FI22A-Sección 3 | **Control 3** | Prof: Simón Casassus
31 Octubre 2002 | 3 horas | Ayudantes: Antonio Hales, Ismael Vergara

Relaciones útiles:

Primera ley para proceso infinitesimales en un sistema con una sola especie química: $dU = TdS - pdV + \mu dN$.
Densidad de energía interna para un cuerpo negro: $u = \frac{4\sigma}{c}T^4$, con $\sigma = 5.67\ 10^{-8}$ W m^{-2}K^{-4}, y $c = 3\ 10^8$ m s^{-1}. Luminosidad de un cuerpo negro con área A: $L = \sigma T^4/4$. Constante de Boltzmann: $k = 1.38\ 10^{-23}$ J K^{-1}. Ecuación de Clausius-Clapeyron: $dP/dT = L/(T\Delta v)$, en que v es el volumen específico.

I Ionisación de hidrógeno molecular en equilibrio con radiación termal.

Un experimentador curioso calienta progresivamente un mol de hidrógeno molecular en un volumen de 1 cm^3, inicialmente a temperatura ambiente. Queremos predecir cuales serán las observaciones del experimentador en función de T, sabiendo que ocurriran las reacciones $H_2 \longleftrightarrow H + H$, y a más alta T, $p + e \longleftrightarrow H$, y que a aún más alta T la radiación termal dominará la energía interna. En general escribimos una reacción química como $\sum_a \nu_a X_a = 0$, en que sumamos sobre todos las especies X_a.

1. Estudiamos primero el rango de temperaturas en que se desprecia la densidad de energía de cuerpo negro.

   (a) Si estudiamos una reacción química cualquiera a presión y temperatura fijas, podemos calcular los parámetros termodinámicos del sistema minimisando $G = U - TS + PV$. Mostrar que entonces $\sum_a \mu_a dN_a = 0$, y explicar porque $\sum_a \nu_a \mu_a = 0$.

   (b) El potencial químico de un gas ideal es $\mu_a = -kT \ln[\lambda_a^{-3} \sum_l g_l \exp(\epsilon_l^a/kT)/n_a]$, en que la suma se extiende a los niveles de energía de un átomo (g_l es el número de niveles con energía $\epsilon_l < 0$), y $\lambda_a = h/\sqrt{2\pi m_a kT}$. Escriba la ley de masa-acción, relacionando las densidades de número n_a de cada especie.

   (c) Particularisamos a la reacción $H_2 \longleftrightarrow H + H$. Escribir una expresión para n_H^2/n_{H2}, suponiendo H y H_2 solo tienen un nivel de energía, $\epsilon_0(H)$ y $\epsilon_0(H_2)$, con $g_0 = 1$. En un desarrollo similar, mostrar que:

   $$n_H/n_{H2} \approx \exp\left[\frac{1}{kT}(\mu_H - u)\right],$$

   en que μ_H es el potencial químico de H y $u = 2\epsilon_0(H) - \epsilon_0(H_2)$. Qué es u?

   (d) Particularisamos ahora a la reacción $p + e \longleftrightarrow H$. Escribir una expresión para $n_e n_p/n_H$, suponiendo que H solo tiene un nivel de energía, $\epsilon_0(H) < 0$ (p y e no tienen niveles de energía internos), y con $n_e = n_p$ (neutralidad eléctrica) mostrar que:

   $$n_p/n_H \approx \exp\left[\frac{1}{kT}(\mu_e + \epsilon_0(H))\right],$$

   en que μ_e es el potencial químico de un electron.

(e) Ver que $n_p \sim n_H$ si $\mu_e = \epsilon_0(H)$. Para una densidad de 1 mol cm^{-3} (es decir $\approx$1 g cm^{-3} de hidrógeno atómico), el cálculo númerico da que el hidrógeno se ionisa a partir de $T \approx$ 10 000 K. A que temperatura espera que se disocie H_2, si $\epsilon_0(H) = -13.6$ eV y $u = 4.48$ eV, y si el factor logarítmico del potencial químico es approximadamente constante?

2. Seguimos calentando el mol de hidrógeno a $T > 10\,000$ K, el cual es ahora un plasma (gas ionisado), en equilibrio termal con su radiación de cuerpo negro.

   (a) Estime a partir de que T la densidad de energía de radiación supera la densidad de energía cinética de las partículas, si se comportan como gas ideal.

   (b) Por fin el experimentador deja de aplicar calor al mol de hidrógeno, el cual se enfría al perder energía interna por radiación. Escribir una ecuación entre la temperatura de la mezcla plasma+radiación y el tiempo de enfriamiento. Resuelvala para la primera fase de enfriamiento, cuando la energía interna del gas ideal es despreciable frente a la del cuerpo negro. Luego resuelvala para la ultima fase de enfriamiento, cuando domina la energía interna del gas ideal. Haga un bosquejo de la curva de enfríamiento para todo t.

II Ciclo de Carnot en un gas ideal y por compresión de vapor.

En este problema estudiamos dos implementaciones de una máquina ideal.

1. Consideramos primero un ciclo de Carnot trabajando con un gas ideal.

   (a) Describa las etapas de una maquina de carnot, y dibujelas en un diagrama $T - S$, con sentido de giro.

   (b) En ese mismo diagrama, destaque el área correspondiente a trabajo entregado, explicando.

   (c) Defina y calcule la eficiencia de la máquina de Carnot, usando el diagrama $T - S$.

   (d) En que sentido se debe seguir el ciclo para que trabaje como refrigerador? Describa las etapas del ciclo de refrigeración.

   (e) Defina y calcule una eficiencia del ciclo de carnot cuando funciona como refrigerador (sea creativo: se pide una medida del buen funcionamento de un refrigerador).

2. Consideramos ahora un ciclo de refrigeración trabajando con vapor de agua.

   (a) Escriba una expresión para la curva de coexistencia $P(T)$ de las fases líquida y vapor de agua, suponiendo que el vapor se comporta como gas ideal. Explique cualquier aproximación que use.

   (b) Muestre que el calor latente L, la diferencia de entropía por mol entre el estado líquido y vapor, se puede ver como una diferencia de entalpía específica (H=U+PV, para un mol). (Ayuda: al vaporisar un mol de agua este aumenta de volumen, y el agua trabaja, pero lo hace a presión constante, es entonces facil calcular W, y $Q = L$ - el resto sigue de $\Delta U = Q + W$).

   (c) Dibuje en un diagrama $P - V$ un ciclo de Carnot de refrigeración, trabajando con la mezcla agua+vapor, usando compresiónes y expansiónes adiabáticas. Explique en detalle.