

# TERMODINÁMICA - EJERCICIOS 2 PYTHON

Camilo José Torres Castaño

C.c. 1036401258 Correo: `cjose.torres@udea.edu.co`

Instituto de Física - Universidad de Antioquia

22 de agosto de 2019

## 1. Ejercicio 2.1

Realice diagramas P-v de isothermas para gases que obedecen las siguientes ecuaciones de estado (realice los diagramas de las isothermas para distintos valores de  $a$  y  $b$  y compárelas):

(a) Ecuación del gas ideal

$$P(v) = \frac{RT}{v} \quad (1)$$

(b) Ecuación de Van der Waals

$$P(v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2)$$

(c) Redlich-Kwong

$$P(v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v-b)\sqrt{T}} \quad (3)$$

(d) Ecuación de Dieterici

$$P(v) = \frac{RT}{v-b} e^{-\frac{a}{RTv}} \quad (4)$$

(e) Ecuación de Berthelot

$$P(v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{Tv^2} \quad (5)$$

### 1.1. Introducción

Un proceso isotérmico es un cambio en un sistema termodinámico reversible a temperatura constante en todo el sistema. Una curva isoterma es una línea que sobre un diagrama representa los valores sucesivos de las diversas variables de un sistema en un proceso isotérmico. Las isothermas de un gas ideal en un diagrama P-V (Presión y volumen) son llamados diagramas de Clapeyron. En el caso de los gases ideales la energía interna de estos solo depende de la temperatura, por lo que en un proceso isotérmico permanece constante, ya que la temperatura en estado inicial es igual a la temperatura en el estado final.

### 1.2. Método

Con Python 3 en Jupyter Notebook se escribió un script el cual grafica el proceso isotérmico del gas para diferentes temperaturas. Como para cada una de las ecuaciones las constantes  $a$  y  $b$ , que tienen que ver con la presión crítica, el volumen crítico y la temperatura crítica varían de una ecuación a otra, para hacer las gráficas P-V iniciales de cada ecuación de estado se escogieron condiciones ideales para un tipo de gas que posea su punto crítico entre  $0K$  y  $2K$  FIG(1) FIG(2) FIG(3) FIG(4) FIG(5), además, se está utilizando el

volumen molar, la ecuación con el valor de  $n = 1$ , para poder observar como se comporta por debajo de este punto y por encima de este. Luego, se realizó un script interactivo el cual, para cada una de las ecuaciones de estado, grafica un diagrama P-V para cierta temperatura ( $T$ ), constante ( $a$ ) y constante ( $b$ ). Estos valores pueden ser cambiados por medio de una barra que, al moverla, cambia los valores y por lo tanto cambia la forma del diagrama P-V para poder así analizar como cambia una gráfica respecto a la otra si se cambian estos valores.

Nota: El script está subido a un repositorio en Github en el siguiente link:

<https://github.com/camilojtorresc/EXERCISES/blob/master/EjerciciosPythonUnidad2.ipynb>

Para que las gráficas interactivas funcionen se recomienda que sea descargado el archivo *.ipynb* y volverlo a correr desde cero en Jupyter notebook para Python 3.

### 1.3. Conclusiones

Según la forma de la ecuación 1 para los gases ideales, se puede observar que esta es una ecuación racional centrada en cero, como el volumen no puede ser negativo, solo tienen sentido los valores de la presión ( $P$ ) cuando ( $v > 0$ ). Esto se cumple para los gases ideales debido a que a medida que se disminuye la presión el volumen del gas aumenta, y viceversa, teniendo que la presión sería infinita si el volumen fuera cero y que el volumen sería infinito si la presión fuera cero. Esto, es para el caso más simple, para la ya mencionada ecuación de gases ideales 1.

Para otras ecuaciones de estado 2 3 4 5 se agregan nuevas constantes de las que depende la presión y el volumen, estas son  $a$  y  $b$ . Ambas constantes, en general para estas ecuaciones, dependen de una característica de los gases cuando se comportan de manera real, este es el *punto crítico*, que es un punto donde va a existir una *temperatura crítica* para cierto valor de presión, llamado *presión crítica*, y cierto valor de volumen, llamado *volumen crítico*. Estos valores críticos dependen de las características de cada gas, por lo que  $a$  y  $b$  cambian dependiendo el tipo de gas que se tenga. Para un valor fijo de  $a$  y  $b$  haciendo variar la temperatura  $T$  se tiene un diagrama de procesos isotérmicos, donde en las gráficas Fig(2), Fig(3) y Fig(5), se puede observar que existe una curva específica, que pertenece a cierta temperatura, a la cual el sistema por encima de esta se comporta similar a un gas ideal, pero por debajo abajo de esta se comporta de manera "rara", anti-intuitiva, donde la presión disminuye abruptamente hasta tener valores negativos, para luego comenzar a aumentar nuevamente y estabilizarse. Este comportamiento, particularmente para la ecuación de Van der Waals, se corrige con la *regla de Maxwell*, que supone que estas isothermas corresponden con un cambio de fase entre líquido y gaseoso donde la presión se mantiene constante y no oscila durante esta transición; al tomar una línea recta en el eje  $y$ , en este caso  $P$ , donde la línea intersecte la gráfica en tres puntos, abran dos regiones las cuales poseen la misma área y por lo tanto se cancelan 7. Esto se hace debido a que el modelo solo funciona para ciertos valores de temperatura mayores a las del punto crítico (1) (2.)

Cuando se ponen a variar los valores de  $a$  y  $b$  (gráficas interactivas del script en jupyter notebook) la isoterma que se está graficando corresponde a otro gas diferente al que se tenía antes, debido a que estas constantes dependen del tipo de gas. Al cambiar el valor de  $b$ , como por lo general siendo restado del volumen en el denominador, este valor cambiará la asíntota vertical de la gráfica, por lo que deslaza la gráfica a la derecha o izquierda y corresponde a el volumen mínimo que puede tener un fluido, o sea, el mínimo espacio que puede ocupar un fluido a una "presión infinita" debido a las propias características de las partículas individuales que componen el sistema, como el espacio que ocupan estas o las fuerzas entre estas. Al cambiar el valor de  $a$ , como este siempre aparece en el otro término que se está restando del que corresponde al de la ecuación de gases ideales, pero restando  $b$  en el denominador, esta siempre va a ser una constante de proporcionalidad la cual hace que este término que se está restando sea más grande o más pequeño. Por lo que, entre más pequeño sea el valor de  $a$ , más similar va a ser el diagrama a uno para la ecuación de los gases ideales. Mientras, entre más grande sea  $a$ , este diagrama va a tender a tener el comportamiento raro por debajo del punto crítico mencionado anteriormente.

## 2. Ejercicio 2.2

Realice un estudio (grafique e interprete) de la función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann,  $f(v)$ , para distintos valores (cuatro como mínimo) de la masa  $m$  de las partículas y de la

temperatura,  $T$ . La función está dada por:

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (6)$$

Donde  $v$  es la velocidad de la partícula y  $k$  es la constante de Boltzmann ( $1,381 \times 10^{-23} J/K$ ).

## 2.1. Introducción

La distribución de Maxwell-Boltzman es una distribución de probabilidad usada para describir la la velocidad idealizada de los gases, donde las partículas se mueven libremente dentro de un un contenedor estacionario sin interactuar entre ellas. Esta distribución depende de la temperatura de los gases y de su masa. La velocidad más probable a la que se están moviendo los gases está dada por el máximo de la función.

Esta distribución es el resultado del estudio de la teoría cinética de gases, que provee una explicación a muchas propiedades fundamentales de los gases, como su presión y su difusión.

## 2.2. Método

Con Python 3 en Jupyter Notebook se escribió un script el cual grafica la densidad de probabilidad de las partículas con la ecuación de Maxwell-Boltzman respecto a el módulo de la velocidad de éstas para diferentes isótopos de los gases nobles:  $^4He$ ,  $^{20}Ne$ ,  $^{40}Ar$ ,  $^{78}Kr$  y  $^{132}Xe$  6. Se grafica inicialmente para una temperatura de  $500k$ , pero se agrega una aplicación interactiva la cual hace que cambie la temperatura para cada uno de los gases y hace que cambie esta distribución para así ser analizada.

Nota: El script está subido a un repositorio en Github en el siguiente link:

<https://github.com/camilojtorresc/EXERCISES/blob/master/EjerciciosPythonUnidad2.ipynb>

Para que las gráficas interactivas funcionen se recomienda que sea descargado el archivo *.ipynb* y volverlo a correr desde cero en Jupyter notebook para Python 3.

## 2.3. Conclusiones

Para poder graficar la densidad de probabilidad de las partículas se debe trabajar con la masa de los isótopos de los gases en  $Kg$ , debido a que la constante de Boltzman es un número muy pequeño ( $k = 1,381 \times 10^{-23} J/K$ ). Esta función de probabilidad tiene la forma de una gaussiana, por lo que va a tener la forma común de campana, donde su máximo corresponde con la media, o con la coordenada más probable en la distribución. Al variar la masa de una partícula, para una misma temperatura, se puede observar en la grafica (6) que entre mayor sea la masa del gas el máximo de la curva va a ser mayor y mas estrecho, pero la velocidad de las partículas en el sistema va a ser menor. Por lo que se puede correlacionar de la forma en que, entre mayor masa posean las partículas de un gas tienen menor velocidad y es más probable conocer la velocidad a la que se mueven. En la gráfica (6) se puede observar como para el  $^{132}Xe$ , que posee una masa muy grande, la velocidad es menor, pero su densidad de probabilidad es mayor que en el caso del  $^4He$ , donde es lo contrario, por su masa mucho menor.

Al poner a variar la temperatura (referace al script en jupyter notebook) se puede observar que la velocidad de las partículas va a aumentar, pero esto hace que la curva se ensanche y que su altura disminuya, por lo que la densidad de probabilidad es menor y menos partículas van a tender a el valor de velocidad central para la temperatura dada.

## Referencias

- [1] Kovalenko A. Hirata. F. (2002). *TOWARDS A MOLECULAR THEORY FOR THE VAN DER WAALS MAXWELL DESCRIPTION OF FLUID PHASE TRANSITIONS*. Japan.
- [2] Franco García A. (2016). *La ecuación de van der Waals. Termodinámica: física estadística*. <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica3/calor/waals/waals.html>.

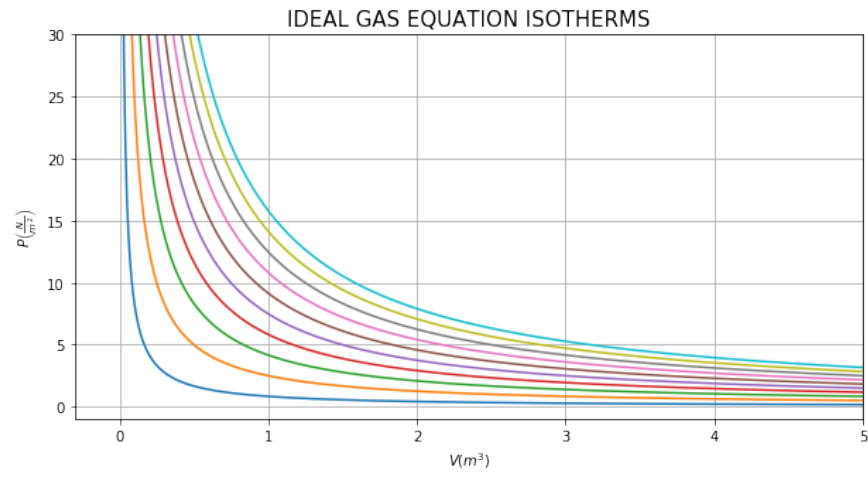


Figura 1: Diagrama P-V de proceso isotérmico para una temperatura de 0K a 2K para la ecuacion de estado de gases ideales

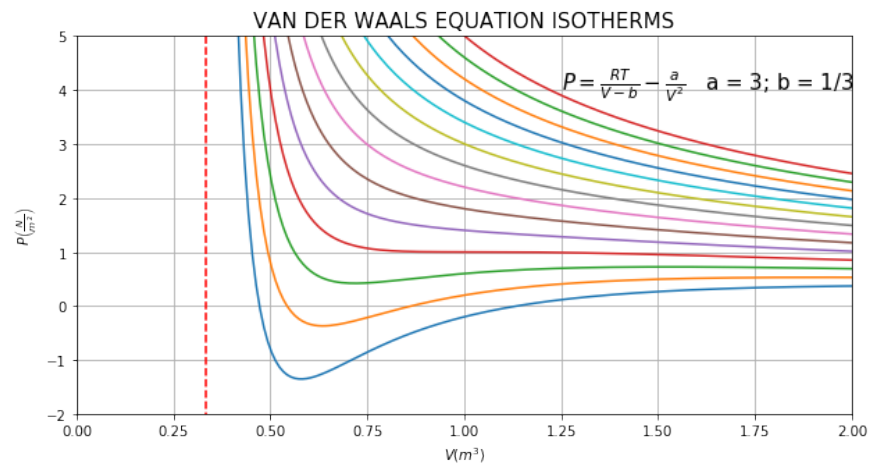


Figura 2: Diagrama P-V de proceso isotérmico para una temperatura de 0K a 2K para la ecuacion de Van Der Waals

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{aT^{-0.5}}{V(V-b)} \quad a = 0.42748R^2; b = 0.08664R$$

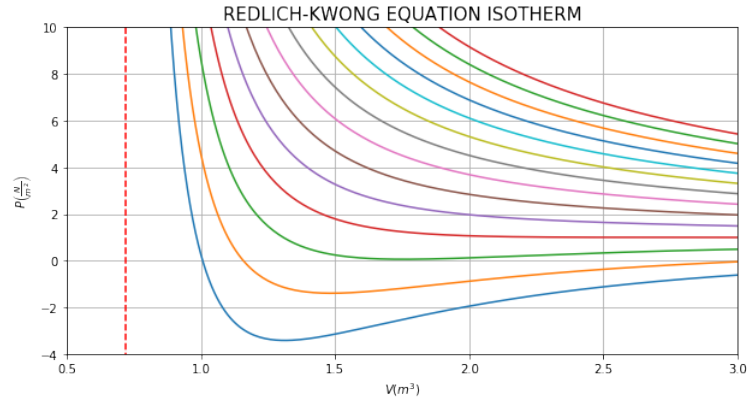


Figura 3: Diagrama P-V de proceso isotérmico para una temperatura de 0K a 2K para la ecuación de Redlich-Kwong

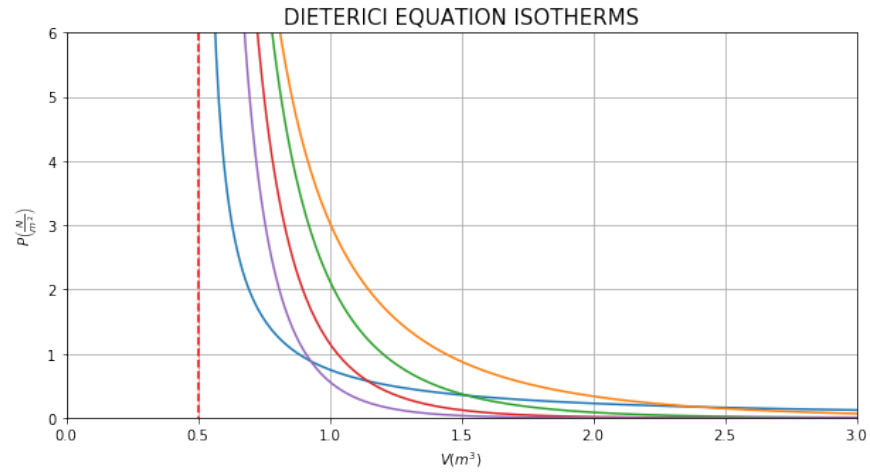


Figura 4: Diagrama P-V de proceso isotérmico para una temperatura de 0K a 2K para la ecuación de Dieterici

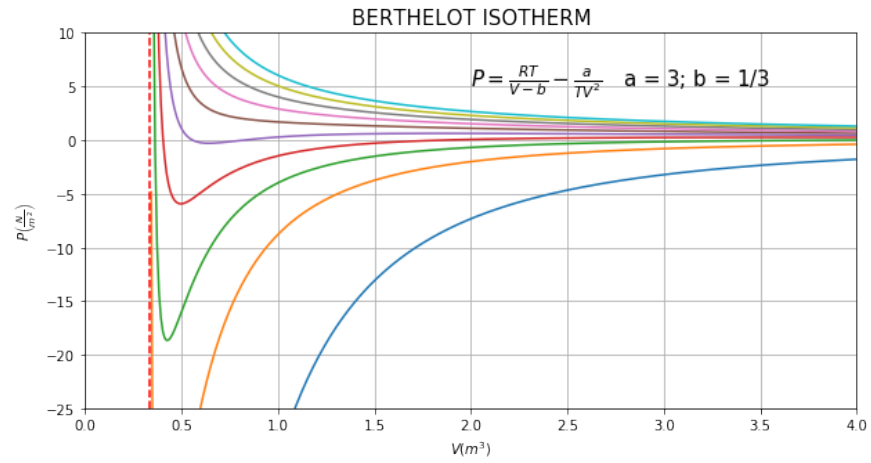


Figura 5: Diagrama P-V de proceso isotérmico para una temperatura de 0K a 2K para la ecuación de Berthold

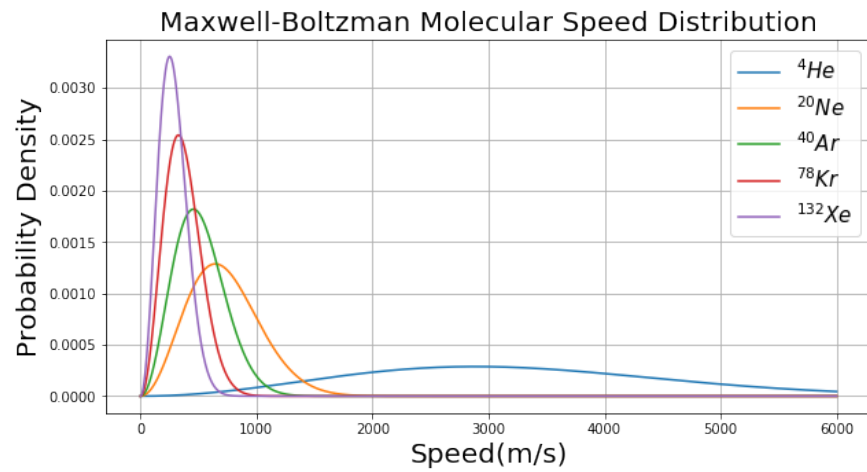


Figura 6: Distribución molecular de velocidades de Maxwell-Boltzmann para diferentes isótopos de los gases nobles a una temperatura de 500K

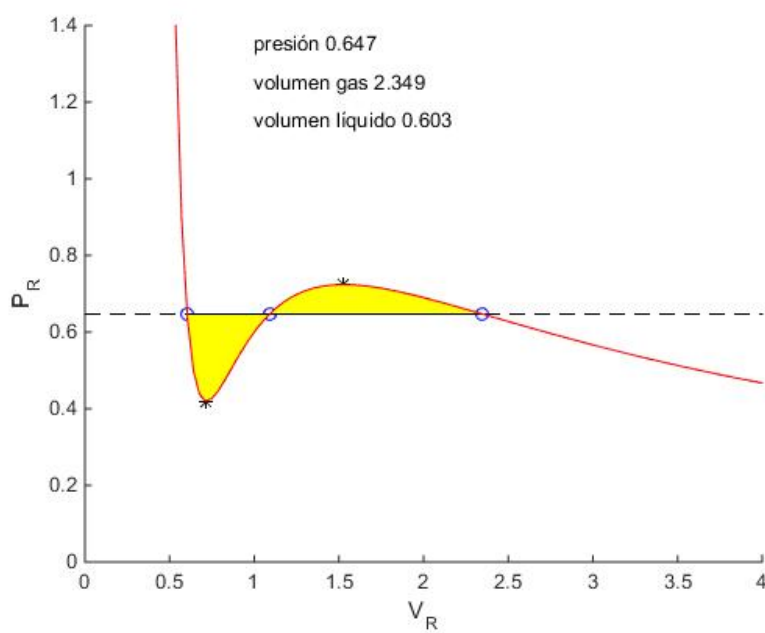


Figura 7: Isoterma para la ecuación de Van der Waals donde se hace la regla de Maxwell para corregir la gráfica (7)