

Universidad Nacional de Río Negro

Física III B – 2021

- **Unidad** 01
- **Clase** U01 C03 - 03/30
- **Fecha** 16 Mar 2021
- **Cont** Teoría Cinética - 2
- **Cátedra** Asorey – Calderón
- **Web** <https://gitlab.com/asoreyh/unrn-f3b>



Unidad 1: Calor

Unidad 1

El Calor

Hace calor



Módulo 1 - Unidad 1: Calor

Del 09/Mar al 25/Mar (6 encuentros)

- **El calor. Gases ideales y reales.** Energía interna. Calorimetría. Calor específico. **Teoría cinética de los gases. Temperatura: concepto macroscópico y microscópico.** Cambios de fase y calor latente



Principio Cero de la Termodinámica

- Dos objetos que están en equilibrio térmico están a la misma temperatura.
- **Principio cero:**

Si dos objetos están en equilibrio térmico con un tercer objeto, entonces los tres están en equilibrio térmico entre sí.

- Esta definición → **escala de temperaturas**


- **Gas**: estado de agregación de la materia en el cuál sus constituyentes **interactúan muy débilmente** y **no forman enlaces** entre sí
- Un **gas ideal** es una **construcción teórica** (mencionen otras). Según este **modelo**:
 - Las **partículas** que lo forman son **puntuales** (volumen despreciable)
 - Las partículas no interactúan entre sí, salvo a través de **choques elásticos**
- Hay **sistemas físicos reales** que se asemejan al comportamiento idealizado de un gas ideal

Algunos números

- Radio H_2 : 0,74 Å
- ¿Volumen de la molécula?
- ¿Mol de moléculas?
- Volumen molar de un gas CNPT
- ¿Fracción ocupada por las moléculas del gas?

$$10^{-5}$$

~ 1 mL en un balde de 20L

Volumen molecular: Supongo esfera.
 $r = 0,74 \text{ Å}$
 $V = \frac{4}{3} \pi r^3$

$$\Rightarrow V_{H_2} = \frac{4}{3} \pi (7,4 \times 10^{-11} \text{ m})^3 = 1,7 \text{ Å}^3$$

$$V_{H_2} = 1,7 \times 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ mol} = 6,022 \times 10^{23} \text{ moléculas}$$

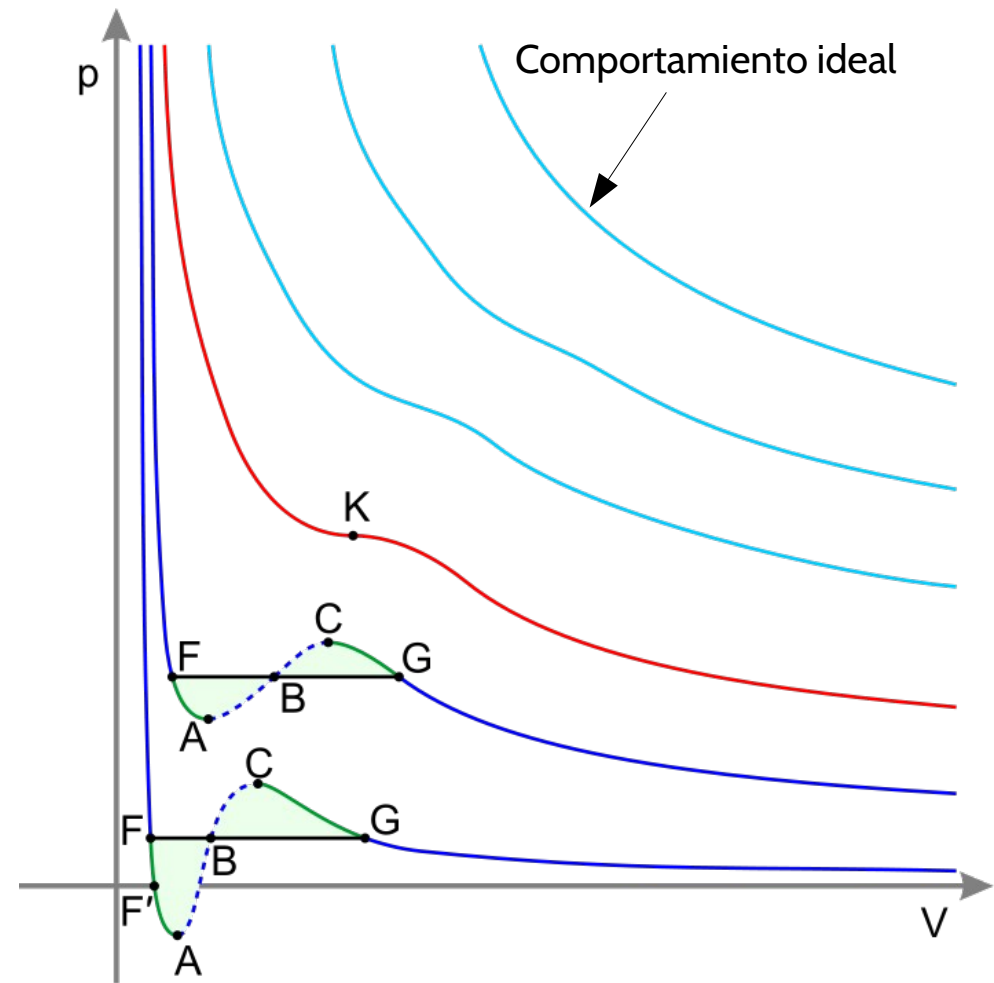
$$\Rightarrow V_{\text{mol}} = 1,02 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \approx 1 \text{ mL}$$

$$\text{Volumen 1 mol de gas } H_2 = 22,4 \text{ L (CNPT)}$$

$$\Rightarrow \text{fracción} = \frac{V_{\text{mol}}}{V_{\text{molar}}} = \frac{1,02 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{0,0224 \text{ m}^3}$$

$$\Rightarrow \text{fracción} = 4,6 \times 10^{-5}$$

- Átomos y moléculas con interacción entre si (pero de corta distancia) → **Fuerzas de Van der Waals**
 - Monoatómicos: nobles, He, Ar,...
 - Diatómicos: H_2 , O_2 , N_2 ,...
 - Triatómicos: CO_2 , H_2O^*
 - Complejos: NH_3
- Mejor aproximación: **gases monoatómicos en condiciones de baja presión y temperatura (baja densidad)**

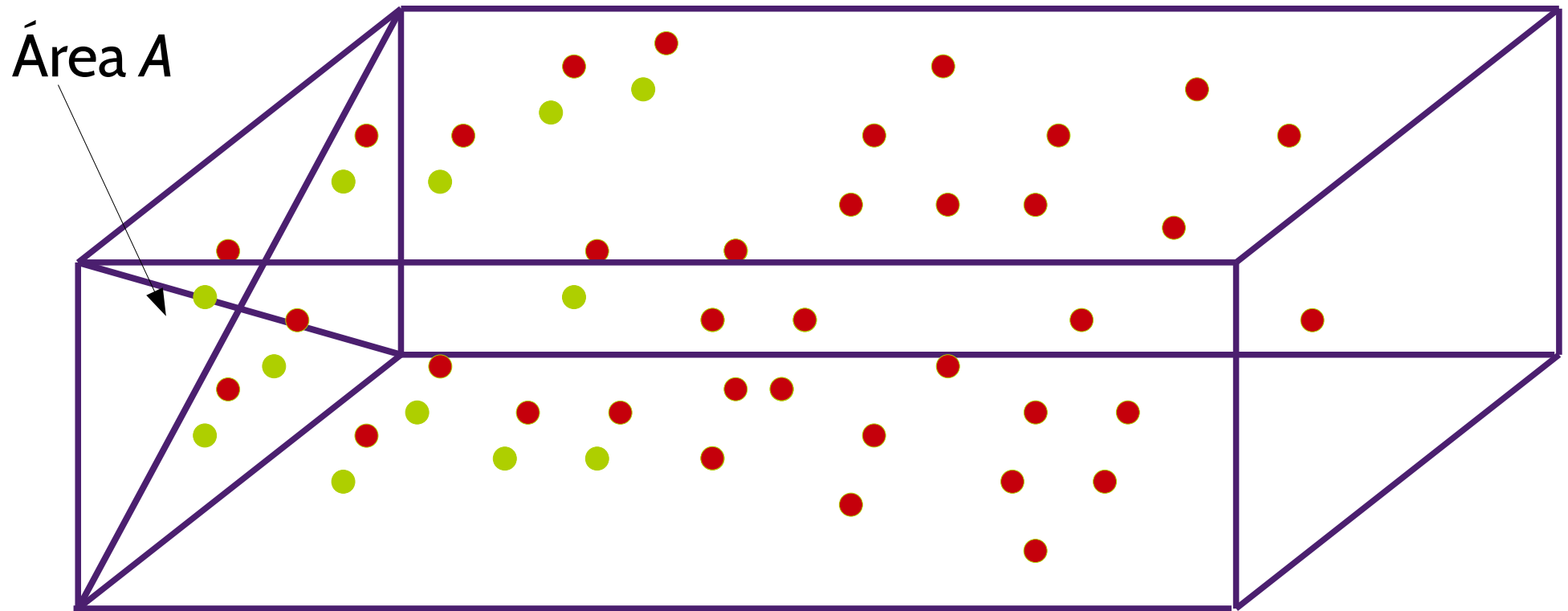


Postulados de la teoría cinética: Gas ideal

- Formado por un **gran número de moléculas idénticas**
- **Separación** media es **grande** respecto a las dimensiones
 - **Volumen despreciable** respecto al volumen contenedor
- Se mueven **aleatoriamente** con **velocidades diferentes**
 - La **velocidad media** de las moléculas es **constante**
- Obedecen las **leyes de Newton**
 - Sólo **interactúan** (entre sí y con el recipiente) a través de **choques elásticos**
- El gas está en **equilibrio térmico** con el recipiente

El modelo de trabajo

- Sean N partículas idénticas de masa m en un recipiente de volumen V



Sobre las velocidades

- Sea el vector velocidad de la molécula i -ésima:

$$\vec{v}_i = (v_{i,x}, v_{i,y}, v_{i,z})$$

- El promedio del vector velocidad es **cero** (si no, el centro de masas del sistema se desplaza en la dirección no nula!):

$$\langle v_x \rangle \equiv \frac{1}{N} \sum_i^N v_{i,x} \rightarrow \langle v_x \rangle = 0, \langle v_y \rangle = 0, \langle v_z \rangle = 0$$

- Las velocidades en cada dirección no están relacionadas entre sí

$$\langle v_x v_y \rangle = 0, \langle v_x v_z \rangle = 0, \langle v_y v_z \rangle = 0$$

- Entonces:

$$\langle \vec{v}^2 \rangle = \langle \vec{v} \cdot \vec{v} \rangle = \langle (\mathbf{v}_x, \mathbf{v}_y, \mathbf{v}_z) \cdot (\mathbf{v}_x, \mathbf{v}_y, \mathbf{v}_z) \rangle$$

$$\langle \vec{v}^2 \rangle = \langle \mathbf{v}_x^2 + \mathbf{v}_y^2 + \mathbf{v}_z^2 \rangle$$

$$\langle \vec{v}^2 \rangle = \langle \mathbf{v}_x^2 \rangle + \langle \mathbf{v}_y^2 \rangle + \langle \mathbf{v}_z^2 \rangle$$

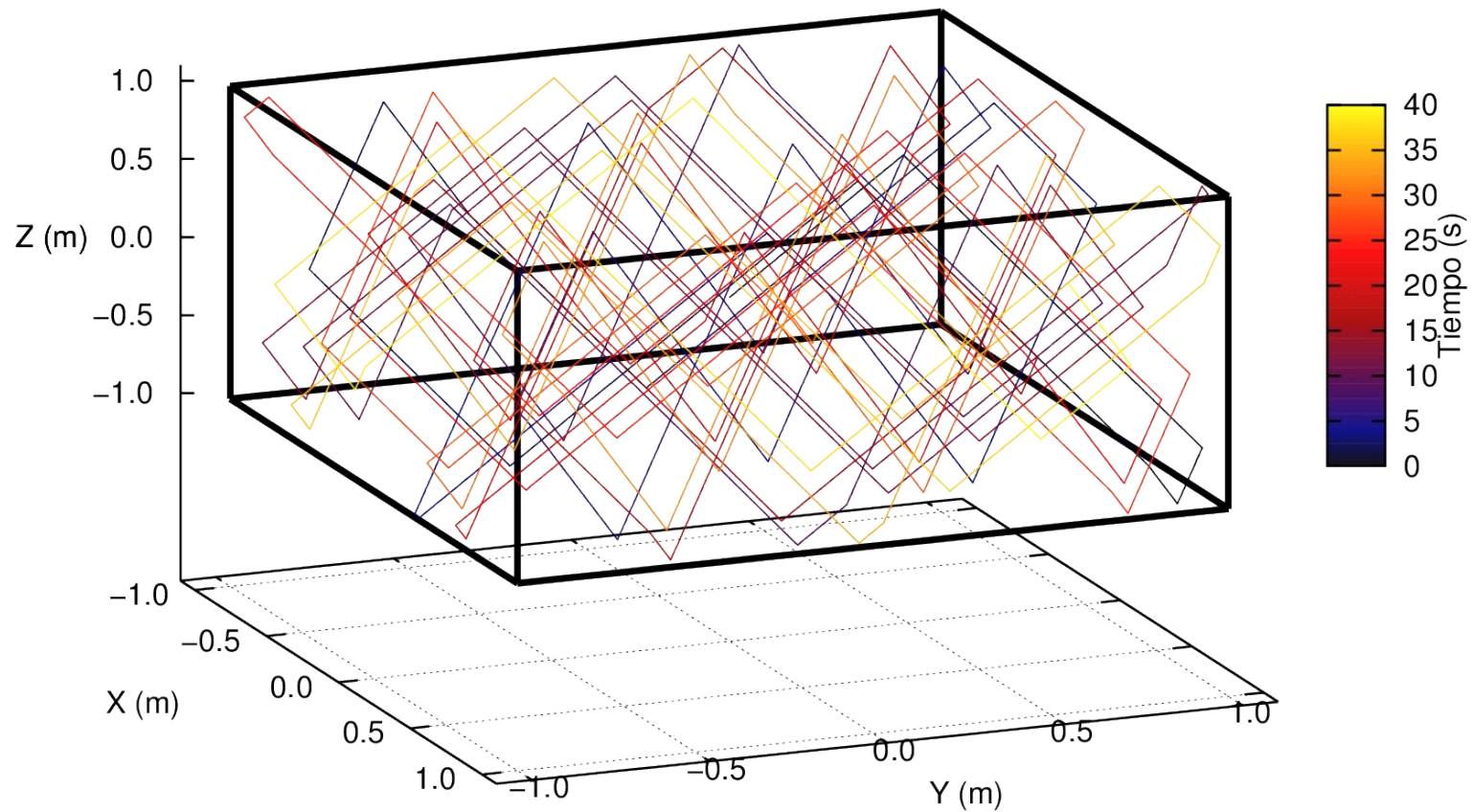
- Y como todas son equivalentes (volveremos)

$$\langle \mathbf{v}_x^2 \rangle = \langle \mathbf{v}_y^2 \rangle = \langle \mathbf{v}_z^2 \rangle$$

- Entonces:

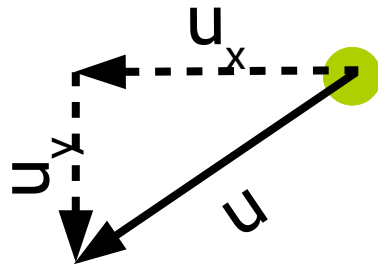
$$\langle \mathbf{v}^2 \rangle = 3 \langle \mathbf{v}_x^2 \rangle$$

Choques en las paredes del recipiente



Choques en las paredes del recipiente

Antes del choque

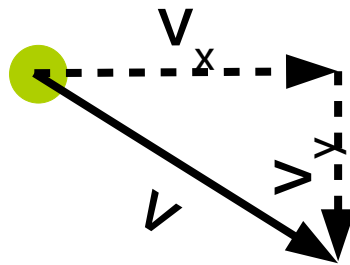


- El choque es elástico. Luego, en el choque con las paredes:

- en la dirección y , $v_y = u_y$
- en la dirección x , $v_x = -u_x$

(¿qué pasa con la conservación de p en este caso?)

Después del choque



- El cambio de p en la dirección x :

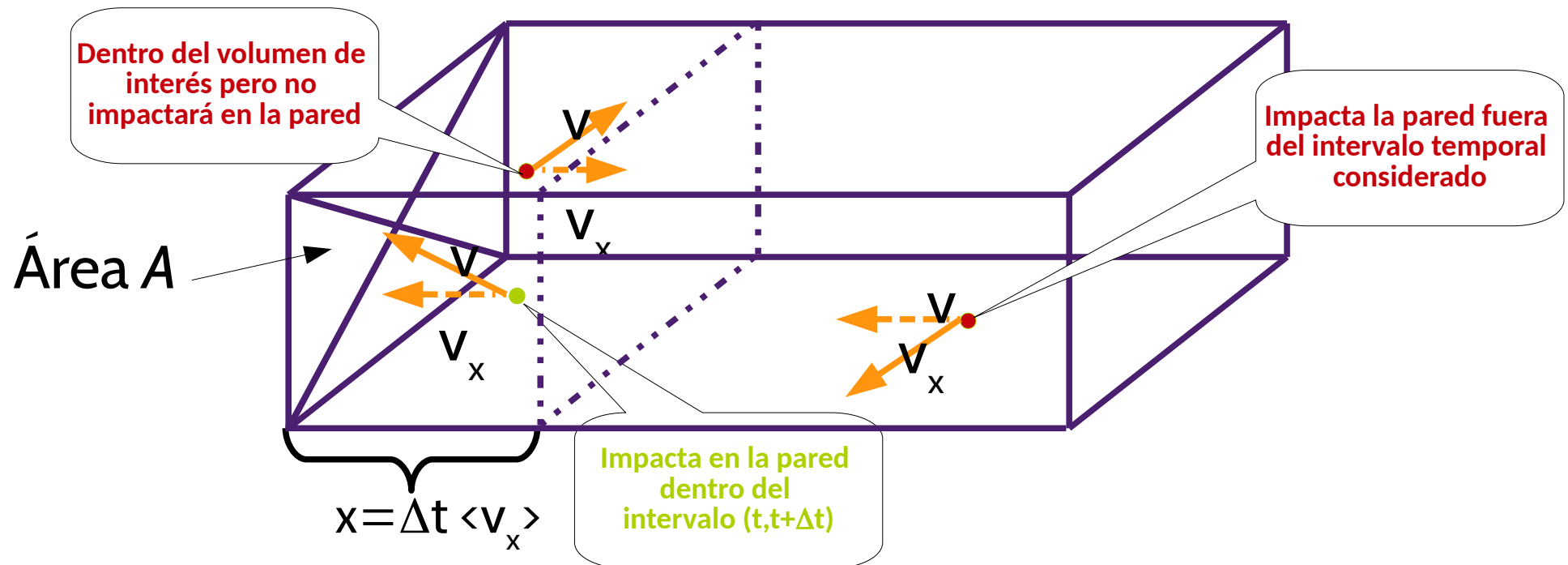
$$\Delta \vec{p} = \Delta p_x = m(v_x - u_x)$$

$$\Delta p = -2m v_x$$

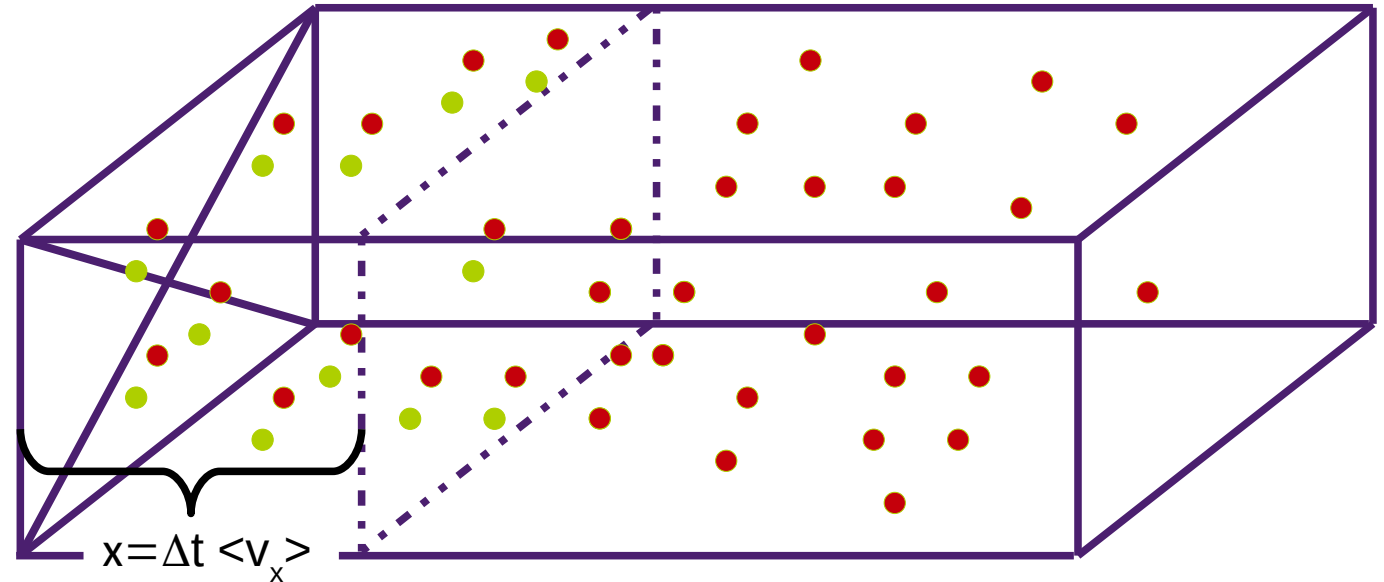
$$\rightarrow |(\Delta p)| = 2m v_x$$

¿Cuántos choques se producen en la pared en un tiempo Δt ?

- En el intervalo Δt , sólo impactarán en la pared A aquellas que estén a cierta distancia y en una cierta dirección
 - tres casos posibles

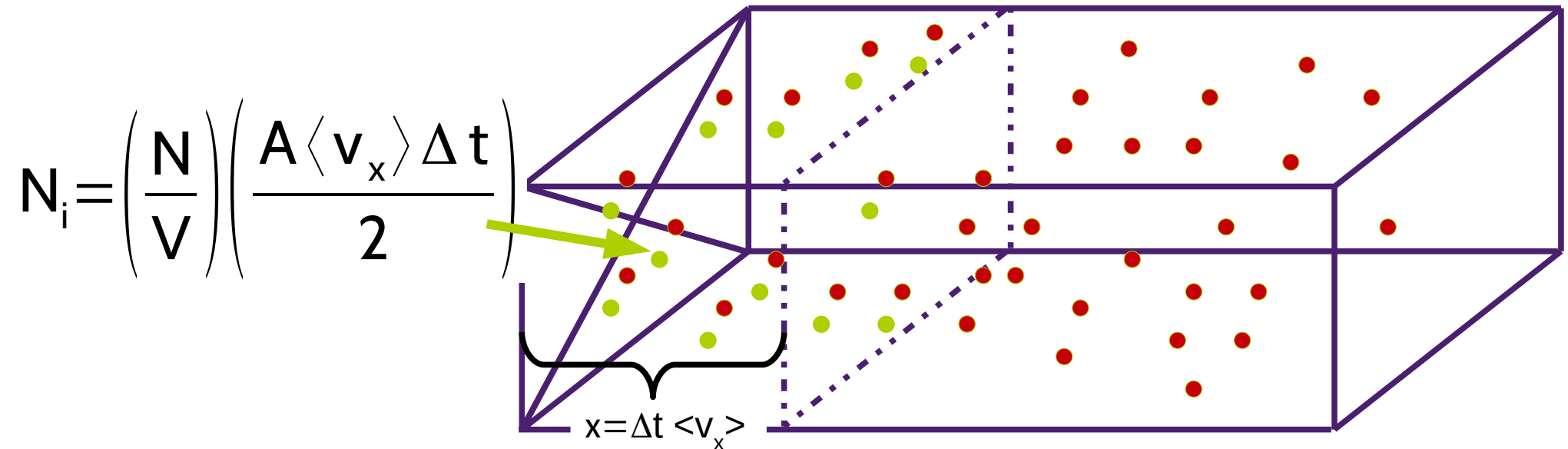


¿Cuántas moléculas golpearán A en Δt ?



- Verdes son las de interés: golpearán A en el tiempo Δt
- El volumen de interés es $V_i = A x = A \langle v_x \rangle \Delta t$
- En ese volumen hay $N' = \left(\frac{N}{V} \right) V_i$
- Supongamos la mitad van en dirección a A: $N_i = \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{V_i}{2} \right)$

¿Cuántas moléculas golpearán A en Δt ?



- Verdes son las de interés: golpearán A en el tiempo Δt
- El volumen de interés es $V_i = A x = A \langle v_x \rangle \Delta t$
- En ese volumen hay $N' = \left(\frac{N}{V} \right) V_i$
- Supongamos la mitad van en dirección a A: $N_i = \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{V_i}{2} \right)$

Cambio total de cant. de movimiento

- En el volumen de interés tengo entonces
- En cada choque “promedio”: $\langle \Delta p \rangle = 2m \langle v_x \rangle$
- Luego, en N_i choques el cambio total en la dirección x :

$$\Delta p_x = \sum_{j=0}^{N_i} \Delta p_j = \left(\frac{N_i}{N_i} \right) \left(\sum_{j=0}^{N_i} \Delta p_j \right)$$
$$\Delta p_x = N_i \langle \Delta p \rangle$$

- Y entonces

$$\Delta p_x = \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{A \langle v_x \rangle \Delta t}{2} \right) (2m \langle v_x \rangle) \rightarrow \boxed{\Delta p_x = \left(\frac{N}{V} \right) m \langle v_x \rangle^2 A \Delta t}$$

Presión en el recipiente

- Y la fuerza sobre la pared A en la dirección x:

$$F_x = \frac{dp_x}{dt} \simeq \frac{\Delta p_x}{\Delta t} \rightarrow F = \frac{N}{V} m \langle v_x^2 \rangle A$$

Notar el cambio: esto es válido porque no hay correlación entre las velocidades en cualquier dirección y entre diferentes partículas

- Y por lo tanto la presión en la pared A, $P_x = F/A \rightarrow$

$$P_x = \frac{N}{V} m \langle v_x^2 \rangle$$

- Todas las paredes son iguales, y dado que: $\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$

$$P = \left(\frac{N}{V} \right) \frac{1}{3} m \langle v^2 \rangle \rightarrow P = \frac{2}{3} \left(\frac{N}{V} \right) \underbrace{\left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right)}_{\langle E_k \rangle}$$

- La presión, hasta aquí:

$$P = \frac{2}{3} \left(\frac{N}{V} \right) \underbrace{\left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right)}_{\langle E_K \rangle}$$

- Reordenando

$$\frac{PV}{N} = \left(\frac{2}{3} \langle E_K \rangle \right)$$

**Ecuación de estado
microscópica**

- O también:

$$\frac{PV}{N} = \text{constante}$$

¿Cómo? ¿¿¿no era $PV = n R T$???

- La $\langle E_k \rangle$ es “**macroscópicamente inaccesible**”
- Definimos la **temperatura media**

$$T \equiv \frac{1}{k_B} \left(\frac{2}{3} \langle E_k \rangle \right)$$

donde $k_B = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ es la constante de Boltzmann.

- La **temperatura media** es una medida de la **energía cinética media** de las partículas del sistema.
- Luego: $\frac{PV}{N} = k_b T$
- Y entonces

$$PV = N k_b T$$



Al fin, $PV = nRT$

- Multiplicando y dividiendo por el Número de Avogadro:

$$PV = \frac{N}{N_A} (N_A k_b) T$$

- N/N_A es el número de moles de gas en el recipiente V , n :

$$PV = n(N_A k_b) T$$

- Y al producto $(N_A k_b)$:

$$R \equiv N_A k_b = (6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})$$

$$R \equiv N_A k_b = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- Resultando:

$$PV = nRT$$

Ecuación de
estado de un gas
ideal

De la teoría cinética, obtuvimos

- Ecuación de estado de un gas ideal

$$P V = n R T \quad R \equiv N_A k_b = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



La constante universal de los gases ideales, R

- Relaciona, a través de la ecuación de estado, las distintas magnitudes físicas asociadas a un gas ideal:

- Cantidad de gas, n (moles)
- Presión del gas, P (Pa)
- Volúmen del gas, V (m^3)
- Temperatura del gas, T (K)

$$R = \frac{PV}{nT} \equiv N_A k_B$$

- En unidades del SI:

$$R \equiv N_A k_b = (6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})$$

$$R \equiv N_A k_b = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- Otro valor usual (no SI): $R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Condiciones “Normales” de Presión y Temperatura (CNPT)

- Parámetros “estandarizados” para trabajar con un gas...
 - Hay muchas convenciones → no son estándares...
 - ¿qué presión? ¿qué temperatura? ¿en qué unidades?
- Nuestra convención:
$$V = \frac{nRT}{P}$$
 - $T = 0^{\circ}\text{C} \rightarrow T = 273,15 \text{ K}$
 - $P = 1\text{atm} \rightarrow P = 101325 \text{ Pa}$ (ó $P=1013,25 \text{ hPa}$ ó $P=101,325 \text{ kPa}$)
 - $V_{\text{molar}} = 0,022309 \text{ m}^3 = 22,398 \text{ L}$ (volumen molar normal)
- Otras, por ej., $T=273,15 \text{ K}$; $P = 10^5 \text{ Pa} \rightarrow V_{\text{molar}} = 22,7 \text{ L}$
ó, $T=293,15 \text{ K}$; $P = 1\text{atm} \rightarrow V_{\text{molar}} = 24,06 \text{ L}$, etc



Aplicación: buscando al Helio

- La concentración de Helio en la atmósfera es tan baja (~5.2 ppm) que este gas fue descubierto en el Sol (Lockyer, 1868)
- Sin embargo, es muy abundante en el Universo
- ¿Dónde está el Helio?

Escape atmosférico (1ra parte)

Recordando

$$T = \frac{1}{k_B} \frac{2}{3} \langle E_K \rangle \Rightarrow T = \frac{1}{k_B} \frac{2}{3} \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

$$\Rightarrow \langle v^2 \rangle = \frac{3 k_B T}{m} \text{ multiplico y divido por } N_A$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{N_A}{N_A} \frac{3 k_B T}{m M} \Rightarrow \langle v^2 \rangle = \frac{3 R T}{M}$$

dónde M es la masa molar.

Entonces $v_{RMS} \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} \Rightarrow$

$$v_{RMS} = \sqrt{\frac{3 R T}{M}} \quad \text{Para el Helio, } M = 4 \text{ g/mol}$$

$$\Rightarrow v_{RMS} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{0.004 \text{ kg mol}^{-1}}} = \sqrt{187650 \text{ m}^2/\text{s}^2}$$

$$\Rightarrow v_{RMS} = 1370 \text{ m/s}$$

$$\left(v_e = \sqrt{\frac{G M_\oplus}{R_\oplus}} = 11186 \text{ m/s} \right)$$

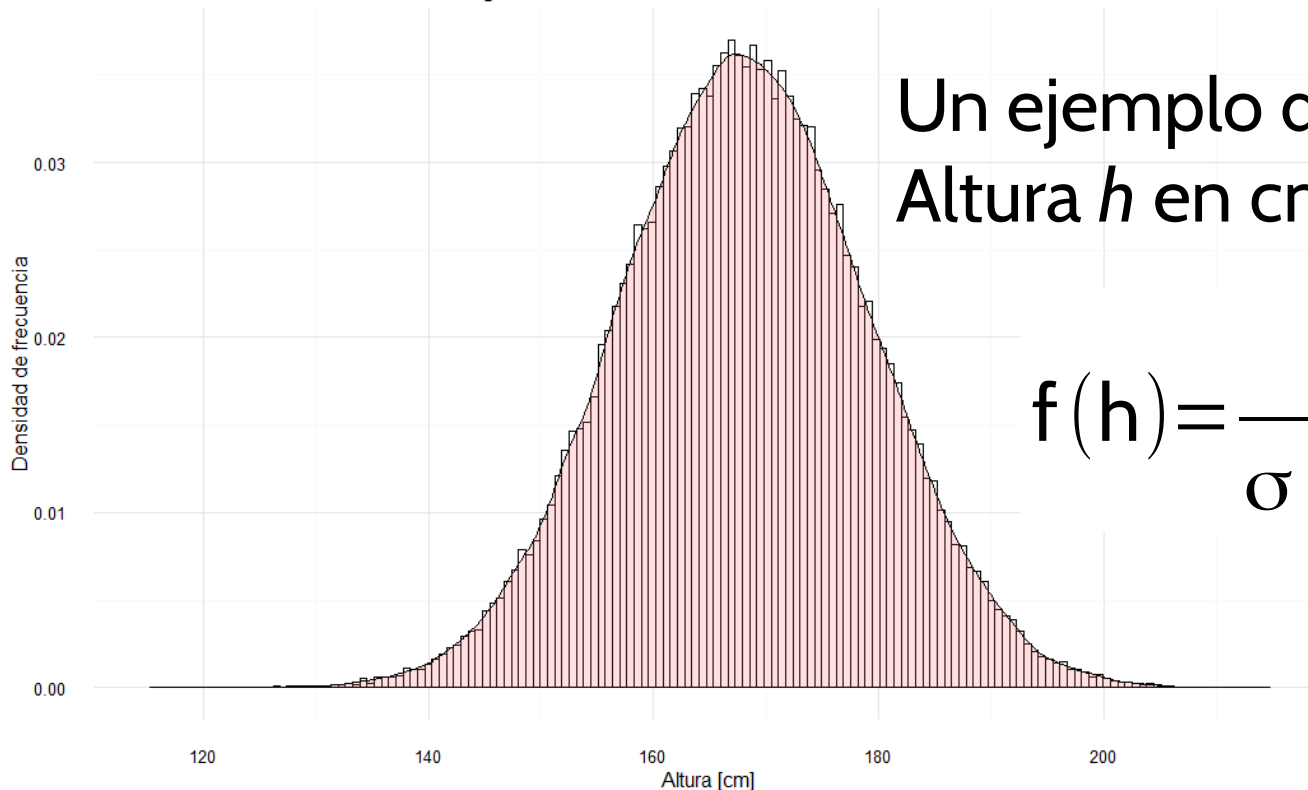
Mejorando el cálculo

- Lo que hay que recordar es que hemos utilizado la **velocidad promedio** del Helio
- Un **conjunto grande** (\sim Número de Avogadro) de átomos de Helio a 300K, la $\langle v \rangle \sim 1370 \text{ m/s} \sim 0,1 v_e$.
- Es $\sim 10\%$ de la velocidad de escape
- Las velocidades de cada átomo individual podrá distar (y mucho) de la promedio

Paréntesis: Distribución de probabilidad

- Función que asigna a cada suceso la probabilidad de que dicho suceso ocurra:
- Se puede determinar empíricamente a partir de la fracción de sucesos observados sobre el total

Histograma de la muestra de 100000 observaciones



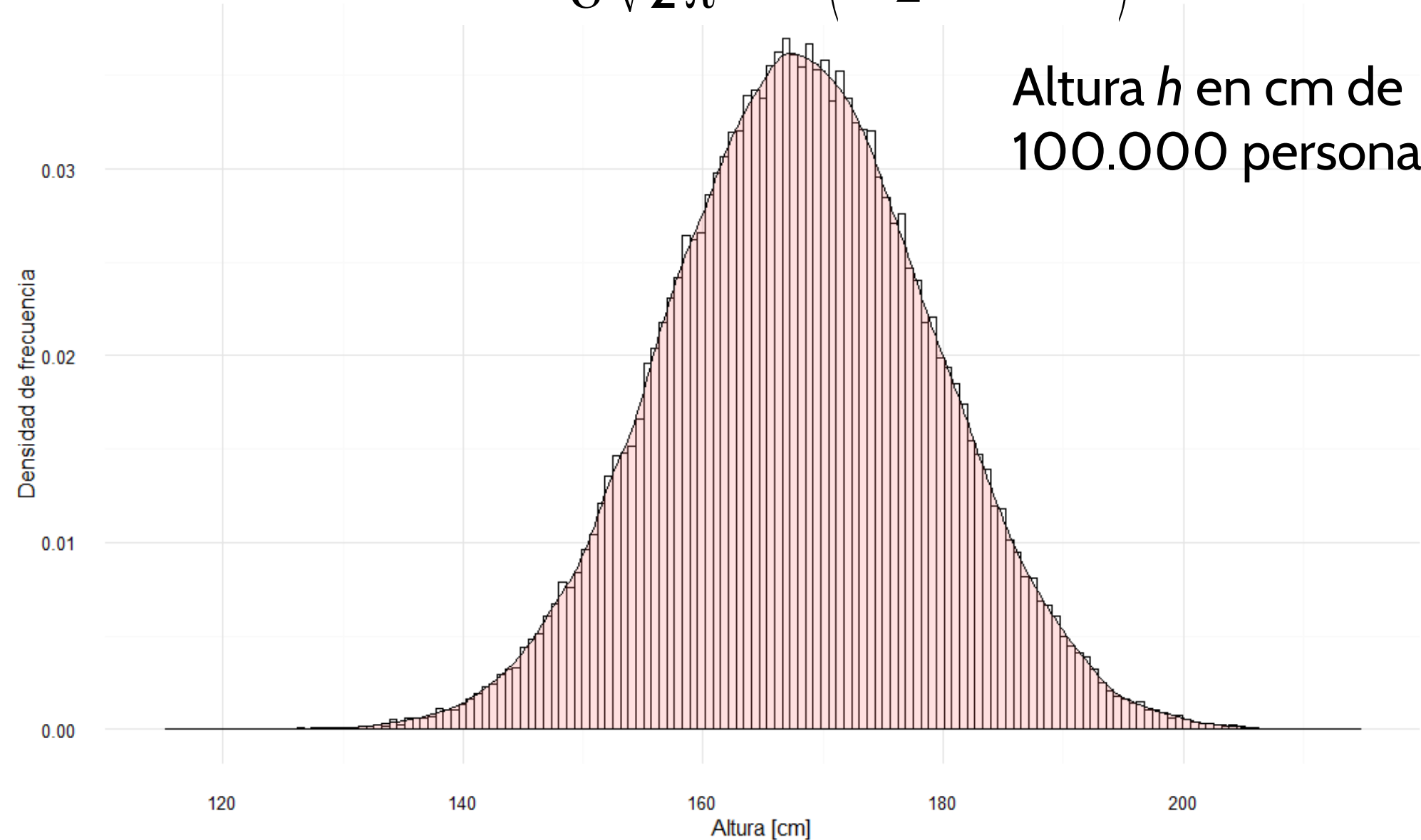
Un ejemplo de distribución normal
Altura h en cm de 100.000 personas

$$f(h) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{h - \mu}{\sigma}\right)^2\right)$$

Distribución normal o Gaussiana

$$f(h) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{h-\mu}{\sigma}\right)^2\right)$$

Altura h en cm de
100.000 personas



Sea un gas ideal a una temperatura T

- ¿Cuál es la distribución de probabilidad del módulo de la velocidad $|v|$ de las moléculas que componen un gas

$$|\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

- ¿Cuál es la distribución de probabilidad de cada componente v_i de las moléculas que componen un gas?

Ley de los grandes números $\rightarrow v_i$ tiene distribución Normal

- La Distribución de Maxwell-Boltzmann representa la distribución $|v|$ si sus componentes son normales

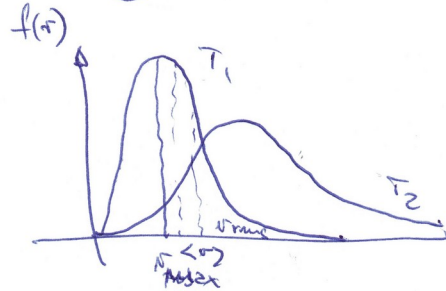
Si v_i tiene una distribución normal, $|v|$ tiene una distribución de Maxwell-Boltzmann

Equação de Maxwell Boltzmann.

Em um gás de N moléculas, quantas moléculas, em velocidade v temos? \rightarrow O. C. y em velocidades v y $v+dv$? \Rightarrow

$$dN = N f(v) dv$$

$$\Rightarrow \frac{dN}{N} = f(v) dv$$



$$\Rightarrow f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT}$$

Se m es massa
molar, dividir k por R

Se pode ver para v_{max} se do para $\frac{\partial f}{\partial v} = 0 \Rightarrow$

$$v_{max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad \text{ou} \quad v_{max} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} < v_{rms}$$

Se fimo en energia \Rightarrow Se hace un cambio de variable

$$\text{y como } E = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow dE = mv dv$$

$$\Rightarrow Nf(v) dv = N F(E) dE \quad \text{em } E = \frac{1}{2}mv^2$$

$$F(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} E^{1/2} e^{-E/kT}$$

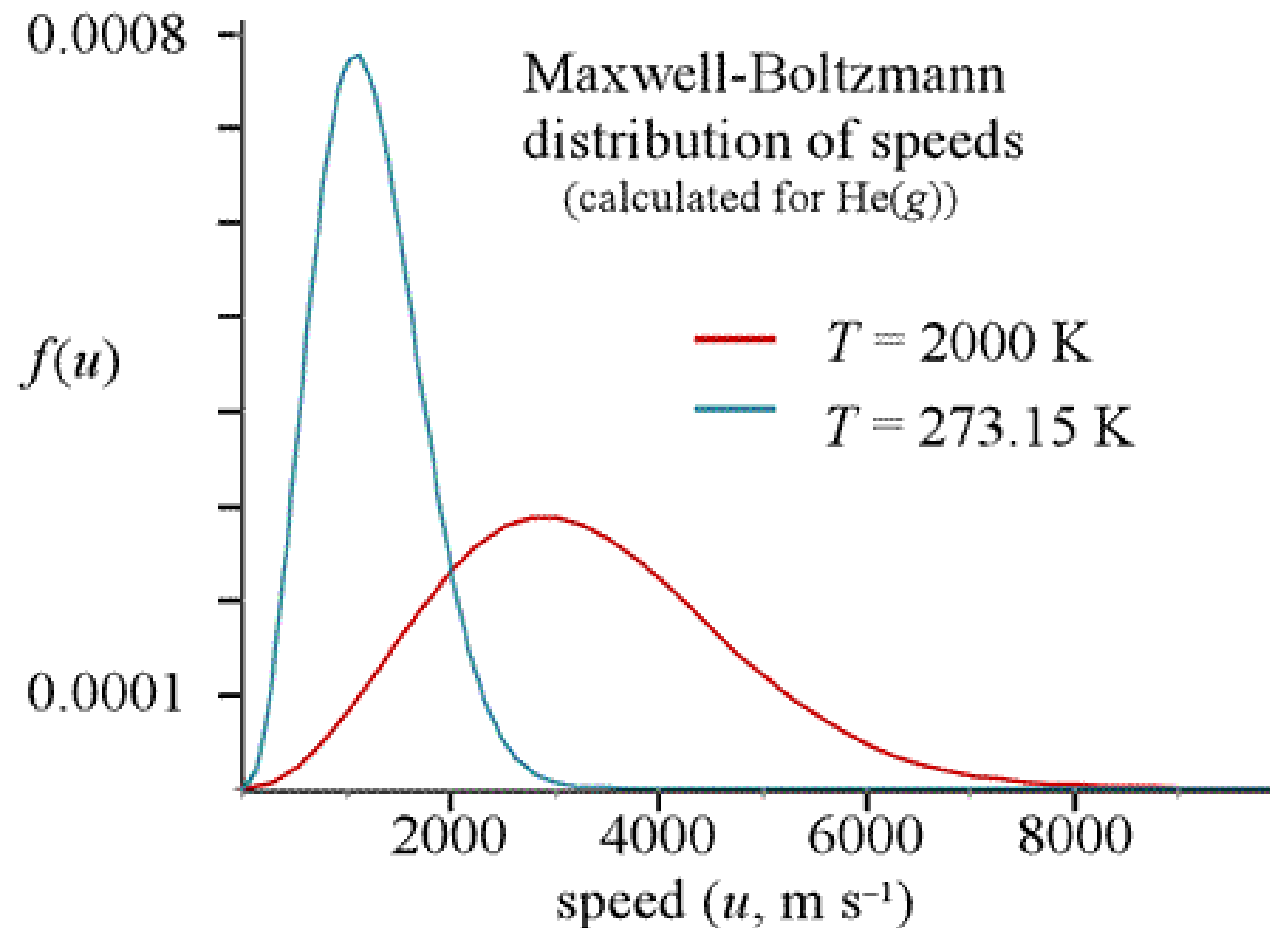
Prob. de estar en estado
factor Boltzmann

Maxwell-Boltzmann

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

$$F(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} E^{1/2} e^{-\frac{E}{kT}}$$

Distribución de Maxwell-Boltzmann

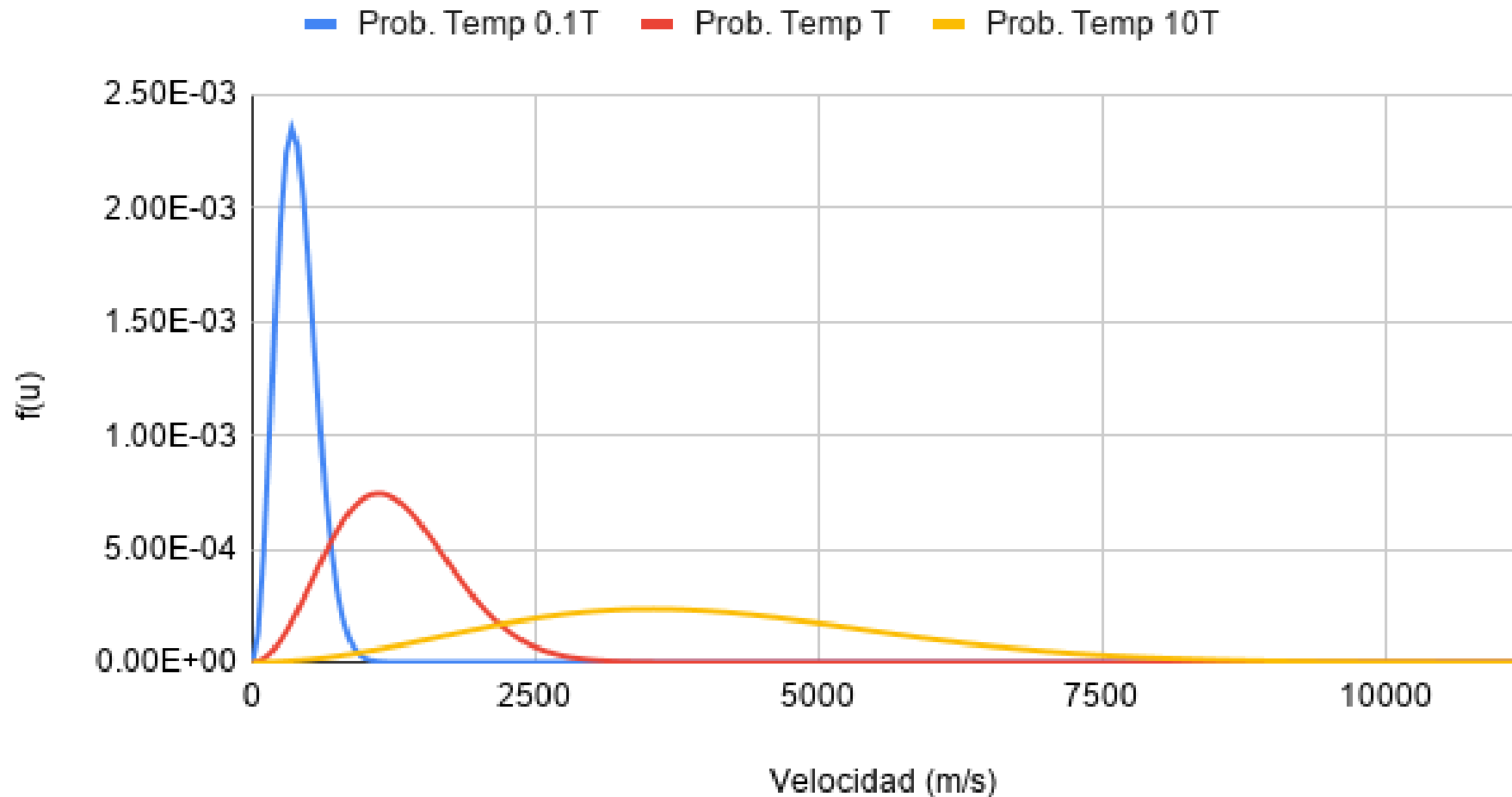


probability density function for speed

$$f(u) = \left[\frac{M}{2\pi RT} \right]^{3/2} \cdot 4\pi u^2 \cdot e^{-Mu^2/2RT}$$

Distribución de Boltzmann (google sheet)

Distribución de Maxwell-Boltzmann



Distribución de Maxwell-Boltzmann para 1 mol He a $T=300K$

<https://docs.google.com/spreadsheets/d/1OXqxvzYkFXKWgC1mOw8eqaVhJz6qjnUEolBcjsTv6bM/edit#gid=0>

El problema de Richter

