes en moléculas fuertementes asimétricas como en el agua. Finalmente el tiempo que tardaría el mismo motor, pero de agua en vez de té, sería significativamente mayor (unas 30 veces, si asumimos que el coeficiente de pegado para el hielo es aproximadamente el mismo quie para el agua a 0°C).

Ejercicio 2

Una moneda es lanzada al aire 400 veces. Encuentre la probabilidad de obtener 215 caras. (Sugerencia use la aproximación Gaussiana).

Entonces usamos la aproximación Gaussiana para la distribución binomial

$$P(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(z-\bar{z})^2}{2\sigma^2}} \quad (10)$$

En dónde usando la notación del libro de Reif “*Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*” para la distribución binomial:

1. Desviación estándar: $\sigma^2 = Npq = 400 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = 100$
2. Promedio: $\bar{z} = Np = 400 \cdot \frac{1}{2} = 200$
3. Casos favorables: $z = 215$

(p y q equivaldrían a la probabilidad de avanzar o retrocede en el caso del caminante aleatorio. En este ejemplo es la probabilidad de sacar cara o sello. Claramente puesto que son independientes una de la otra, y hay sólo dos opciones, el valo de p y q es igual a 1/2 para ambos casos)

$$P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi 100}} e^{-\frac{(215-200)^2}{2 \cdot 100}} = 0.0129 \quad (11)$$

Efecto Joule - Thompson

De la experiencia diaria sabemos que un contenedor de gas bajo una gran presión se enfría cuando el gas se escapa (por ejemplo, los sprays). Como no hay trabajo externo en la expansión y debido a que la expansión sucede muy rápido, no hay intercambio de calor con el exterior, este proceso es una expansión adiabática irreversible de un gas real. Debido a que $\Delta W = 0$ y $\Delta Q = 0$, se tiene que $\Delta E = 0$. Para un gas ideal o un gas de Van der Waals se puede determinar el cambio de temperatura. Para el caso del gas de Van der Waals, la energía interna $E(V, T)$ es:

$$E(V, T) = E_0(V_0, T_0) + C_v(T - T_0) - N^2 a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right)$$

Para un gas ideal simplemente se toma $\Delta E = 0$ y queda:

$$\Delta T = \frac{N^2 a}{C_v} \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right)$$

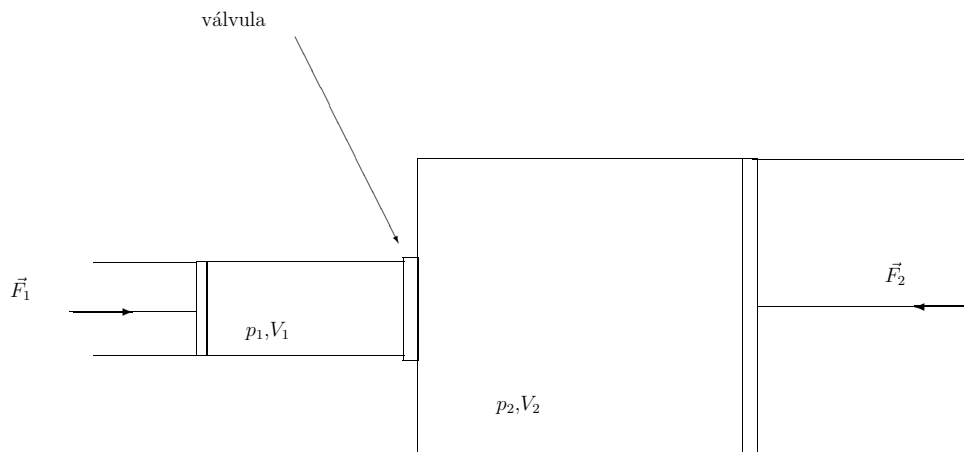
El máximo cambio de temperatura ΔT para la expansión dentro de un volumen muy grande ($V \rightarrow \infty$) es:

$$\Delta T = -\frac{N^2 a}{C_v V_0}$$

Entonces para un gas ideal se tiene que $a = 0$ por lo tanto $\Delta T = 0$, mientras que para gases reales de Van der Waals ($a > 0$) el cambio de temperatura es negativo. La razón es que en la expansión el trabajo interno es realizado contra las fuerzas moleculares atractivas, la fuerza con la que se mide es a través de la constante a .

Queremos investigar la expansión irreversible en un gas real arbitrario en más detalle. Para tener condiciones termodinámicas definitivas en cada momento de la expansión se necesita un dispositivo que lentifique la expansión espontánea e irreversible del gas, así uno puede definir una presión fija en cada instante. Para esto se coloca una válvula que permite pasar a una pequeña cantidad de gas en cada momento. Simultáneamente la presión en ambos lados de la válvula se mantiene continuamente constante.

En la siguiente figura se tiene una representación de lo que estamos diciendo.



Los pistones 1 y 2 (el rol de cada pistón se asume como bomba) que da en cada momento un torrente estacionario de gas desde la presión p_1 a la presión menor p_2 , por lo cual el volumen V_2 aumenta. El cambio de energía interna de esta cantidad de gas está dado por el trabajo hecho en el lado izquierdo al expeler el gas a presión constante p_1 desde el volumen V_1 , este es $W_1 = p_1 V_1$ menos el trabajo el cual es realizado por el gas a presión constante p_2 contra el pistón 2, así que el gas toma el volumen, lo cual es $W_2 = p_2 V_2$.

Esto es:

$$E_2 - E_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

ó

$$E_1 + p_1 V_1 = E_2 + p_2 V_2$$

La entalpia ($E + pV$) permanece constante en ambos lados, eso dice que el proceso se produce isentalpicamente. Ahora se quiere calcular para un cambio de presión dado dp el cambio en temperatura dT a entalpia constante. Terminamos asumiendo que H es función de T y p .

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

Para $H = cte$, se tiene $dH = 0$ y así el cambio de temperatura bajo un cambio de presión es:

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \\ 0 &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \\ - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT &= \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H &= - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} \end{aligned}$$

Luego

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Se quiere expresar $(\partial H / \partial p)_T$ en cantidades medibles, luego, tomando $N = cte$ se tiene:

$$\begin{aligned} dH &= TdS + Vdp \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \\ &= V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

Usando las relaciones de Maxwell $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$. Finalmente el coeficiente de Joule-Thompson α_{JT} esta dado por:

$$\begin{aligned} \alpha_{JT} &= \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \\ &= \frac{1}{C_p} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right) \\ &= \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1) \end{aligned}$$

Donde $\alpha V = (\partial V / \partial T)_p$ es el coeficiente de expansión isobarica, cuyo valor para un gas ideal es $\alpha = 1/T$ así para un gas ideal $\alpha_{JT} = 0$. Ahora se quiere evaluar la ecuación anterior para la ecuación de estado de los gases reales. Usamos una aproximación para la ecuación de Van der Waals ya que es difícil resolver esta ecuación para V :

$$\left(p + a \left(\frac{N}{V}\right)^2\right) (V - Nb) = NkT$$

Despejamos V :

$$V = \frac{NkT}{p} - \frac{N^2a}{pV} + Nb + \left(\frac{N}{V}\right)^2 \frac{Nab}{p}$$

Ahora reemplazamos V en el lado derecho de la ecuación, tomando una primera aproximación al decir que $V = NkT/p$ y se obtiene:

$$\begin{aligned} V &= \frac{NkT}{p} - \frac{N^2a}{p \left(\frac{NkT}{p}\right)} + Nb + \left(\frac{N}{\left(\frac{NkT}{p}\right)}\right)^2 \frac{Nab}{p} \\ &= \frac{NkT}{p} - \frac{Na}{kT} + Nb + \frac{Nabp}{(kT)^2} \end{aligned}$$

Asumimos una cantidad fija de gas (1 mol), entonces $N = N_A$, es el número de Avogadro y la constante de Boltzmann es $k = R/N_A$, así:

$$\begin{aligned} V &= \frac{NkT}{p} - \frac{Na}{kT} + Nb + \frac{Nabp}{(kT)^2} \\ &= \frac{RT}{p} - \frac{N_A^2a}{RT} + N_Ab + \frac{N_A^3abp}{(RT)^2} \end{aligned}$$

Luego, las constantes a y b deben indicar que estamos usando 1 mol, por lo tanto reemplazamos $N_A^2a \rightarrow a$ y $N_Ab \rightarrow b$, así:

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{a}{RT} + b + \frac{abp}{(RT)^2}$$

De esto se puede calcular la derivada que se necesita:

$$T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{RT}{p} + \frac{a}{RT} - 2 \frac{abp}{(RT)^2}$$

Entonces tomando

$$\alpha_{JT} = \frac{1}{C_p} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right)$$

Queda:

$$\begin{aligned} \alpha_{JT} &= \frac{1}{C_p} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right) \\ &= \frac{1}{C_p} \left(\frac{RT}{p} + \frac{a}{RT} - 2 \frac{abp}{(RT)^2} - \frac{RT}{p} + \frac{a}{RT} - b - \frac{abp}{(RT)^2} \right) \\ \alpha_{JT} &= \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - 3 \frac{abp}{(RT)^2} - b \right) \end{aligned}$$

Así por ejemplo para el nitrógeno se tiene que $a = 0,141 m^6 Pa mol^{-2}$ y $b = 0,03913 \cdot 10^{-3} m^3 mol^{-1}$, a temperatura ambiente y a presión $p = 10^7 Pa$ la ecuación para α_{JT} nos da un valor teórico de $\alpha_{JT} = 0,188 ^\circ C / 10^5 Pa$ mientras que el valor experimental es $\alpha_{JT} = 0,141 ^\circ C / 10^5 Pa$.

La ecuación encontrada para α_{JT} predice no solo el enfriamiento bajo una expansión ($\alpha_{JT} > 0$), si no que también en ciertas regiones se obtiene un recalentamiento. Uno llama curva de inversión a la curva de temperatura-presión donde α_{JT} se desvanece. En una expansión los gases se enfrían, si a una presión dada la temperatura inicial fue menor que la temperatura de inversión, mientras que para otros casos, el gas aumenta su temperatura.

Luego, la pendiente en un gráfico T vs p, es el coeficiente de Joule-Thompson.