

Universidad Nacional de Río Negro

Física III B – 2021

- **Unidad** 01
- **Clase** U01 C02 - 02/30
- **Fecha** 11 Mar 2021
- **Cont** Teoría Cinética
- **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



- **Termodinámica:**

*(del griego θερμο-, termo, que significa **calor** y δύναμις, dínamis, que significa **fuerza**)*

parte de la **Física** que describe
estados de equilibrio a nivel macroscópico.



¿Qué es el calor?

- Entre todos:
 - Es una forma de **energía**
 - Está relacionado con la **transferencia** de energía
 - “**flujo**” de calor → concepto antiguo: “**calórico**”
 - Sin acciones externas, el calor se transfiere (*fluye*) de un objeto “**caliente**” a un objeto “**frío**”
- Entonces:
 - La transferencia de **calor** (**energía**) se produce sólo cuando hay una **diferencia de temperatura** entre los objetos
- Pero entonces ¿qué es la **temperatura**? →

¿Qué es la temperatura?

- Entre todos:
 - Hay características de un cuerpo que dependen de la cantidad de calor → **propiedades termométricas**
 - Si entre dos objetos no hay transferencia de calor, están en **equilibrio térmico**
 - Magnitud **comparativa** →
- **Dos objetos que están en equilibrio térmico están a la misma temperatura.**
- Luego, si entre dos objetos hay transferencia de calor → no están en equilibrio térmico → los objetos están a **diferente temperatura**

Principio Cero de la Termodinámica

- **Principio** → es una **regla** que cuyo cumplimiento **se verifica experimentalmente** y que **aún** no ha podido **refutarse**, pero tampoco probarse
- **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**

Escalas de temperaturas

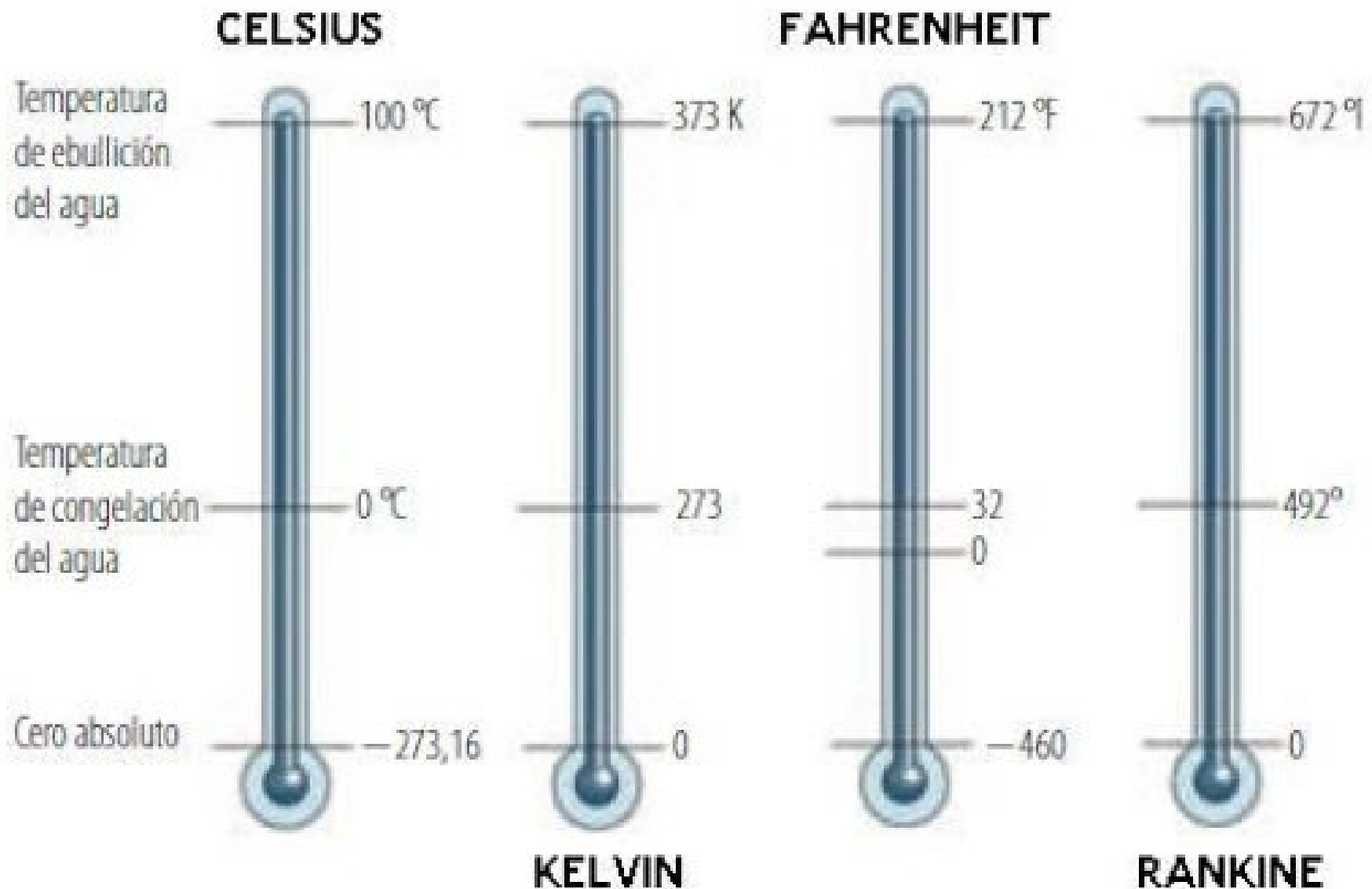
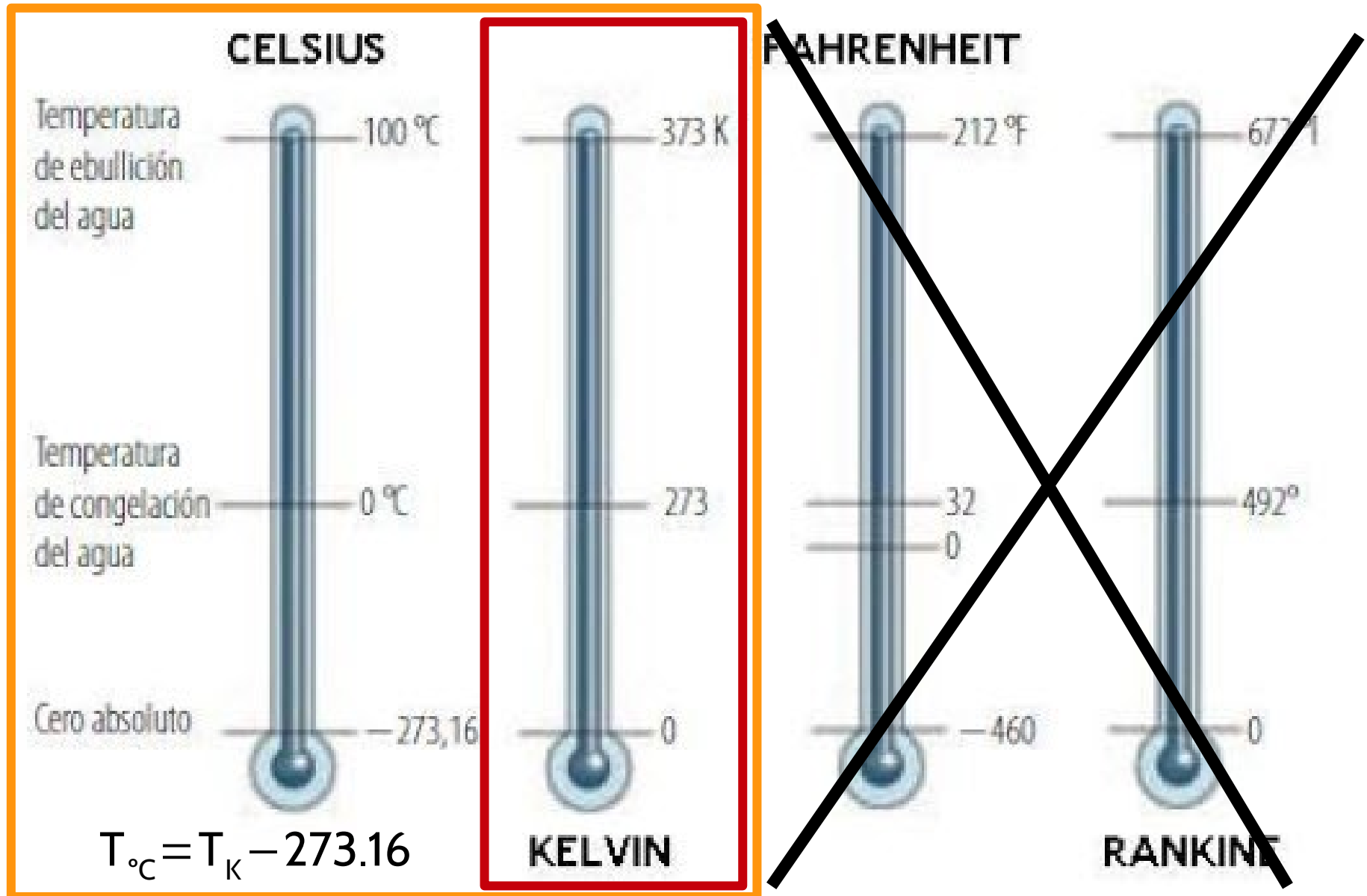


Imagen tomada de <http://www.quimicafisica.com/escalas-de-temperatura.html>

Escalas de temperaturas

Kelvin (siempre), Celsius (a veces)





¿Gas ideal?

- **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


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

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.
 $r = 0,74 \text{ Å}$
 $V = \frac{4}{3} \pi r^3$

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

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

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

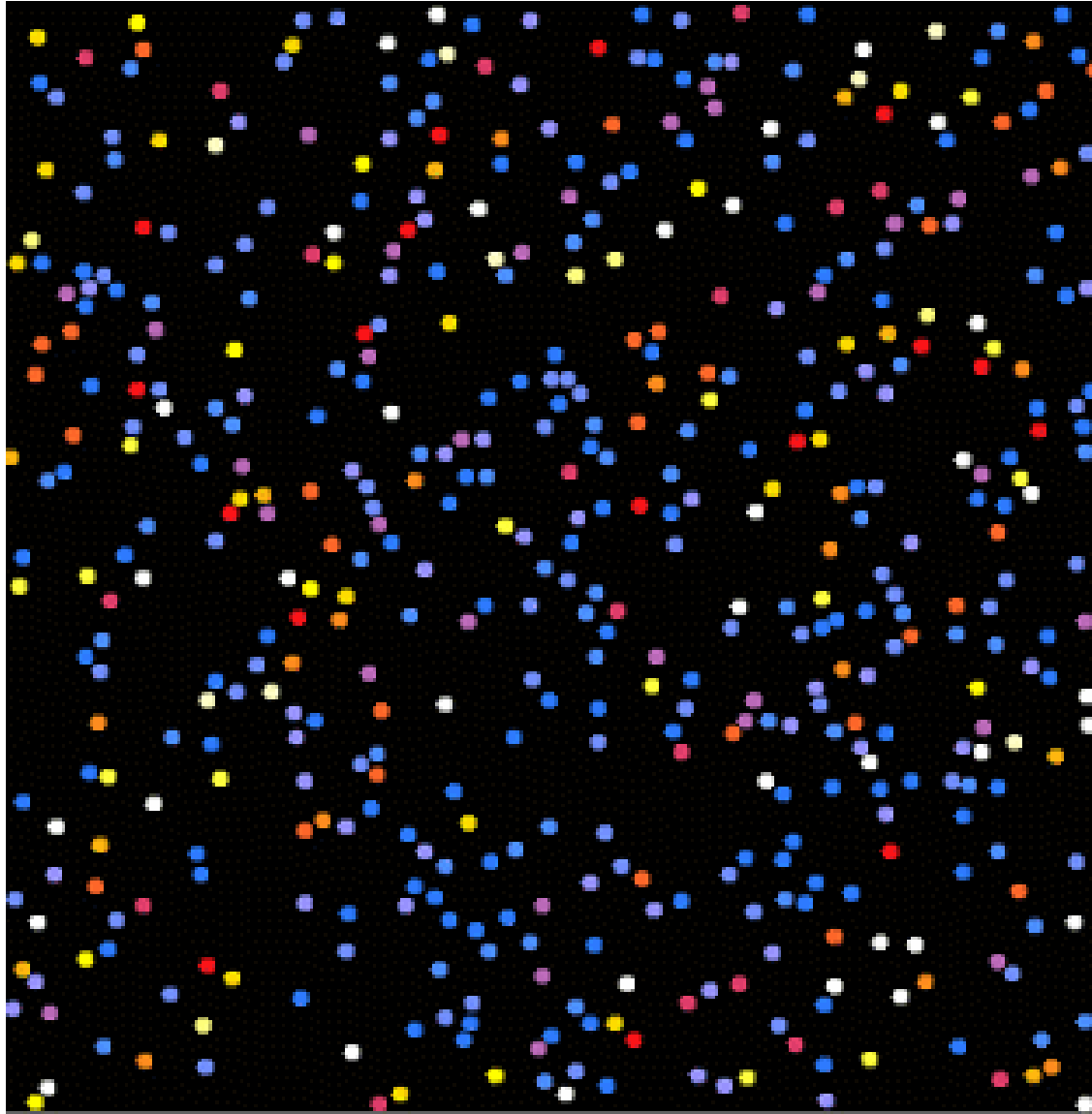
$$\Rightarrow V_{\text{mol}} = 1,02 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \approx 1 \text{ mL}$$

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

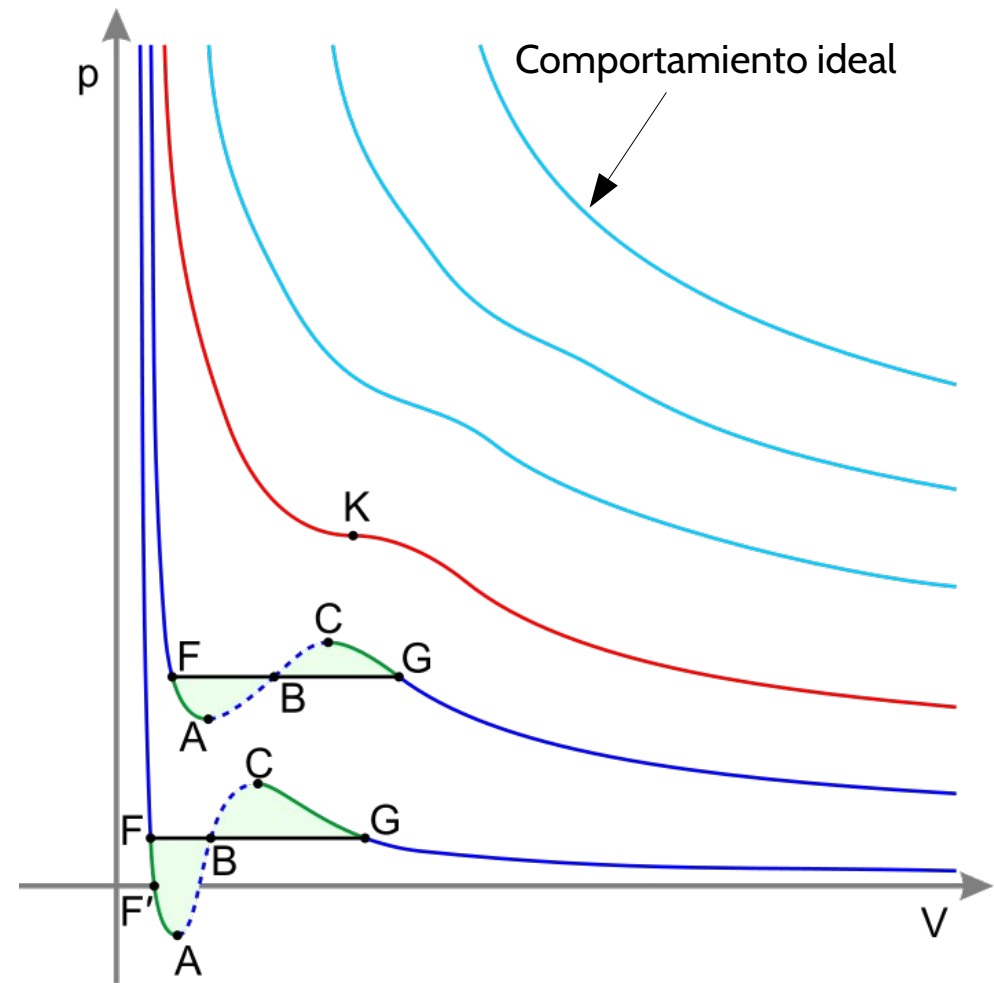
$$\Rightarrow \text{fracción} = \frac{V_{\text{mol}}}{V_{\text{molar}}} = \frac{1,02 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{0,0224 \text{ m}^3}$$

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

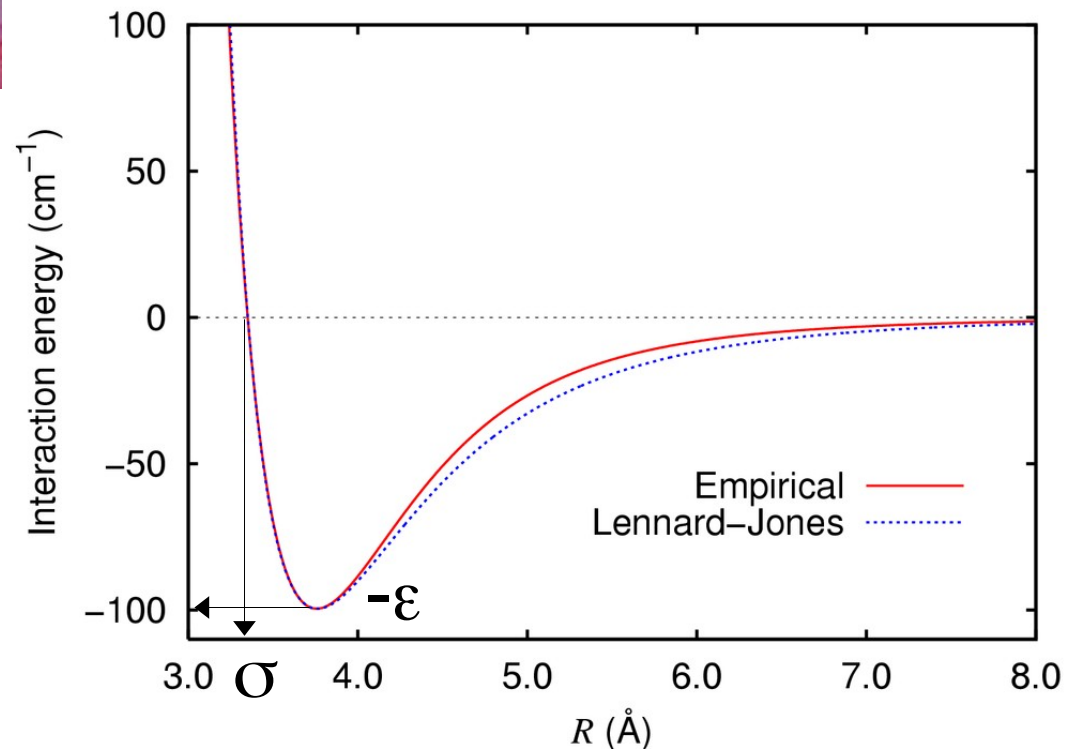
Así se vería un gas ideal
(a muy alta presión)



- 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)**



- **Fuerzas de Van der Waals.**
Originadas por potenciales moleculares:
- **atractivo a largas distancias:**
 - Multipolos permanentes o inducidos en las moléculas
 - En general son asimétricas (orientación molecular)
- **Repulsivo a cortas distancias**
 - Repulsión de Pauli (superposición de orbitales)
- Débiles respecto a enlaces covalentes o iónicos



- **Potencial de Lenard Jones**

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

$\epsilon \rightarrow$ potencial en el mínimo

$\sigma \rightarrow$ distancia potencial nulo

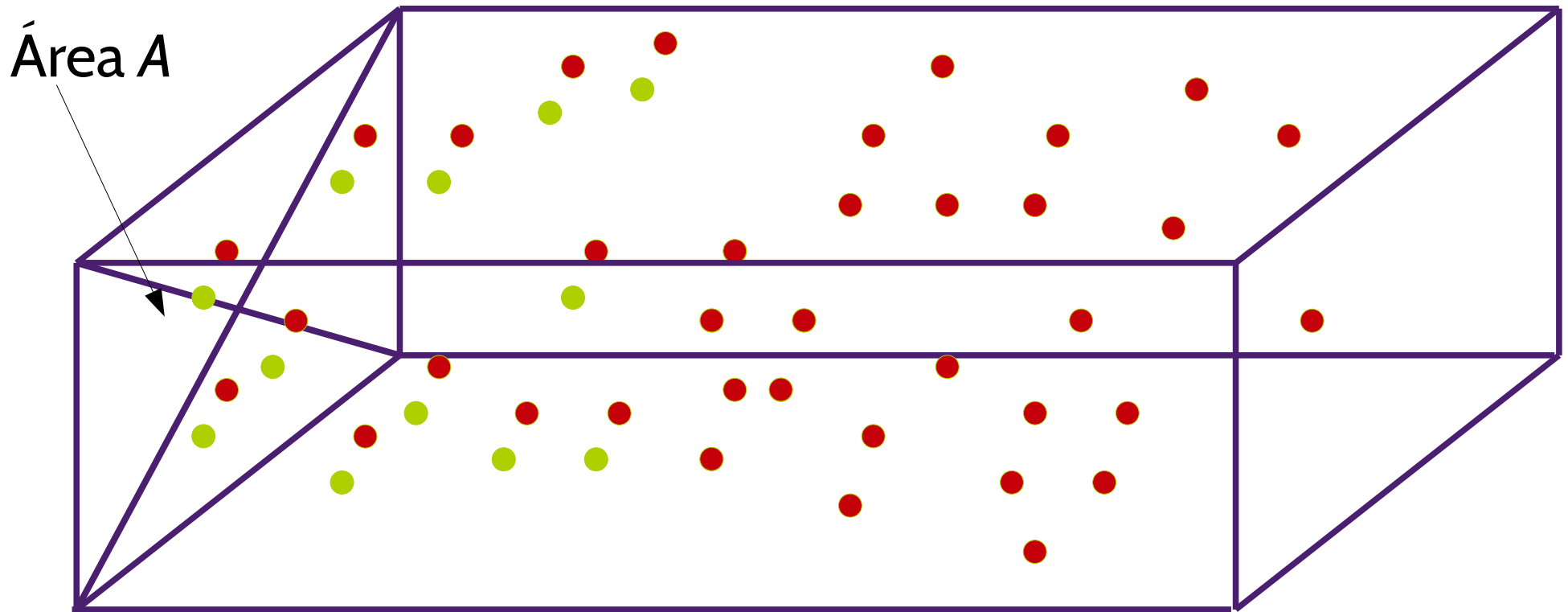
$$\vec{F}(r) = -\vec{\nabla} V(r) = 4\epsilon \left[12 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - 6 \frac{\sigma^6}{r^7} \right] \hat{r}$$

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:

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

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

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

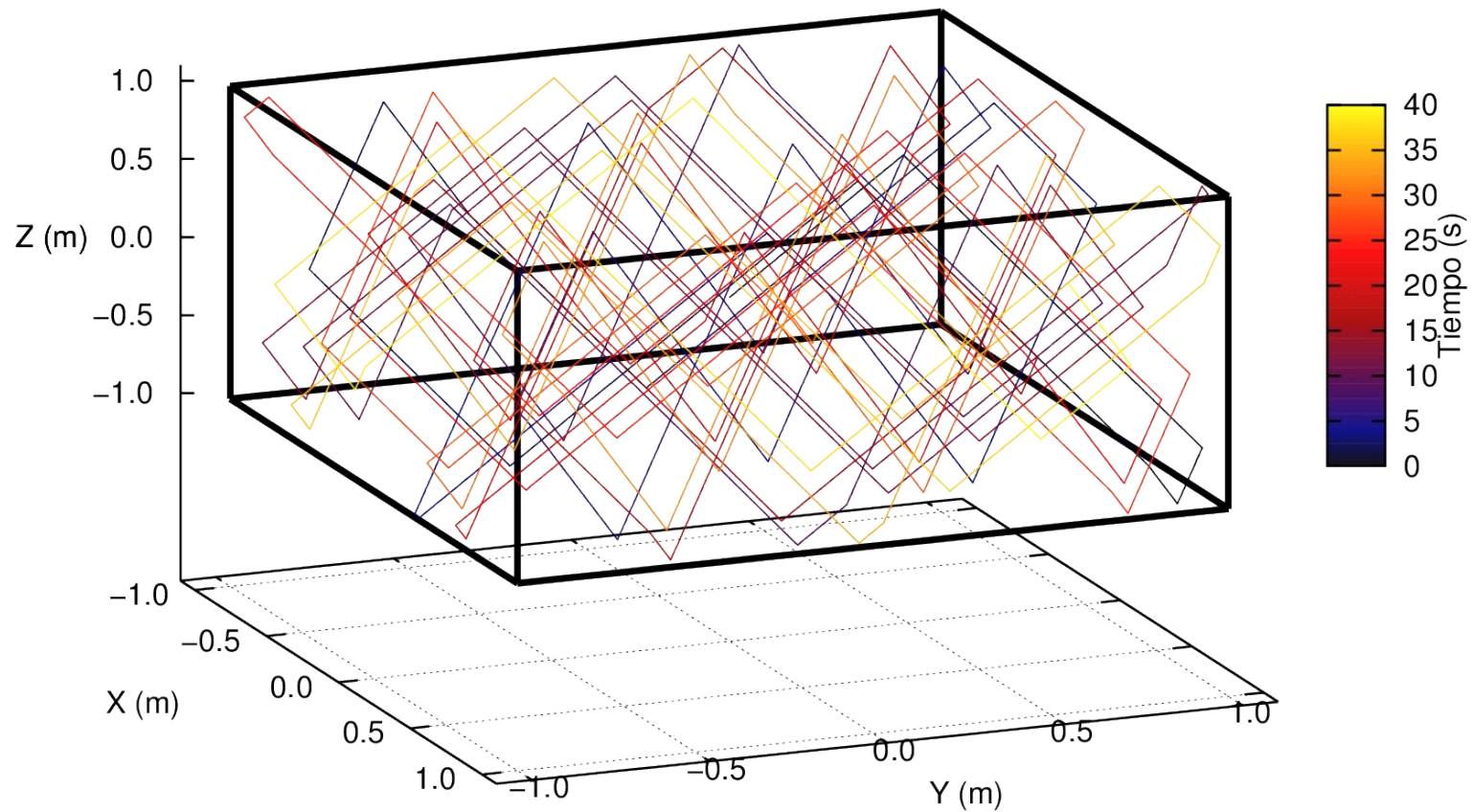
- Y como todas son equivalentes (volveremos)

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

- Entonces:

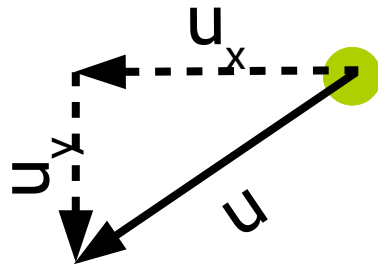
$$\langle \mathbf{v}^2 \rangle = 3 \langle \mathbf{v}_x^2 \rangle$$

Choques en las paredes del recipiente



Choques en las paredes del recipiente

Antes del choque

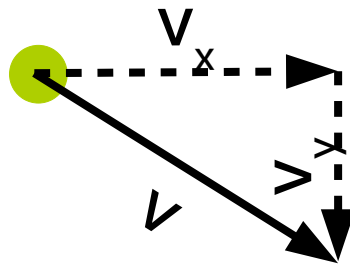


- El choque es elástico. Luego, en el choque con las paredes:

- 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 :

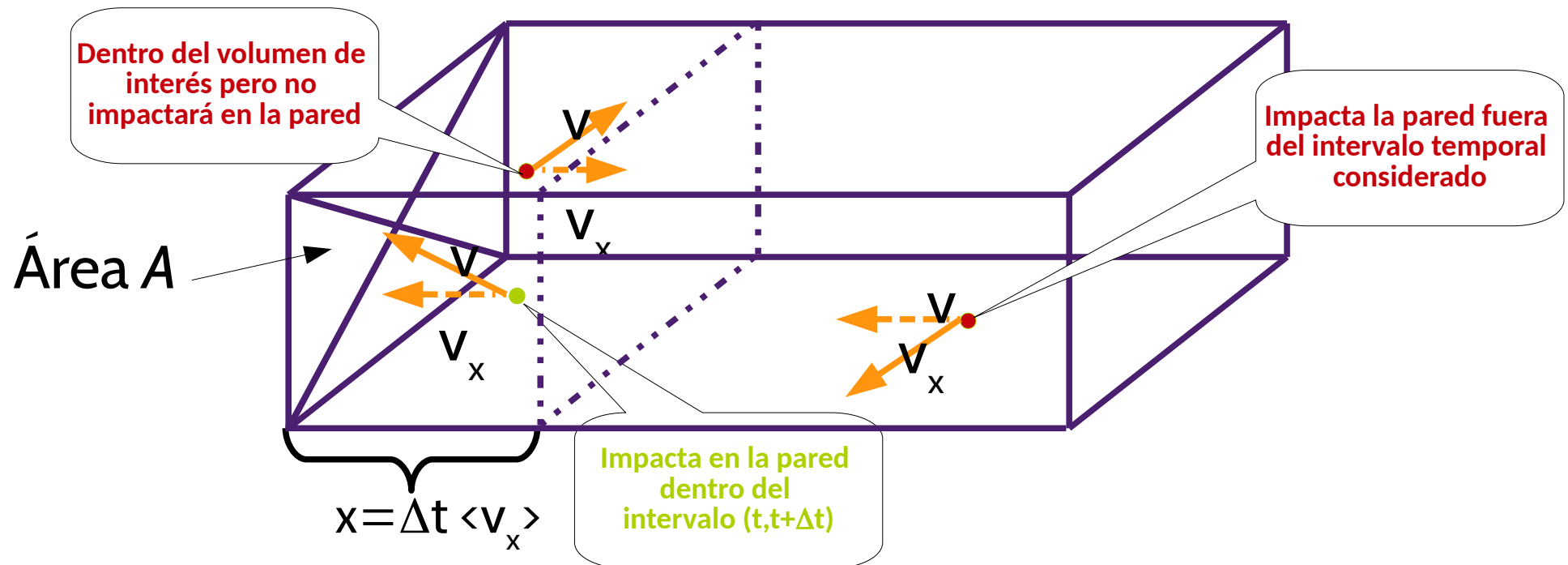
$$\Delta \vec{p} = \Delta p_x = m(v_x - u_x)$$

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

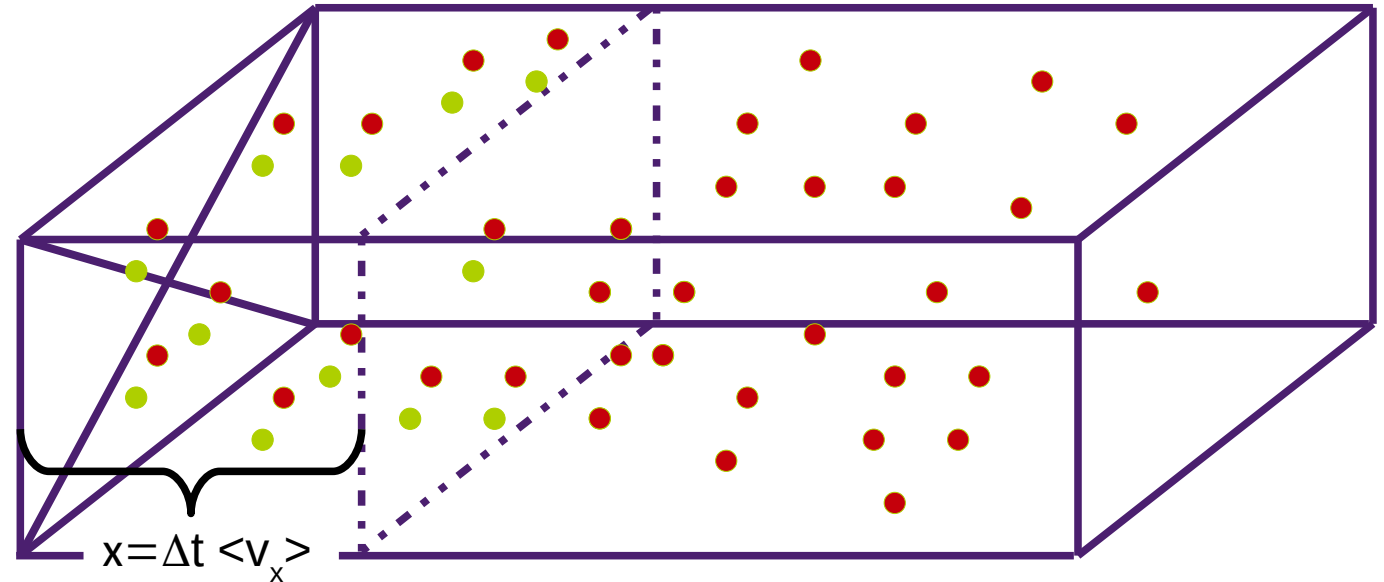
$$\rightarrow |(\Delta p)| = 2m v_x$$

¿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

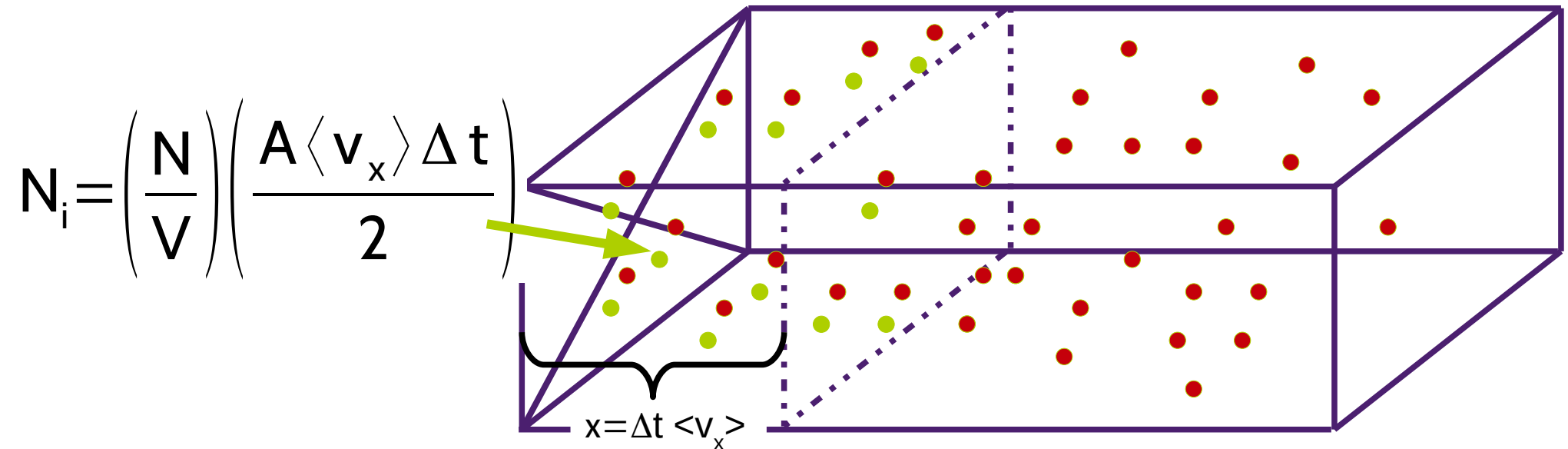


¿Cuántas moléculas golpearán A en Δt ?



- 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

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

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

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

