

Física II

Termodinámica

Teorema de equipartición de la energía: Energía interna

1er Ley de la termodinámica



Interpretación molecular de presión y temperatura: energía interna

Teoría cinética: Presión y temperatura

Masa molar de una sustancia

$$M = N_A m$$

Número de Avogadro

Masa de una molécula de sustancia

Energía cinética de traslación promedio de un gas ideal

$$K_{tr} = \frac{3}{2} n R T$$

Número de moles de gas

Temperatura absoluta de gas

Constante de los gases

Energía cinética de traslación media de una molécula de gas

$$\frac{1}{2} m (v^2)_{med} = \frac{3}{2} k T$$

Masa de una molécula

Temperatura absoluta del gas

Constante de Boltzmann

Valor promedio de las rapidezces moleculares al cuadrado

Rapidez eficaz de una molécula de gas

$$v_{rms} = \sqrt{(v^2)_{med}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Constante de Boltzman

Temperatura absoluta de gas

Valor medio del cuadrado de la rapidez molecular

Masa de una molécula

Constante de gases

Masa molar

Ejemplo 5 y 6

- a) Velocidad media cuadrática de las moléculas de hidrógeno.
- b) ¿Es diatómico o monoatómico?

Datos: *Gas ideal*: $T = 0^\circ\text{C}$

Presión: $p = 1.0 \text{ atm}$

Densidad: $\rho = 8.99 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^3$

1840 m/s

Diatómico

- a) ¿Qué moléculas son más rápidas? H_2 , N_2 , O_2

Hidrógeno

- b) ¿Cómo es su energía cinética?

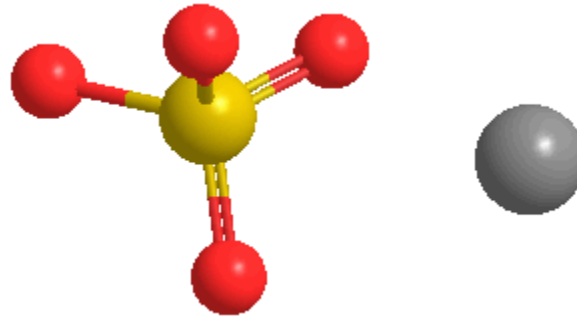
Hidrogeno, Nitrógeno, Oxigeno: Masas molares: $M = 2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}, 28 \frac{\text{g}}{\text{mol}}, 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

Igual temperatura ambiente: $T = 300 \text{ K}$

Es la misma en todos los casos

¿Qué es la energía interna de un sistema?

Atómico o molecular



K + U

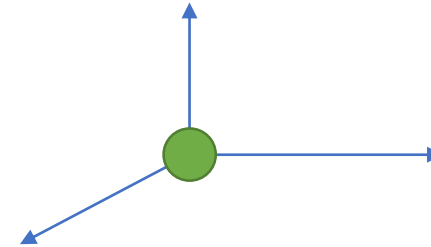
Teorema de la equipartición de la energía

Cada grado de libertad aporta $\frac{1}{2}kT$ a la energía de un sistema, donde posibles grados de libertad son aquellos asociados con la traslación, rotación y vibración de las moléculas.

moléculas

Grado de libertad: se refiere a un medio independiente por el que una molécula puede tener energía.

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$$



Maxwell

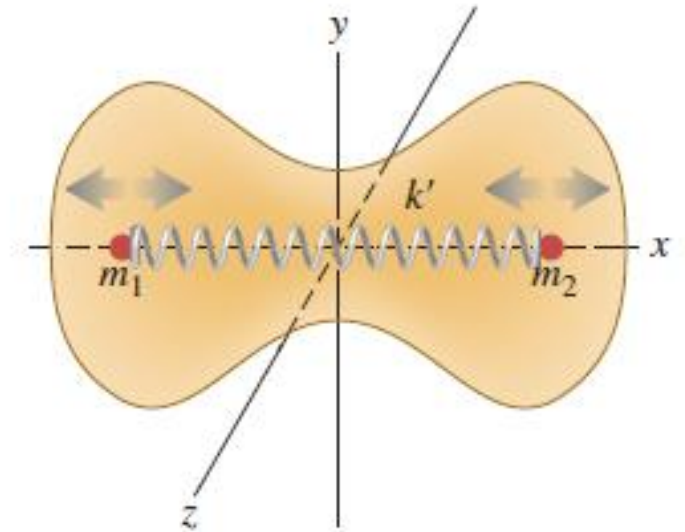
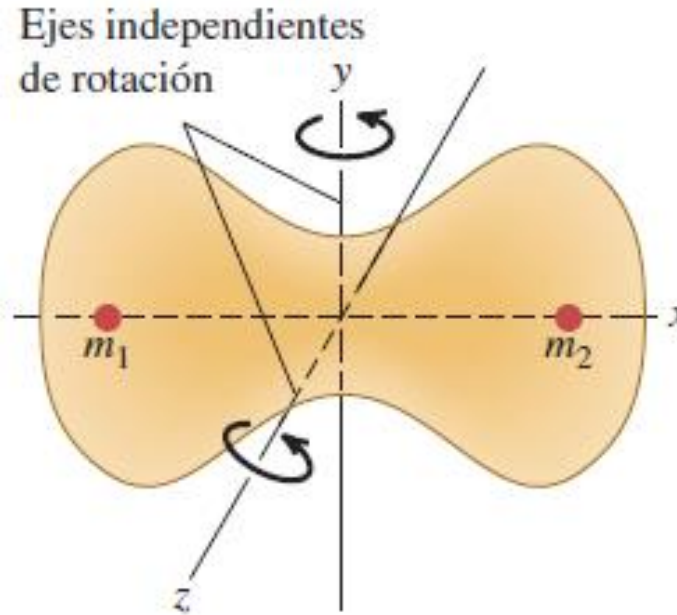
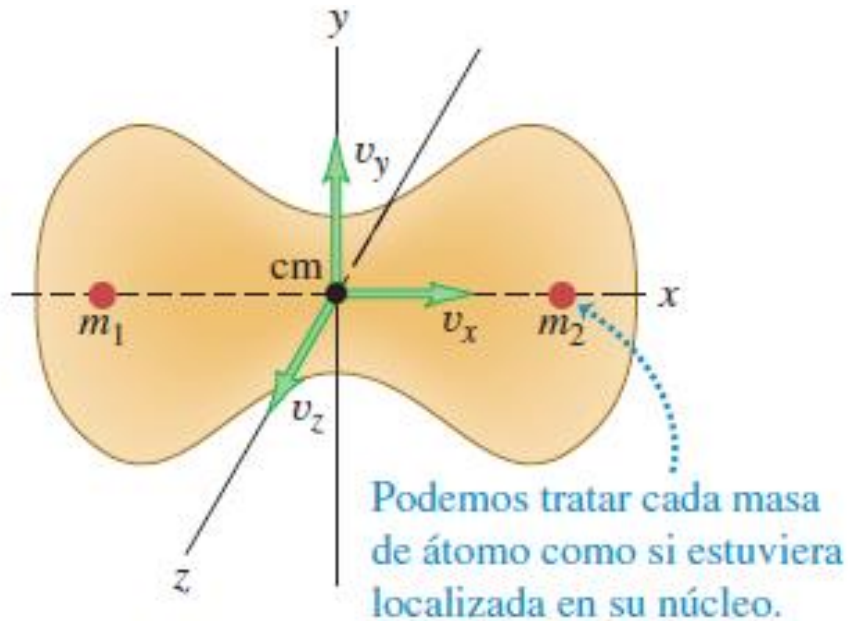
Equipartición de la energía

Molécula diatómica

Traslación: 3 grados de Libertad

Rotación: 2 grados de Libertad

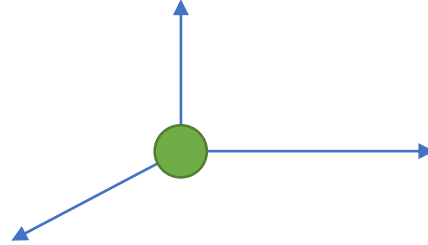
Vibración: 1 grado de Libertad



Cada componente de velocidad (lineal o angular) tiene, en promedio, una energía cinética asociada por molécula de $\frac{1}{2}k_B T$

Energía interna

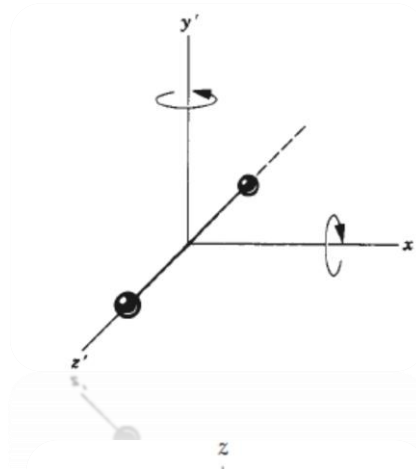
Gas monoatómico



$$E_{\text{int}} = N\left(\frac{3}{2} kT\right) = \frac{3}{2} nRT$$

Traslación: 3 grados de Libertad

Gas diatómico

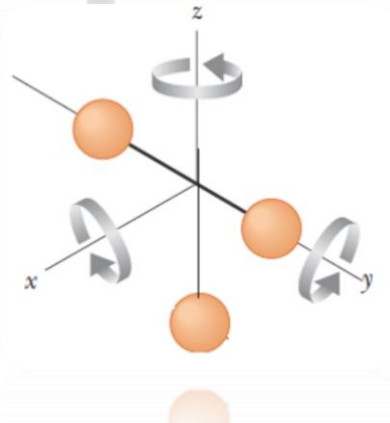


$$E_{\text{int}} = N\left(\frac{5}{2} kT\right) = \frac{5}{2} nRT$$

Traslación: 3 grados de Libertad

Rotación: 2 grados de Libertad

Gas poliatómico



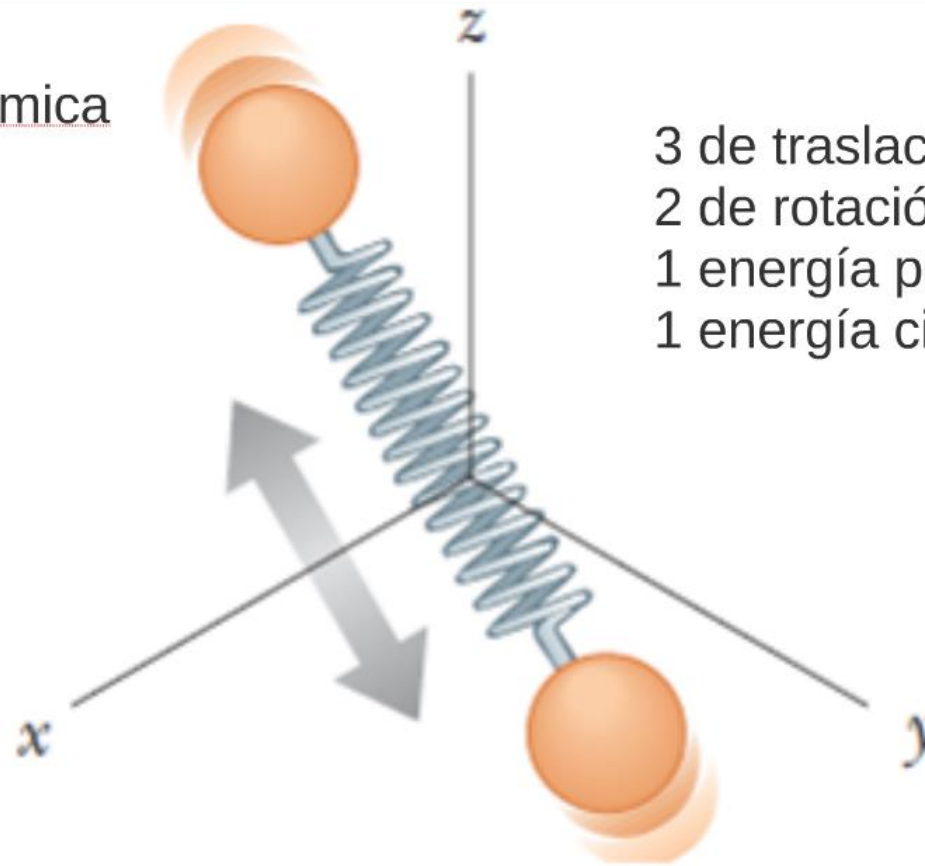
$$E_{\text{int}} = N\left(\frac{6}{2} kT\right) = 3nRT$$

Traslación: 3 grados de Libertad

Rotación: 2 grados de Libertad

Vibración: 1 grado de Libertad

Molécula diatómica



3 de traslación
2 de rotación
1 energía potencial
1 energía cinética vibratoria

$$E_{\text{int}} = \frac{7}{2} N k_B T = \frac{7}{2} n R T$$

Altas temper

Altas temper

$$E_{\text{int}} = \frac{5}{2} N k_B T = \frac{5}{2} n R T$$

Equipartición de la energía

$$dK_{tr} = \frac{3}{2}nR dT \quad dQ = nC_V dT$$

Capacidad calorífica molar
a volumen constante, gas ideal
de partículas puntuales

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

Constante de gases

Capacidad calorífica molar
a volumen constante,
gas diatómico ideal

$$C_V = \frac{5}{2}R$$

Constante de los gases

Cada componente de velocidad (lineal o angular) tiene, en promedio, una energía cinética asociada por molécula de $\frac{1}{2}k_B T$

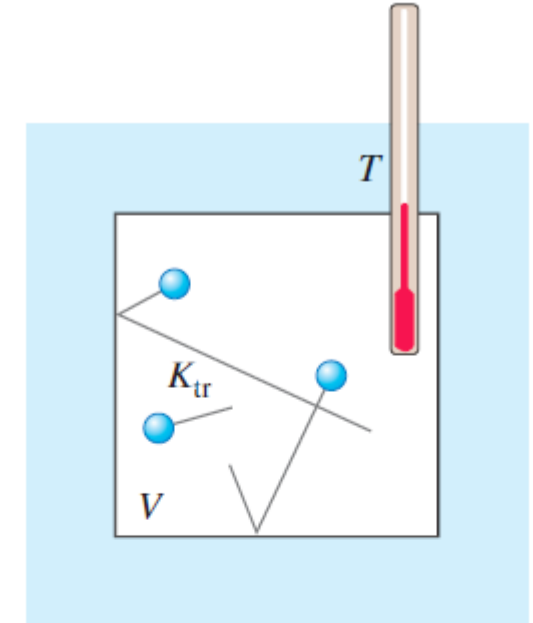
El número de componentes de velocidad necesarias para describir cabalmente el movimiento de una molécula se denomina número de **grados de libertad gl**

Energía interna
del gas ideal

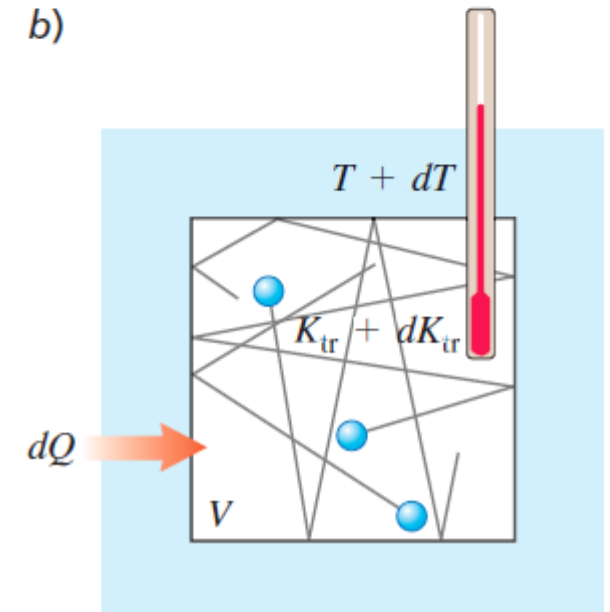
$$U_{int} = \frac{(gl)}{2} nR \Delta T$$

Grados de libertad

a)



b)



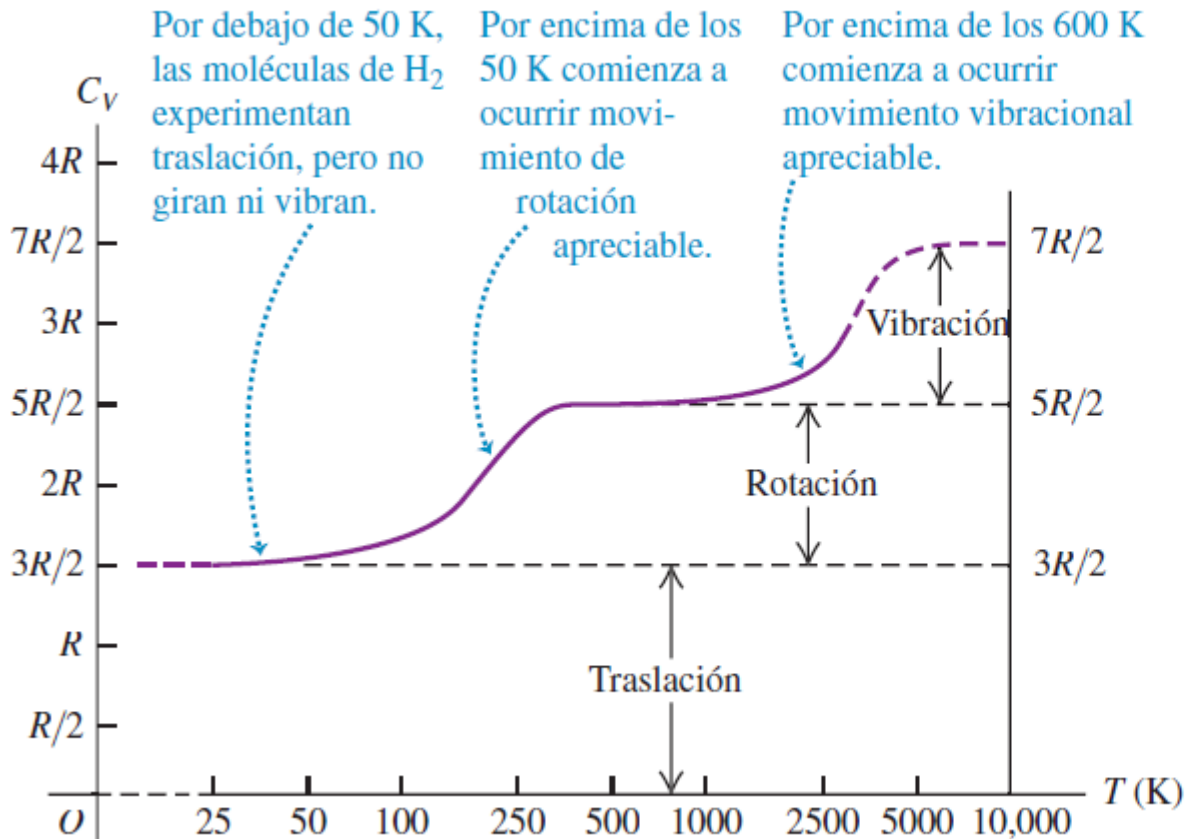
Equipartición de la energía

Capacidad calorífica molar a volumen constante, gas ideal de partículas puntuales $\rightarrow C_V = \frac{3}{2}R \leftarrow$ Constante de gases

Capacidad calorífica molar a volumen constante, gas diatómico ideal $\rightarrow C_V = \frac{5}{2}R \leftarrow$ Constante de los gases

TABLA 18.1 Capacidades caloríficas molares de gases

Tipo de gas	Gas	C_V (J/mol · K)
Monoatómico	He	12.47
	Ar	12.47
Diatómico	H ₂	20.42
	N ₂	20.76
	O ₂	20.85
	CO	20.85
Poliatómico	CO ₂	28.46
	SO ₂	31.39
	H ₂ S	25.95



Ejemplo 7

En un recipiente que contiene 0.12 mol de gas O_2 se le suministran 0.300 J de energía. El gas está a 300 K de temperatura inicial. Una vez que esta energía esté distribuida entre todos los átomos ¿en cuánto habrá aumentado la temperatura en K del oxígeno?

0.120 K

Ejemplo 8

$$\frac{1}{2}m(v^2)_{med} = \frac{3}{2}kT$$

$$(v^2)_{med} = \frac{3kT}{m}$$

$$v_{rms}^2 = \frac{3kT}{m}$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Usted tiene dos recipientes idénticos, uno contiene el gas *A* y el otro contiene el gas *B*. Las masas de estas moléculas son $m_A = 3.34 \times 10^{-27}$ kg y $m_B = 5.34 \times 10^{-26}$ kg. Ambos gases están a la misma presión y a 10.0 °C. *a)* ¿Cuáles moléculas (*A* o *B*) tienen la mayor energía cinética de traslación por molécula y la mayor rapidez eficaz? Ahora usted desea elevar la temperatura de sólo uno de esos recipientes de manera que ambos gases tengan la misma rapidez eficaz. *b)* ¿De cuál gas elevaría la temperatura? *c)* ¿A qué temperatura logrará su cometido? *d)* Una vez que haya logrado su meta, ¿qué moléculas (*A* o *B*) tienen ahora la mayor energía cinética de traslación media por molécula?

a) Energía cinética de traslación por molécula Es la misma por que ambos tienen la misma T

a) Rapidez eficaz $v_{rms-A} > v_{rms-B}$ porque la masa de las moléculas del gas *A* es menor

b) Temperatura T_B porque es el gas cuyas moléculas tienen menor v_{rms}

c) Cálculo de T_B

$$v_{rms-A} = v_{rms-B} \rightarrow T_B = \frac{m_B}{m_A} T_A = \frac{5.34 \times 10^{-26}}{3.34 \times 10^{-27}} (283.15 \text{ K}) = 4527 \text{ K}$$

$$\sqrt{\frac{3kT_A}{m_A}} = \sqrt{\frac{3kT_B}{m_B}}$$

$$\rightarrow \frac{T_A}{m_A} = \frac{T_B}{m_B}$$

d) Energía cinética de traslación por molécula Gas *B*

Ejemplo 9

Usted infla un globo esférico hasta que alcance un diámetro de 50.0 cm y la presión absoluta en su interior sea de 1.25 atm y la temperatura de 22.0 °C. Suponga que todo el gas es N₂ con masa molar de 28.0 g/mol. *a)* Calcule la masa de una sola molécula de N₂. *b)* ¿Cuánta energía cinética de traslación tiene una molécula promedio de N₂? *c)* ¿Cuántas moléculas de N₂ hay en el globo? *d)* ¿Cuál es la energía cinética de traslación *total* de las moléculas en el globo?

$$a) 4.65 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$b) 6.11 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$c) 2.04 \times 10^{24} \text{ moléculas}$$

$$d) 1.24 \times 10^4 \text{ J}$$

Primer ley de la Termodinámica

Preguntas de análisis



Se agrega calor al maíz en una olla

Al inicio la olla se encontraba tapada, luego al calentarse, el maíz se expande y se revienta y levanta la tapa.

Describe los siguientes procesos:

¿Cómo se transfiere la energía **hacia** el maíz?

¿Cómo se transfiere la energía **desde** el maíz?

Se agrega energía al maíz por **conducción de calor**.
Al reventarse el maíz y expandirse, **realiza trabajo** ejerciendo una fuerza hacia arriba sobre la tapa y la desplaza

¿Qué elemento(s) conforma el sistema termodinámico en cuestión?

a) Maíz.

b) Maíz + tapa

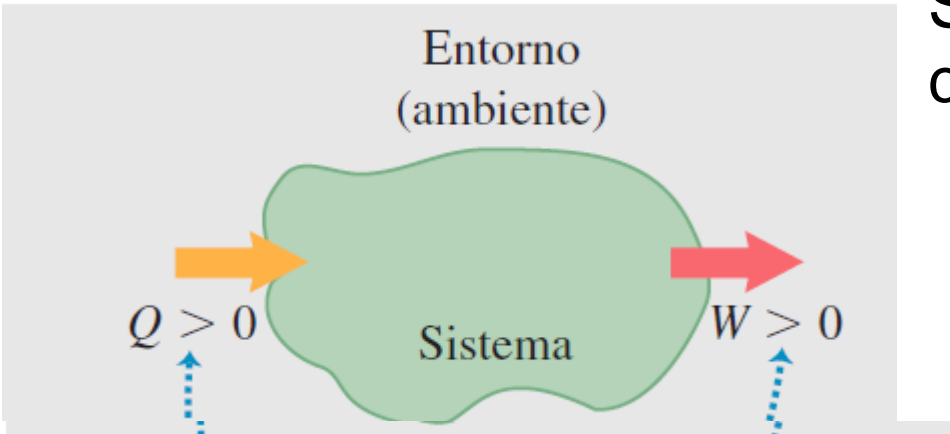
c) Maíz + tapa + olla

d) Maíz + tapa + olla + estufa

DESARROLLO: Convención de signos de Q y W

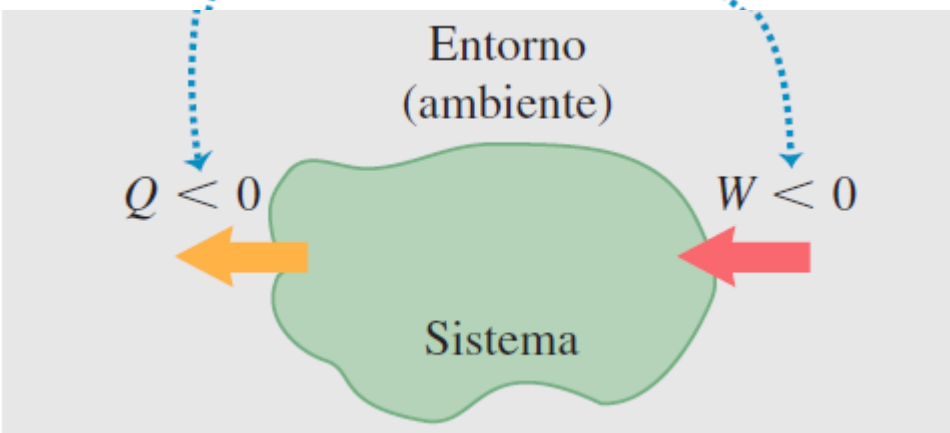


Si un bloque se desliza por una superficie horizontal con fricción, ¿qué signo tiene W para el bloque?



El calor es positivo cuando *entra* al sistema, y es negativo cuando *sale* del sistema.

El trabajo es positivo cuando es efectuado *por* el sistema, y negativo cuando se efectúa *sobre* el sistema.



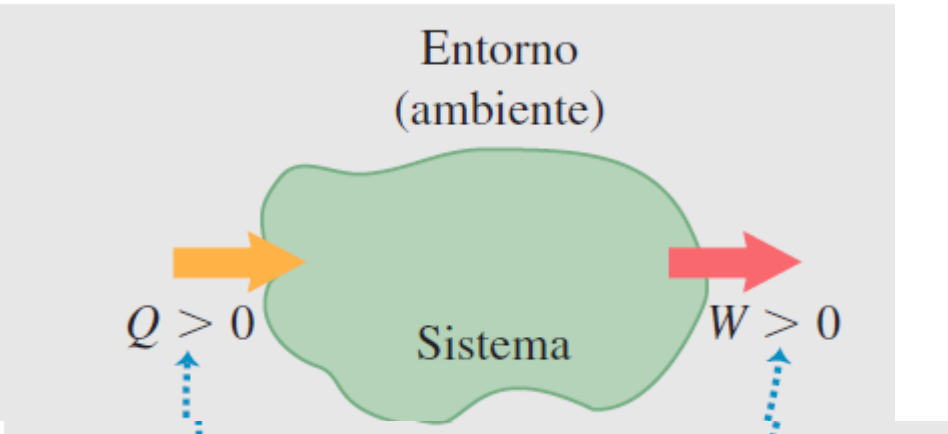
Según mecánica:

Si hay fricción, el trabajo hecho por la fuerza de fricción **sobre el bloque es negativo**

Según termodinámica:

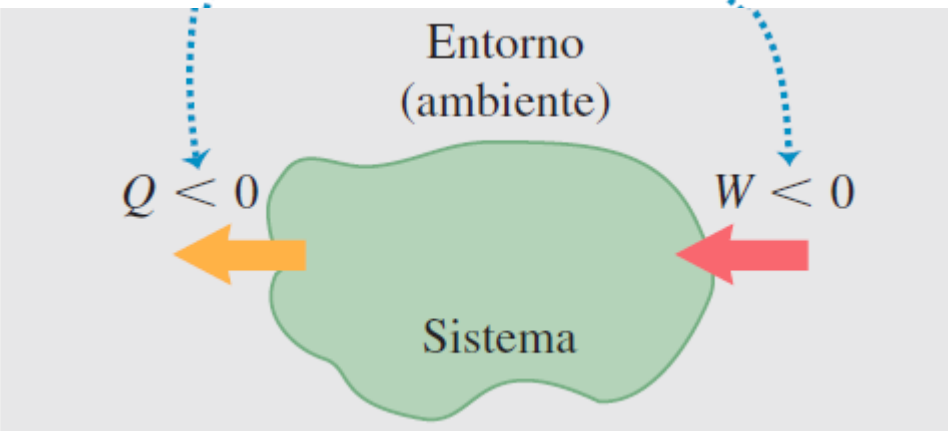
Si hay fricción, el trabajo hecho **por el bloque es positivo**, porque se realiza **sobre** la superficie horizontal

DESARROLLO: Convención de signos de Q y W



El calor es positivo cuando *entra* al sistema, y es negativo cuando *sale* del sistema.

El trabajo es positivo cuando es efectuado *por* el sistema, y negativo cuando se efectúa *sobre* el sistema.



Signo de Q para el maíz

Positivo porque recibe calor

Signo de Q para la olla

Negativo porque cede calor

Signo de W para el maíz

Positivo porque es realizado por el maíz sobre la tapa

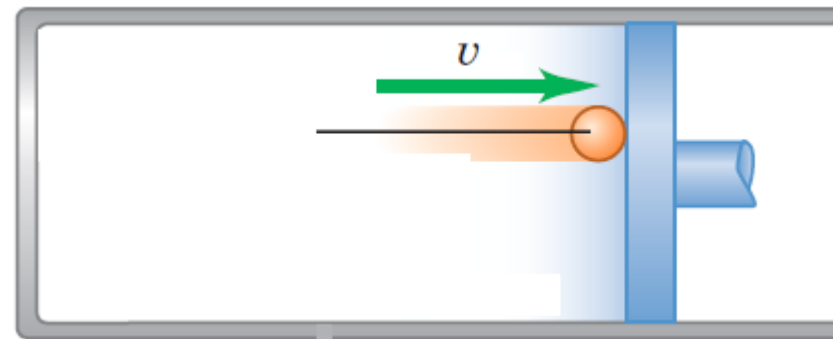
DESARROLLO: Trabajo termodinámico. 💡

¿Cómo es el trabajo de las moléculas del gas?

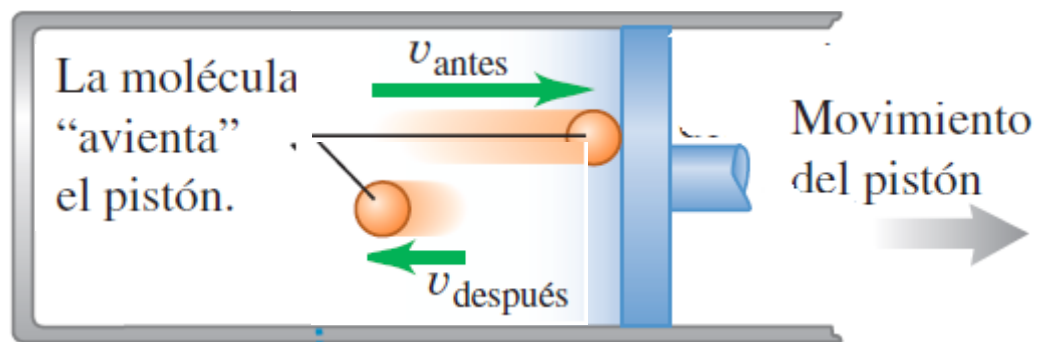
Positivo

Negativo

Cero



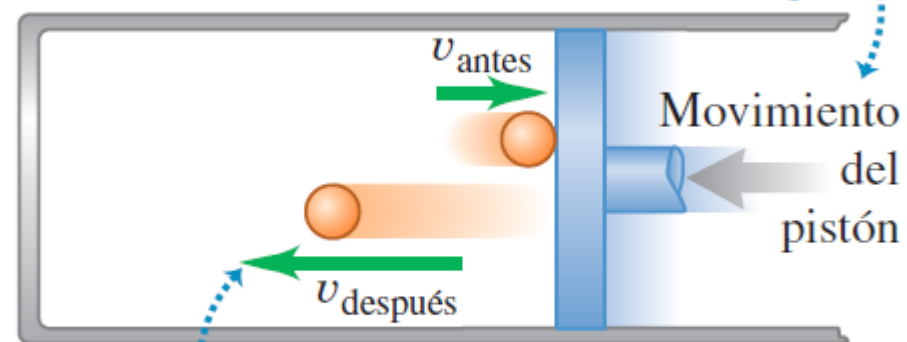
El pistón se aleja de la molécula durante el choque.



La molécula pierde energía cinética y efectúa trabajo positivo sobre el pistón.

Gas se expande

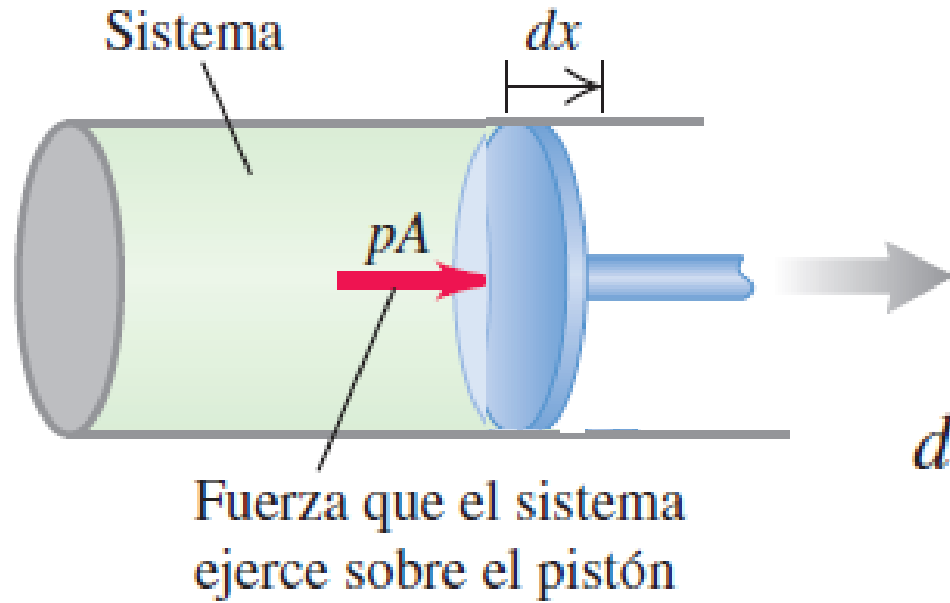
El pistón se mueve hacia la molécula durante el choque.



La molécula gana energía cinética y efectúa trabajo negativo sobre el pistón.

Gas se comprime

DESARROLLO: Trabajo termodinámico.



$$dW = F dx = pA dx$$

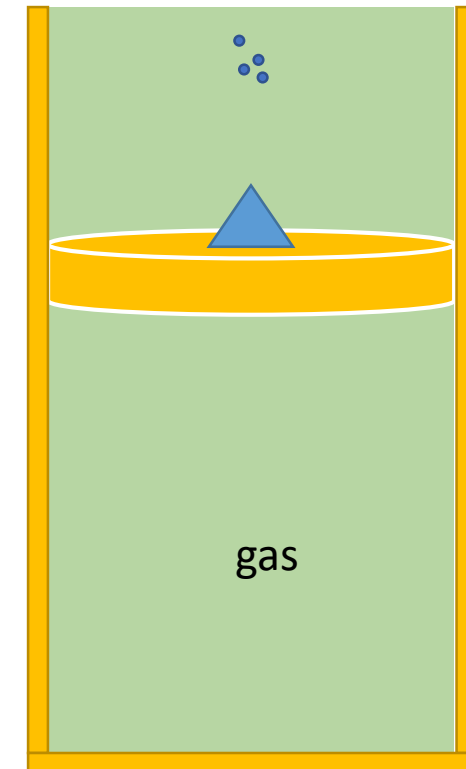
$$A dx = dV$$

$$dW = p dV$$

En un cambio finito de volumen de V_1 a V_2 ,

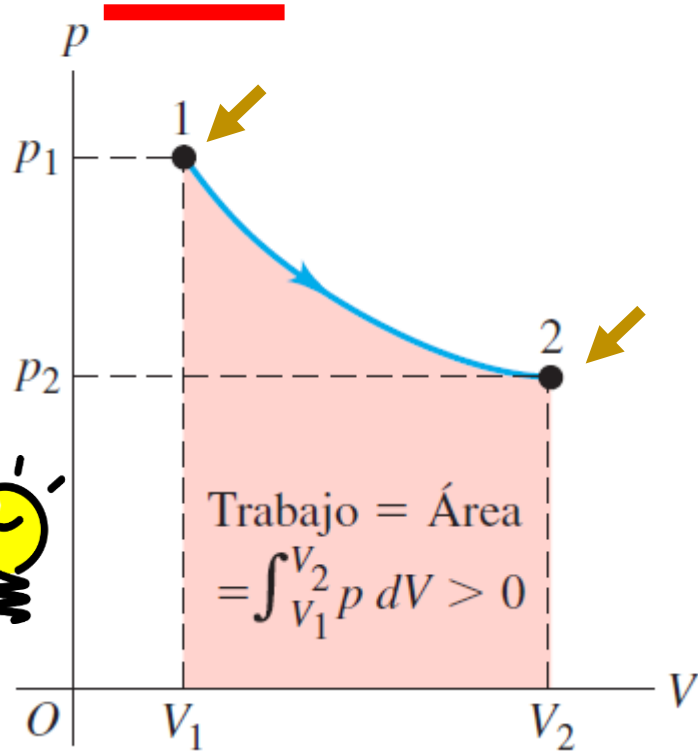
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (\text{trabajo efectuado en un cambio de volumen})$$

Equilibrio



DESARROLLO: Trabajo termodinámico y diagramas P-V.

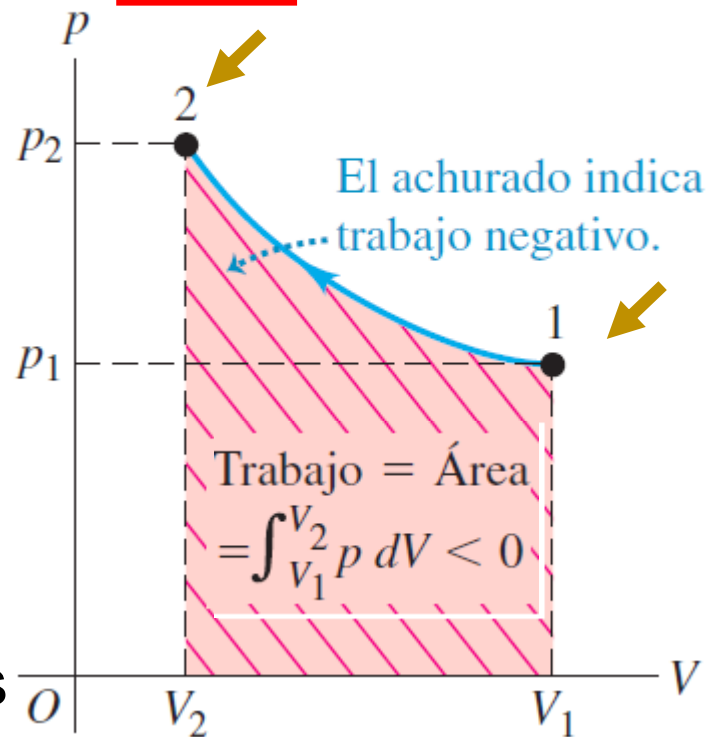
a) Gráfica pV para un sistema que sufre una expansión con presión variable



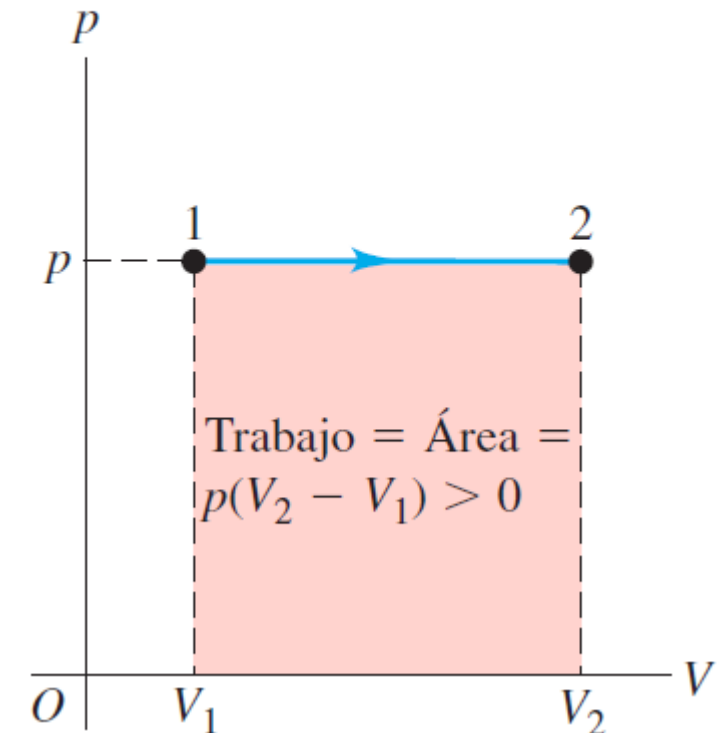
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (\text{trabajo efectuado en un cambio de volumen})$$

$$W = p(V_2 - V_1) \quad (\text{trabajo efectuado en un cambio de volumen a presión constante})$$

b) Gráfica pV para un sistema que sufre una compresión con presión variable



c) Gráfica pV para un sistema que sufre una expansión con presión constante

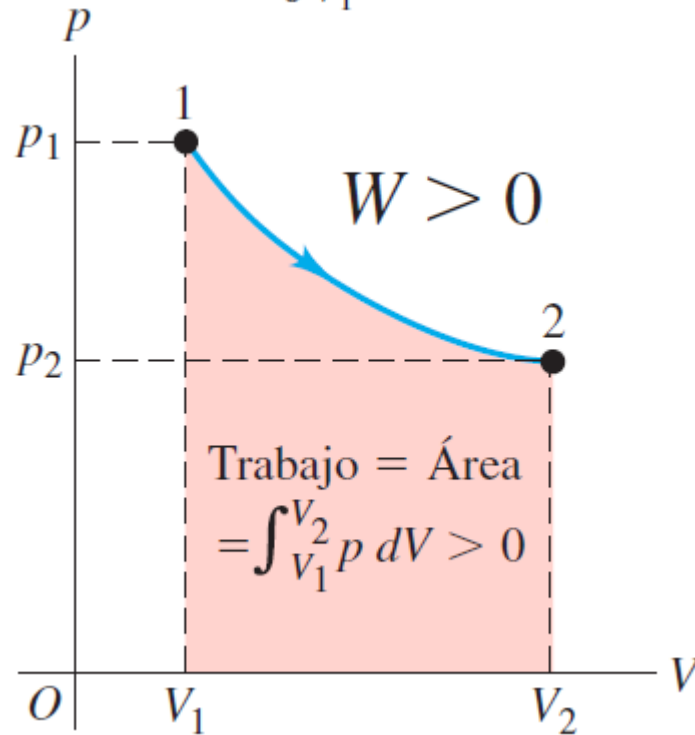


El trabajo es cero...
cuando el volumen
es constante

Ejemplo 1: Expansión y compresión isotérmica del gas ideal

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

¿De qué depende la presión del gas ideal?

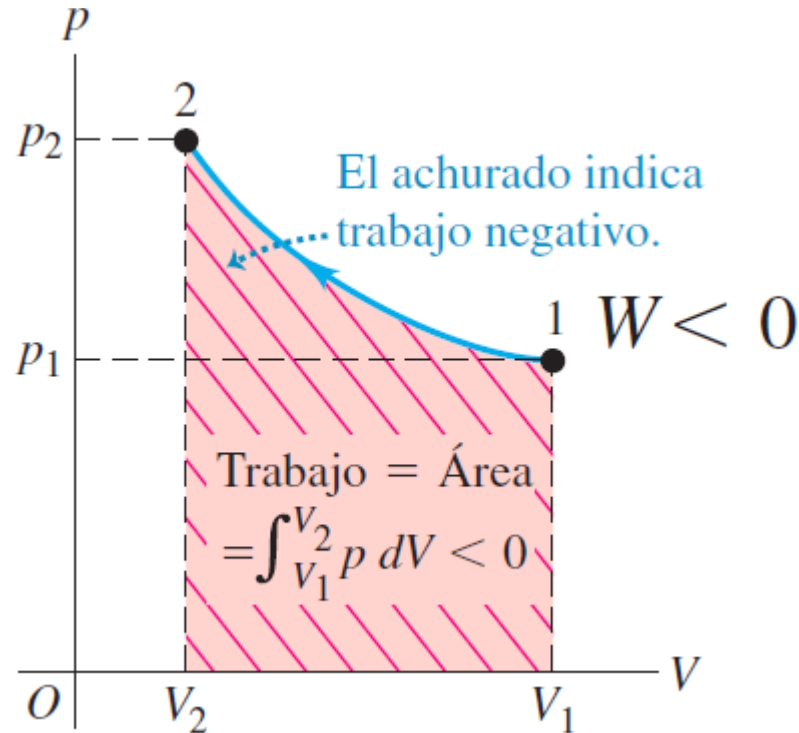


$$V_2 > V_1 \quad p_2 < p_1$$

V_2/V_1 es mayor que 1

$$p_1/p_2 > 1$$

El logaritmo de un número mayor que 1 es positivo



$$V_2 < V_1 \quad p_2 > p_1$$

V_2/V_1 es menor que 1

$$p_1/p_2 < 1$$

$$pV = nRT$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

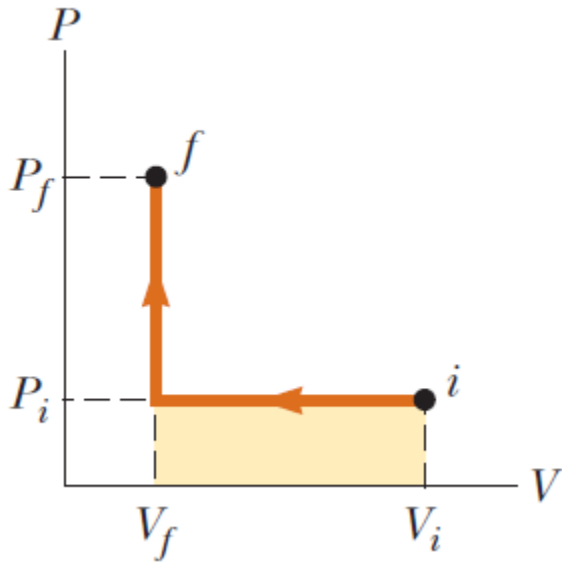
$$p = nRT \left(\frac{1}{V} \right)$$

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

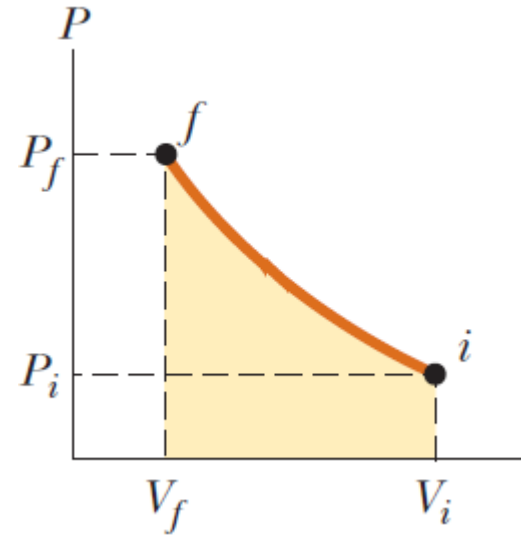
Trabajo: Resumen

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$



A volumen constante $W = 0$

A presión constante $W = p(V_f - V_i)$

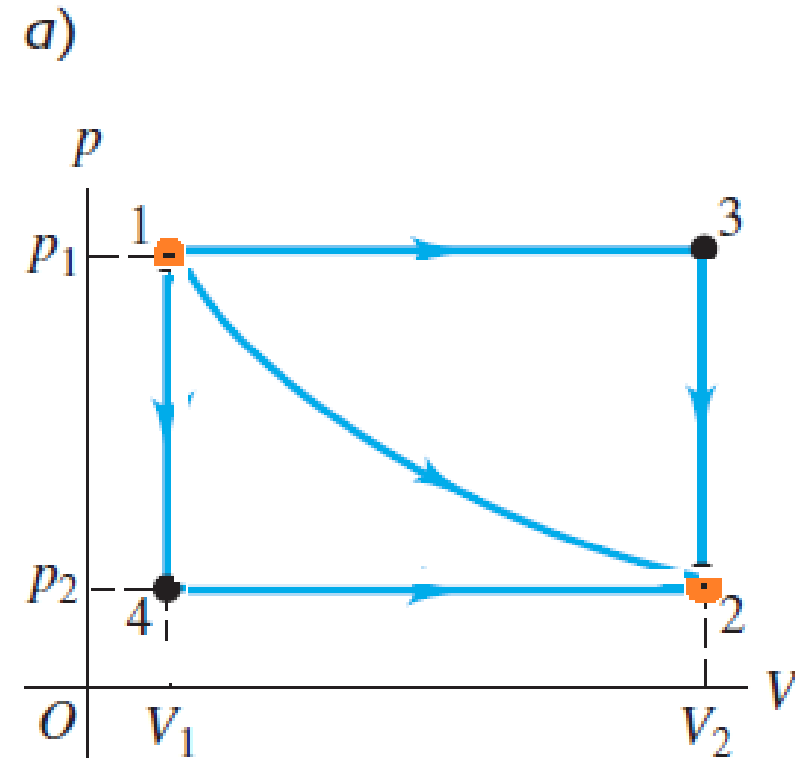
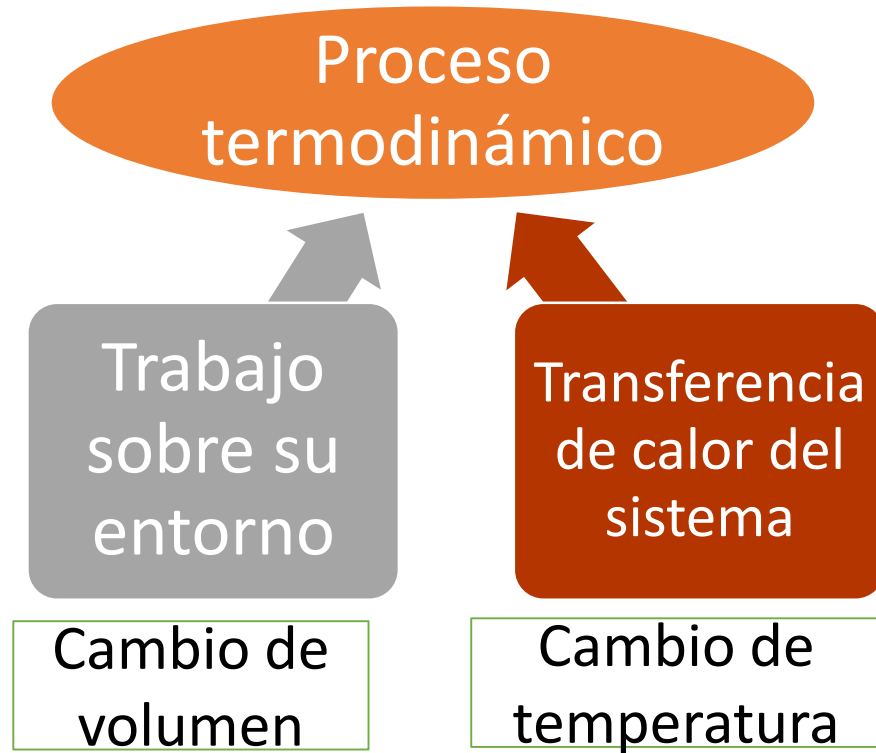


$$V_f < V_i \rightarrow W < 0$$

$$W = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad V_f > V_i \rightarrow W > 0$$

A temperatura constante (gas ideal)

Trabajo termodinámico y diagramas P-V.



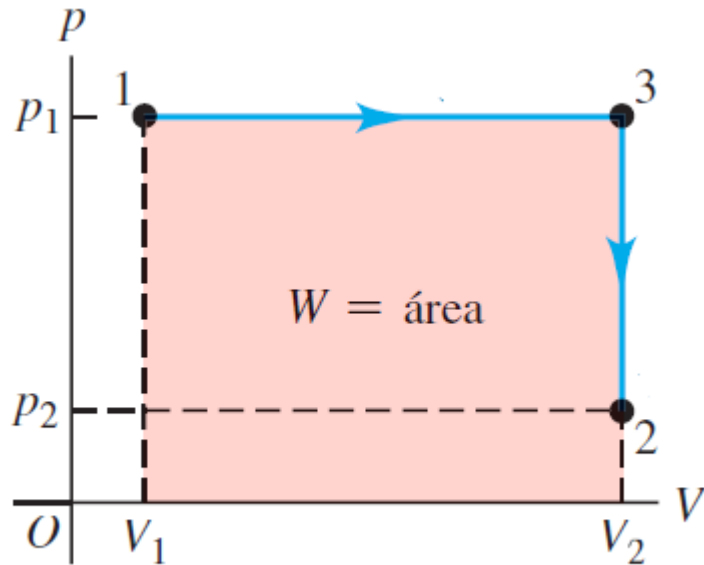
Trayectoria

Ejemplo 2: Trabajo realizado por el sistema

Calcule el trabajo para los siguientes sistemas que pasan de un estado 1 a un estado 2.

Identifique el tipo de proceso(s) en cada caso:

a)

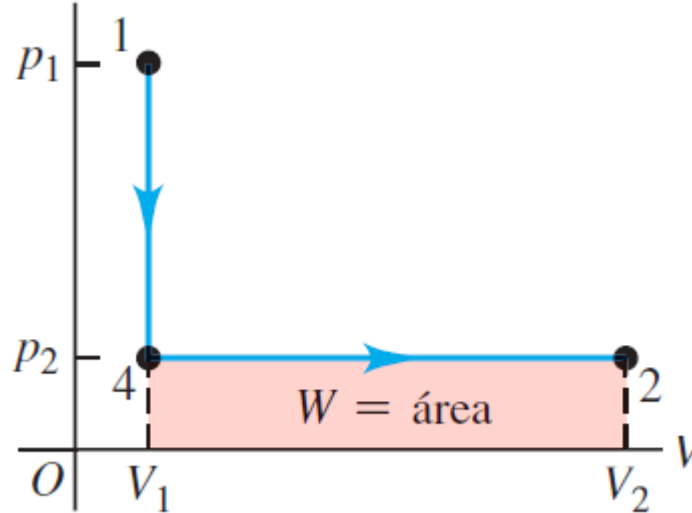


1→3 Isobárico: $w_{13} = p_1(V_2 - V_1)$

3→2 Isocórico: $w_{32} = 0$

$$w_{12} = p_1(V_2 - V_1)$$

b)

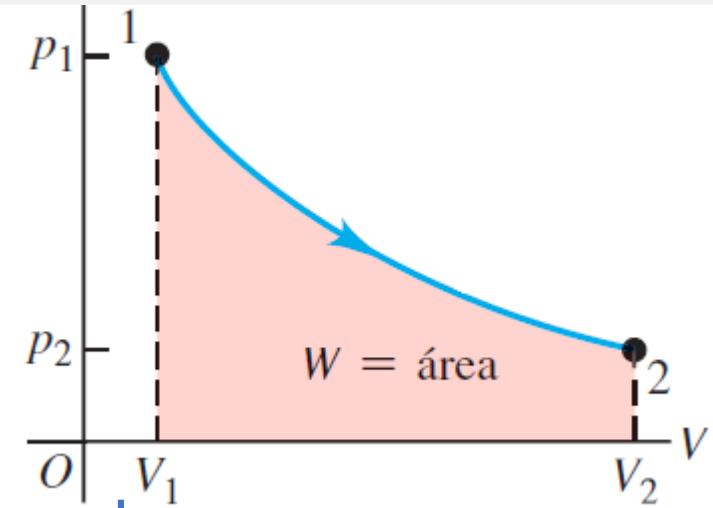


1→4 Isocórico: $w_{14} = 0$

4→2 Isobárico: $w_{42} = p_2(V_2 - V_1)$

$$w_{12} = p_2(V_2 - V_1)$$

c)



Puede ser isotérmico o adiabático

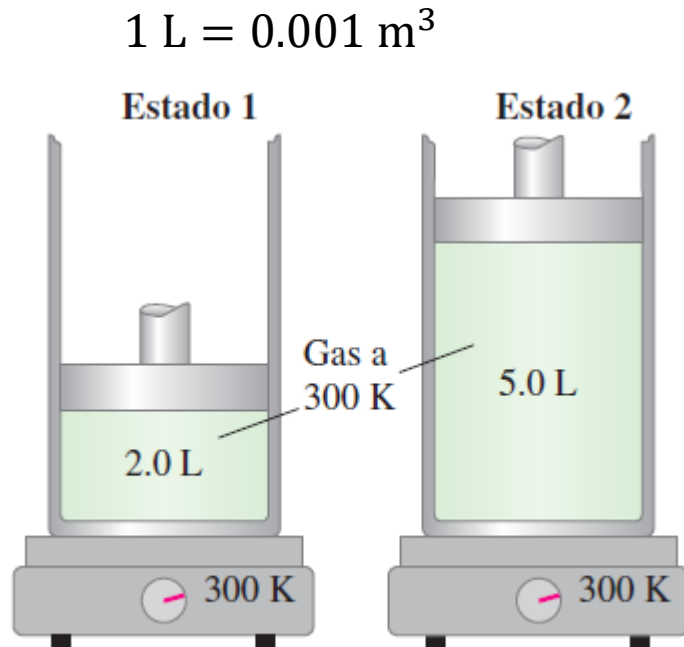
$$w_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$

El trabajo realizado por el sistema **depende** no solo de los estados inicial y final, sino también de los estados intermedios, es decir, **de la trayectoria**.

Ejemplo 3: Trabajo y presión

1 mol de un gas (ideal) experimenta una **expansión isotérmica lenta y controlada**: **se calienta**, expandiéndose de 2.0 a 5.0 L manteniendo la temperatura en $T = 300 \text{ K}$.

a) Calcule el trabajo realizado por el sistema:



Sistema: 1 mol de gas ideal

Trabajo:

El sistema realiza trabajo sobre el pistón

$$W = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = (1 \text{ mol}) \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) (300 \text{ K}) \ln \left(\frac{5}{2} \right) = 2.3 \text{ kJ}$$

¿Hay transferencia de calor?

Si. Absorbe una cantidad definida de calor en el proceso: $Q > 0$.

b) ¿La presión del gas se mantiene? calcúlela

No, hay una disminución de presión

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = nRT$$

$$p_1 = \frac{2494.2 \text{ J}}{V_1}$$

$$p_1 = \frac{2494.2 \text{ J}}{2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \quad p_2 = \frac{2494.2 \text{ J}}{5.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3}$$
$$p_1 = 1.2 \text{ kPa} \quad p_2 = 0.5 \text{ kPa}$$

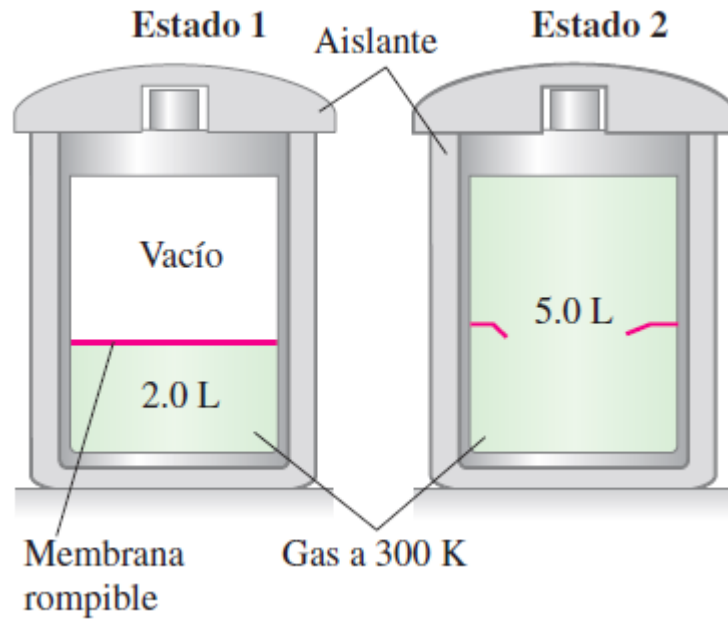
$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = (1 \text{ mol}) \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) (300 \text{ K}) = 2.5 \text{ kJ}$$

Ejemplo 4: Expansión libre

1 mol de un gas (ideal) experimenta una **expansión libre adiabática: expansión rápida sin control**: expandiéndose de 2.0 a 5.0 L manteniendo la temperatura en $T = 300 \text{ K}$.

Evalúe si hay transferencia de energía en forma de trabajo y de calor

Tampoco hay cambio de temperatura



Sistema: 1 mol de gas ideal

Trabajo:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = 0$$

¿Hay transferencia de calor?

No. Porque el sistema está aislado: $Q = 0$.

Al igual que el trabajo, **el calor** agregado a un sistema termodinámico cuando cambia de estado **depende de la trayectoria** del estado inicial al final

No tiene sentido hablar del “trabajo en un cuerpo” o el “calor en un cuerpo”, *sí* lo tiene hablar de la cantidad de **energía interna** en un cuerpo

Enunciado de la primera ley.

Energía interna

Definimos *tentativamente*:

Suma de las **energías cinéticas** de todas las partículas constituyentes del sistema, más la suma de todas las **energías potenciales de interacción entre ellas**.

$Q, W = 0 \rightarrow$ la energía interna aumenta en $\Delta U = Q$.

$W, Q = 0 \rightarrow$ la energía interna disminuye en $\Delta U = -W$.

Si hay *tanto* transferencia de calor *como* trabajo, el cambio *total* de energía interna es

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q - W \quad (\text{primera ley de la termodinámica})$$

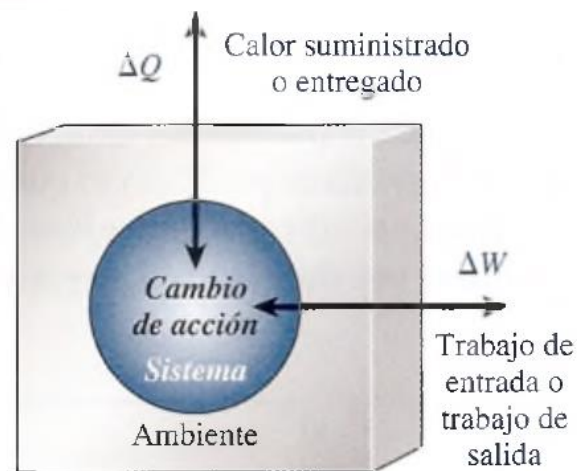
$$Q = \Delta U + W$$

Principio de conservación de la energía como calor y como trabajo mecánico

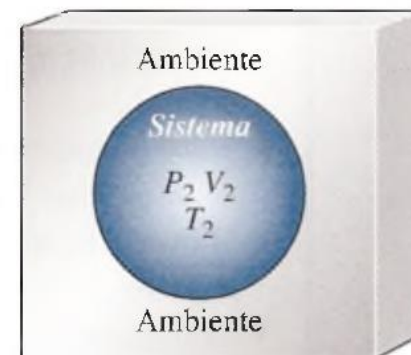
Cuando se agrega calor Q a un sistema, una parte de esta energía agregada permanece en el sistema, modificando su energía interna en una cantidad ΔU ; el resto sale del sistema cuando este efectúa un trabajo W contra su entorno



Energía interna
 U_1
Estado inicial del sistema
(P_1, V_1, T_1)



Sistema que
pasa por un
proceso
termodinámico



Energía interna
 U_2
Estado final del sistema
(P_2, V_2, T_2)

En cualquier proceso termodinámico entre los estados de equilibrio i y f, la cantidad $Q - W$ tiene el mismo valor para cualquier trayectoria entre i y f. Esta cantidad es igual al cambio en el valor de una función de estado llamada energía interna.

Enunciado de la primera ley, significado.

$$\Delta U = Q - W$$

Energía interna

Calor

Trabajo

¿Cómo sabemos que ΔU es el mismo para las dos trayectorias?

La única forma de contestar esta pregunta es *experimentando*.

ΔU es independiente de la trayectoria: El cambio de energía interna de un sistema durante un proceso termodinámico depende solo de los estados inicial y final, no de la trayectoria que lleva de uno al otro.

La energía interna U de un sistema es función de las coordenadas de estado: p , V y T

$$dU = dQ - dW \quad (\text{primera ley de la termodinámica, proceso infinitesimal})$$

$$dU = dQ - p dV$$

Ejemplo 5: Cambios de energía interna

Analice cómo es el cambio de energía interna en los siguientes casos, tomando el cuerpo humano como sistema:

a) Cuando haces ejercicio, su cuerpo realiza trabajo, por ejemplo, el trabajo que implica levantar el cuerpo como un todo impulsándose hacia arriba con los brazos). ¿Cómo es el trabajo?

→ $W > 0$.

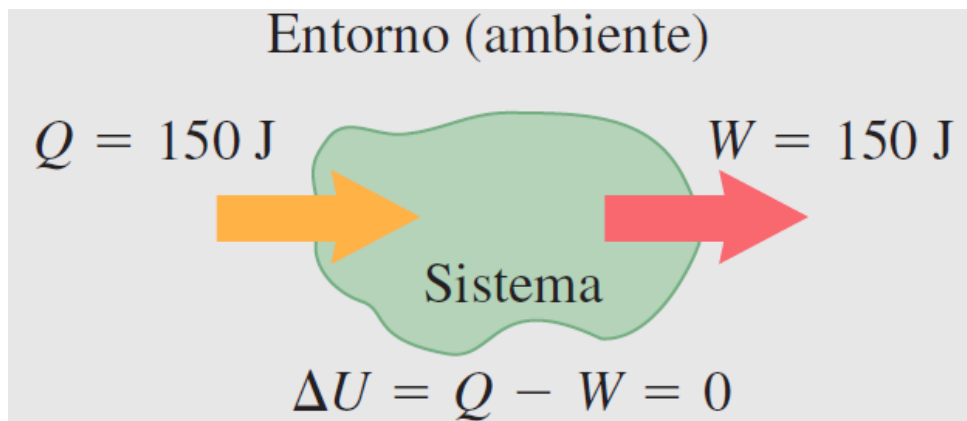
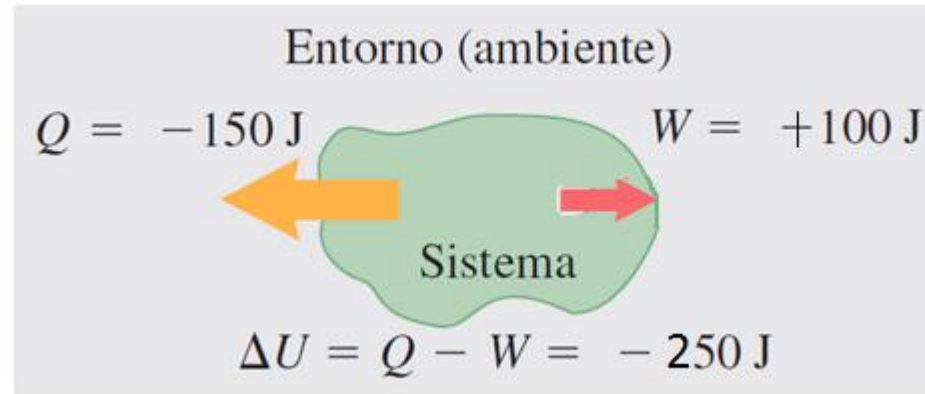
Su cuerpo también se calienta durante el ejercicio; mediante la transpiración y algunos otros medios, el cuerpo se deshace de ese calor. ¿Cómo es el calor?

→ $Q < 0$.

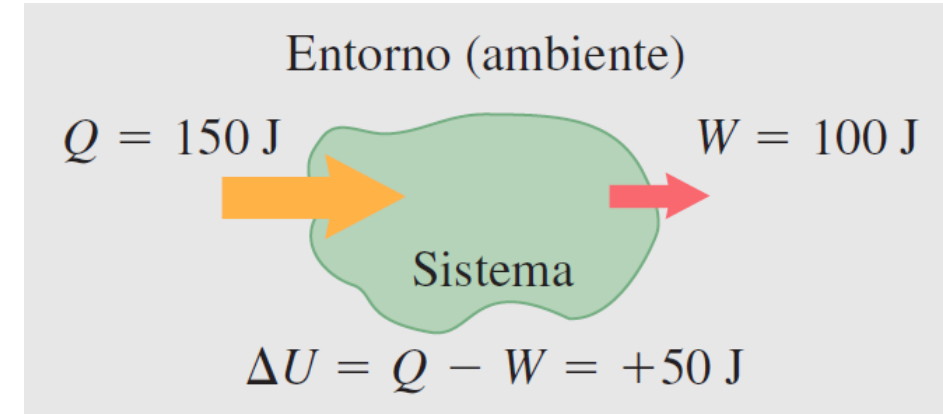
¿Cómo es el cambio de energía interna?

→ $\Delta U = Q - W < 0$

La energía interna del cuerpo disminuye.



La persona se ejercita gastando energía que es compensada por la energía de los alimentos que consume



La persona se ejercita gastando energía, pero consume más calorías, que exceden a la energía gastada



GRACIAS