

**FI2004-1** Termodinámica.**Profesor:** Marcel Clerc.**Auxiliar:** Roberto Gajardo.**Ayudante:** David Pinto.

## Desarrollo Auxiliar 3: 1° ley de la termodinámica.

13 de Abril del 2021.

### \* Breve resumen:

Conviene partir haciendo un recordatorio sobre la 1° ley de la termodinámica. Tal como se vio en clases, algunos experimentos a lo largo de la historia mostraron que realizar trabajo sobre un fluido aislado térmicamente aumentaba su temperatura, y en aquellos casos donde el fluido no se aislaba este emitía energía en forma de calor. En ese sentido se pudo notar, respectivamente, que realizar trabajo en un gas genera un cambio en su energía interna, pero que además esa no es la única forma de cambiar esta energía, ya que también podía hacerse a través de intercambio de calor con el ambiente. En ese sentido, matemáticamente la 1° ley de la termodinámica nos dice que un cambio infinitesimal  $dU$  en la energía interna de un gas puede producirse por un pequeño intercambio de calor  $\delta Q$ , y/o por un trabajo infinitesimal<sup>1</sup>  $-\delta W$ , es decir:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1)$$

Es importante entender que  $\delta Q$  y  $\delta W$  en general no son diferenciales exactos, eso es porque el aporte de energía a través de calor y/o trabajo no dependen sólo del estado inicial y final, sino que también dependen del proceso particular que está generando el aporte de energía, y en ese sentido, matemáticamente no existe una “función calor” o “función trabajo” para un caso general. Por otro lado  $dU$  si tiene la forma de un diferencial, y eso es porque el cambio en la energía interna del gas sólo depende del estado inicial y final, independiente de cómo se cambió esta energía.

Ahora, en el caso de **procesos reversibles** (como los que hemos visto hasta ahora en clases) podemos escribir  $\delta W = PdV$ , con lo cual la expresión (1) nos dice que:

$$dU = \delta Q_{\text{rev}} - PdV \quad (2)$$

La expresión (2) será la herramienta clave para los problemas de esta clase auxiliar, y nos permitirá relacionar el cambio en la energía interna de nuestros sistemas con un cambio en el volumen de estos, reflejando además las consecuencias de este cambio en la presión y temperatura.

---

<sup>1</sup>El cambio de energía  $dU$  es positivo cuando se agrega energía desde el medio externo hacia el gas, y negativo cuando el gas le entrega energía al medio externo. Como en las clases auxiliares pasadas dijimos que  $W$  es negativo si va desde el medio externo hacia el gas, y positivo en caso contrario, entonces  $\delta W$  debe ser negativo si queremos representar un aporte a la energía interna del gas.

**P1.- Expansión adiabática del gas de van der Waals:**

La energía interna de un gas es una función de estado que guarda información del estado del gas en función de las variables macroscópicas  $T$ ,  $V$  y  $P$ , es decir, en su forma general tenemos que  $U = U(T, V, P)$ . En el caso del modelo de van der Waals se tiene que  $U$  sólo depende explícitamente de  $T$  y  $V$  a través de la siguiente expresión:

$$U(T, V) = \frac{3}{2}NkT - \frac{aN^2}{V} \quad (3)$$

Como el proceso es **adiabático** eso implica que no hay intercambio de energía en forma de calor, y entonces  $\delta Q = 0$ . Con esto la primera ley de la termodinámica (2) nos dice que:

$$dU = -PdV \quad (4)$$

El lado derecho de la expresión anterior puede obtenerse reemplazando directamente la ecuación de estado  $P(T, V)$  para el modelo de van der Waals, por lo tanto debemos trabajar el lado izquierdo. Dado que  $U = U(T, V)$ , de cálculo en varias variables sabemos que el diferencial  $dU$  se escribe como:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV$$

Derivando la expresión (3) con respecto a  $T$  y  $V$  se obtiene:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2}Nk \quad ; \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{aN^2}{V^2}$$

Entonces:

$$\Rightarrow dU = \frac{3}{2}NkdT - \frac{aN^2}{V^2}dV$$

Reemplazando esto y  $P$  en la expresión (4) tendremos que:

$$\Rightarrow \frac{3}{2}NkdT - \frac{aN^2}{V^2}dV = -\frac{NkT}{V - Nb}dV + \frac{aN^2}{V^2}dV \Rightarrow \frac{3}{2}dT = -\frac{T}{V - Nb}dV$$

Este resultado es muy conveniente, ya que nos muestra cómo un pequeño cambio en el volumen genera un pequeño cambio en la temperatura del sistema, todo a partir de la primera ley de la termodinámica. Si reordenamos la expresión e integramos desde el estado  $(T_0, V_0)$  hacia el estado arbitrario  $(T, V)$ , tendremos que:

$$\Rightarrow \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = -\frac{2}{3} \int_{V_0}^V \frac{dV}{V - Nb} \Rightarrow \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = -\frac{2}{3} \ln\left(\frac{V - Nb}{V_0 - Nb}\right) \Rightarrow \frac{T}{T_0} = \left(\frac{V - Nb}{V_0 - Nb}\right)^{-2/3}$$

Reordenando este resultado obtendremos la temperatura final del gas de van der Waals después de un cambio adiabático en su volumen:

$$\Rightarrow T = T_0 \left(\frac{V_0 - Nb}{V - Nb}\right)^{2/3}$$

Para poder interpretar este resultado graficamos la temperatura en función del volumen, donde los ejes están normalizados con respecto a las condiciones iniciales  $T_0$  y  $V_0$  para facilitar la interpretación:

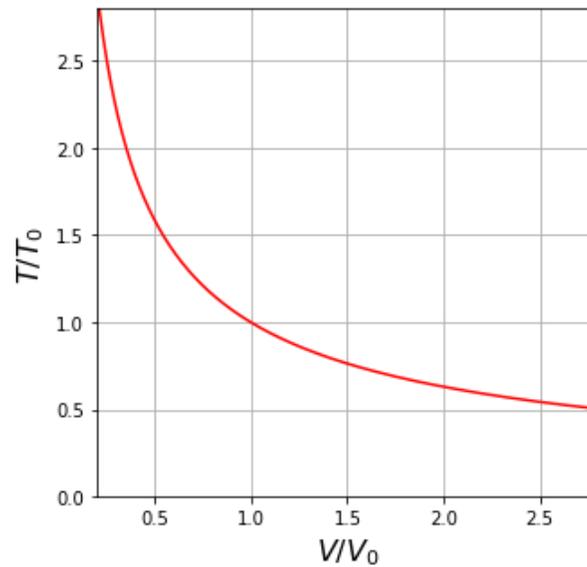


Figura 1: Temperatura al cambiar el volumen, con  $b = 5,32 \cdot 10^{-29}$  y  $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ .

Este resultado nos dice que en el caso de expandir el gas ( $V > V_0$ ) la temperatura disminuye con respecto a la temperatura inicial, mientras que si lo comprimimos ( $V < V_0$ ) la temperatura aumenta, lo cual concuerda con los resultados empíricos.

**P2.- Gas ideal con grados de libertad:**

Podemos seguir un procedimiento análogo al de la pregunta anterior para obtener  $T$  en función de  $V$ , ya que si obtenemos esta cantidad podemos ocupar la ecuación de estado de un gas ideal para obtener  $P$  en función de  $V$ . En este caso la energía interna es:

$$U = \frac{f}{2}NkT$$

Como en este caso  $U$  sólo depende de  $T$ , el diferencial  $dU$  será:

$$dU = \frac{f}{2}NkdT \quad (5)$$

Por otro lado, como estamos en un proceso adiabático tenemos que  $\delta Q = 0$ , y si asumimos que el proceso es irreversible entonces podemos usar  $\delta W = PdV$ . Con esto y partiendo desde la primera ley de la termodinámica (1) tendremos lo siguiente:

$$dU = \delta Q - \delta W \Rightarrow dU = -PdV$$

Reemplazando  $P$  desde la ecuación de estado de un gas ideal y reemplazando  $dU$  de lo encontrado en (5), tendremos que:

$$\Rightarrow \frac{f}{2}NkdT = -\frac{NkT}{V}dV \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{2}{f}\left(\frac{dV}{V}\right)$$

Integrando entre el estado inicial  $(T_0, V_0)$  y el estado final  $(T, V)$  tendremos que:

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = -\frac{2}{f} \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = -\frac{2}{f} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \Rightarrow T = T_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/f} \quad (6)$$

Ya que el gas es modelado por la ley de los gases ideales se debe cumplir que:

$$T = \frac{PV}{Nk} \quad ; \quad T_0 = \frac{P_0V_0}{Nk}$$

Entonces reemplazando en (6) y desarrollando obtenemos la presión final en esta expansión/contracción adiabática:

$$\Rightarrow \frac{PV}{Nk} = \frac{P_0V_0}{Nk} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/f} \Rightarrow \boxed{P = P_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{1+\frac{2}{f}}}$$

Esta expresión nos dice que la presión final va como una potencia de  $\frac{1}{V}$ , donde el exponente depende de la cantidad de grados de libertad. Podemos notar que independiente de la cantidad de grados de libertad que haya el exponente siempre será mayor a 0, entonces teóricamente hablando, sea cual sea la cantidad de grados de libertad, la presión aumentará en una compresión ( $V < V_0$ ) y disminuirá en una expansión ( $V > V_0$ ), lo cual concuerda con resultados experimentales.

Ahora, para seguir avanzando en la pregunta es necesario entender qué son los grados de libertad. Mecánicamente hablando la cantidad de grados de libertad  $f$  de un gas hace referencia a la cantidad de movimientos independientes que puede manifestar una de las moléculas que lo conforman, donde estos movimientos

pueden ser de naturaleza *traslacional*, *rotacional* o *vibracional*. A temperaturas suficientemente bajas (menores a 1000 K) podemos ignorar los grados de libertad de origen vibracional, entonces veamos cómo contar el resto.

Dado que estamos en un espacio tridimensional, el centro de masa de cualquier molécula de cualquier gas, independiente de cuántos átomos tenga, tiene la libertad de moverse en tres direcciones independientes, es decir, para cualquier gas tendremos 3 grados de libertad de origen traslacional (y este es el mínimo de grados de libertad para cualquier gas, siempre que estemos trabajando en un espacio tridimensional). Para el caso de los grados de libertad rotacional contamos en cuántos ejes independientes la molécula puede rotar, y en ese sentido dependerá de cuántos átomos conforman la molécula:

- I) Molécula monoatómica: 0 grados de libertad rotacional.
- II) Molécula diatómica o lineal: 2 grados de libertad rotacional.
- III) Molécula con 3 o más átomos: 3 grados de libertad rotacional.

En el primer caso no se cuenta la rotación del átomo en torno a si mismo, mientras que en el segundo caso no se cuenta la rotación en torno al eje paralelo a la molécula, ya que en el caso de moléculas (cuerpos rígidos cuánticos<sup>2</sup>) estos casos sólo aparecen para temperaturas muy altas (incluso más que para los modos vibracionales).

En ese sentido, para los gases que se nos presentan en el enunciado tenemos lo siguiente:

Gas	N° de átomos	$f$
He	Uno	3
N <sub>2</sub>	Dos	5
CH <sub>4</sub>	Cinco	6

Tabla 1: Grados de libertad ( $f$ ) para gases con distinta cantidad de átomos.

Con esto, las expresiones para la presión de cada uno de los gases luego del cambio adiabático de volumen serán:

$$P_{\text{He}} = P_0 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{5/3} ; \quad P_{\text{N}_2} = P_0 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{7/5} ; \quad P_{\text{CH}_4} = P_0 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{4/3}$$

El gráfico de estas tres curvas en conjunto se encuentra en la Figura 2. Podemos notar que mientras menos grados de libertad tenga el gas, más intenso será su cambio en la presión para un cambio arbitrario del volumen. En ese sentido, en el caso de una compresión ( $V < V_0$ ) la presión final para un mismo volumen es mayor en el caso del helio, mientras que en el caso de una expansión ( $V > V_0$ ) el metano es el que mantiene una presión mayor para un volumen final  $V$ . Esto tiene sentido si pensamos que parte de la energía que se transfiere en la compresión/expansión se convierte en energía rotacional para los distintos grados de libertad rotacionales, entonces la presión (que corresponde a transferencia de momentum lineal entre las partículas del gas y el medio externo) tiene un cambio menos significativos en aquellas moléculas que pueden rotar.

<sup>2</sup>La mecánica cuántica predice que la energía necesaria para que las moléculas roten en los ejes mencionados es  $10^{10}$  veces la energía necesaria para que roten en cualquier otro eje, entonces es necesario añadir mucha energía para manifestar rotaciones de ese estilo.

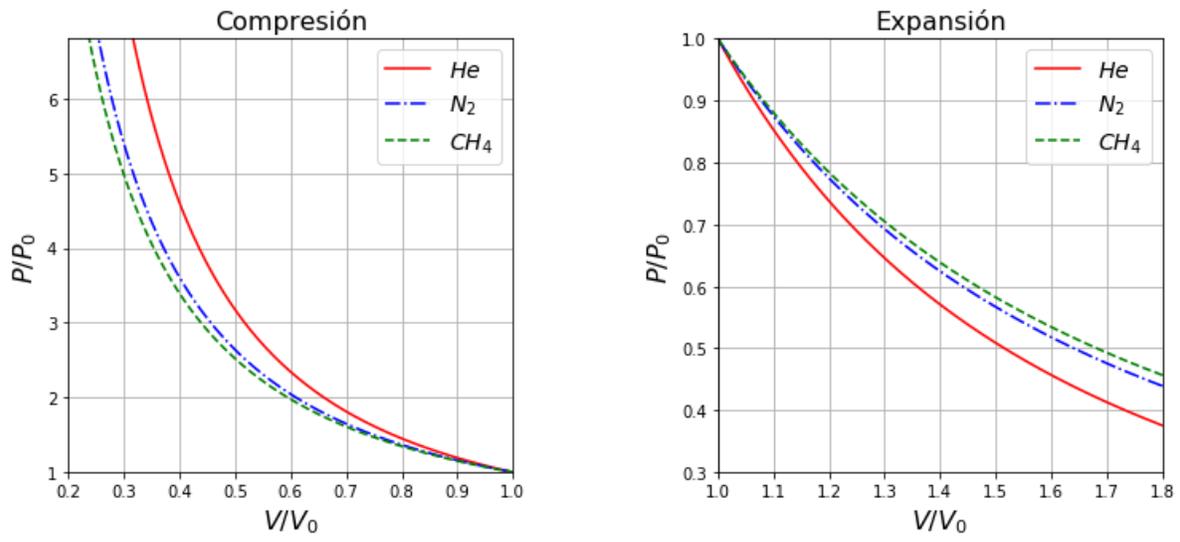


Figura 2: Presión v/s volumen para el caso de gases con distintos grados de libertad.

**P3.- Compresor sobrecalentado:**

Notamos que el fenómeno ocurrido tiene relación con la compresión adiabática de gases cuyas moléculas tienen un número de átomos distinto, es decir, es parecido al problema estudiado en la pregunta anterior. Como el daño ocurrió por un aumento inusual de temperatura en una compresión, nos conviene obtener una expresión para el cambio en la temperatura de un gas dado un cambio en su volumen, lo cual se obtuvo en la expresión (6) de la pregunta anterior para un proceso adiabático reversible:

$$T = T_0 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/f}$$

Donde se asume que el helio y el aire son gases ideales. Como el helio es un gas monoatómico tiene sólo 3 grados de libertad, mientras que para el aire podemos aproximar su composición a nitrógeno y oxígeno molecular, es decir, un gas diatómico, por lo tanto tiene 5 grados de libertad. Con esto, la temperatura final  $T$  luego de un cambio hasta un volumen  $V$  para el helio y para el aire es, respectivamente:

$$T_{\text{He}} = T_0 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \quad ; \quad T_{\text{aire}} = T_0 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/5}$$

Para poder comparar de mejor manera graficamos la temperatura en función del volumen, donde los ejes se renormalizan con respecto a las condiciones iniciales  $T_0$  y  $V_0$  para facilitar la interpretación:

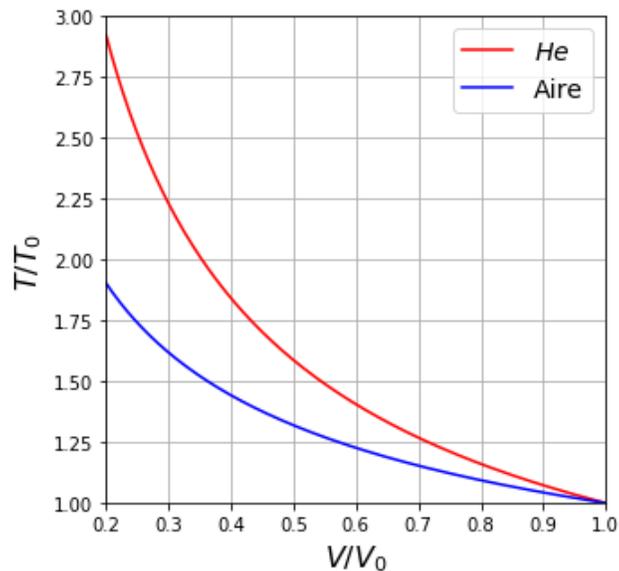


Figura 3: Temperatura al cambiar el volumen del compresor para He y aire.

Podemos notar que para un volumen de compresión arbitrario el aumento en la temperatura del gas es mayor para el helio que para el aire, lo cual explica por qué el compresor se dañó a causa de un aumento inusual de temperatura (probablemente estaba diseñado para soportar las temperaturas de la curva azul). Físicamente este aumento de la temperatura ante una compresión se explica en que parte de la energía que se entrega en forma de trabajo se convierte en energía rotacional para las partículas diatómicas, entonces la temperatura, que se define a partir de la energía traslacional de las partículas del gas, es menor en comparación a los gases monoatómicos, donde todo el trabajo se convierte en energía traslacional.