Universidad Nacional de Río Negro Física III B - 2018

Unidad 01 -

Clase U01 C04 - 04

Fecha 21 Mar 2019

Cont Calor latente y cambios de fase

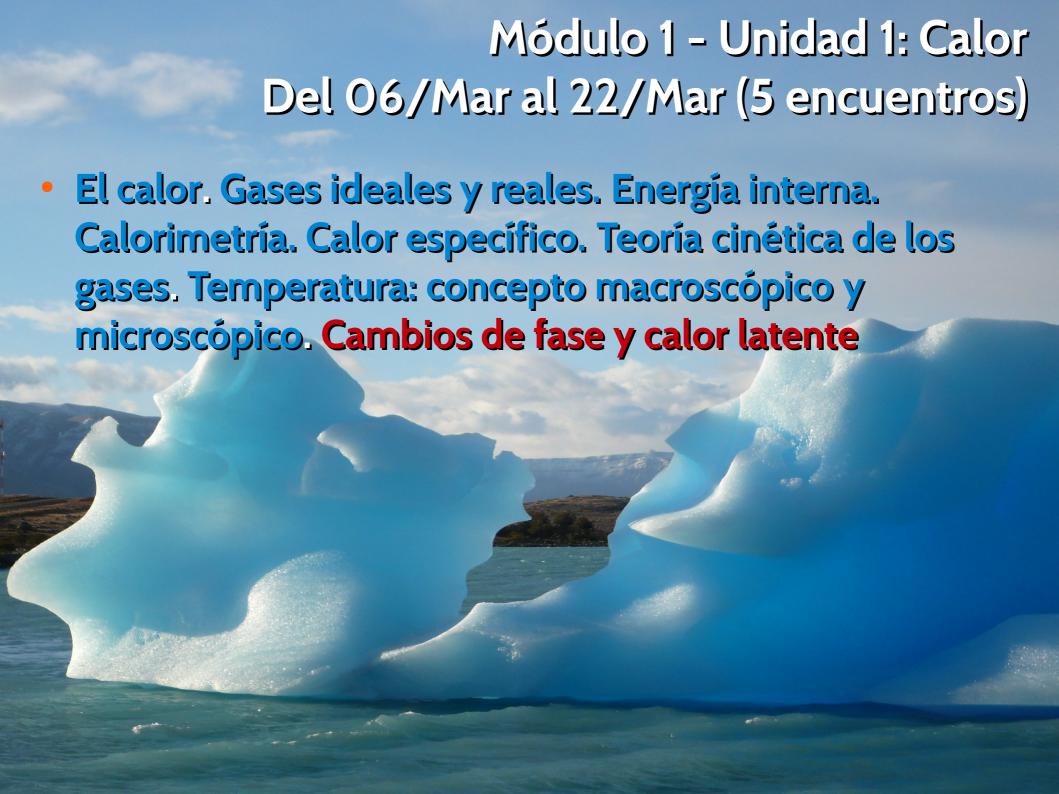
Cátedra Asorey

Web github.com/asoreyh/unrn-f3b

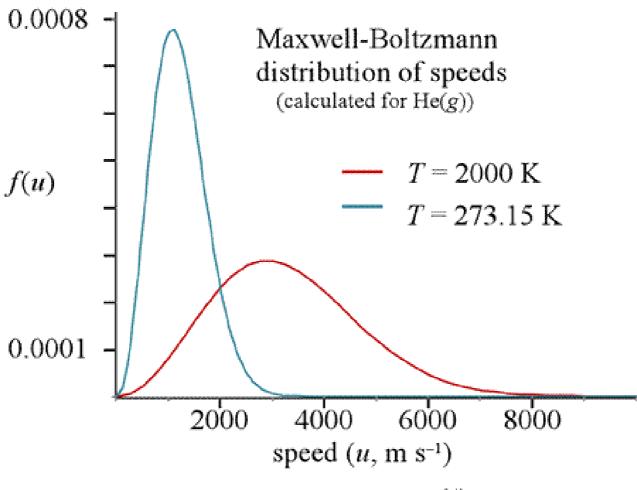


Unidad 1: Calor



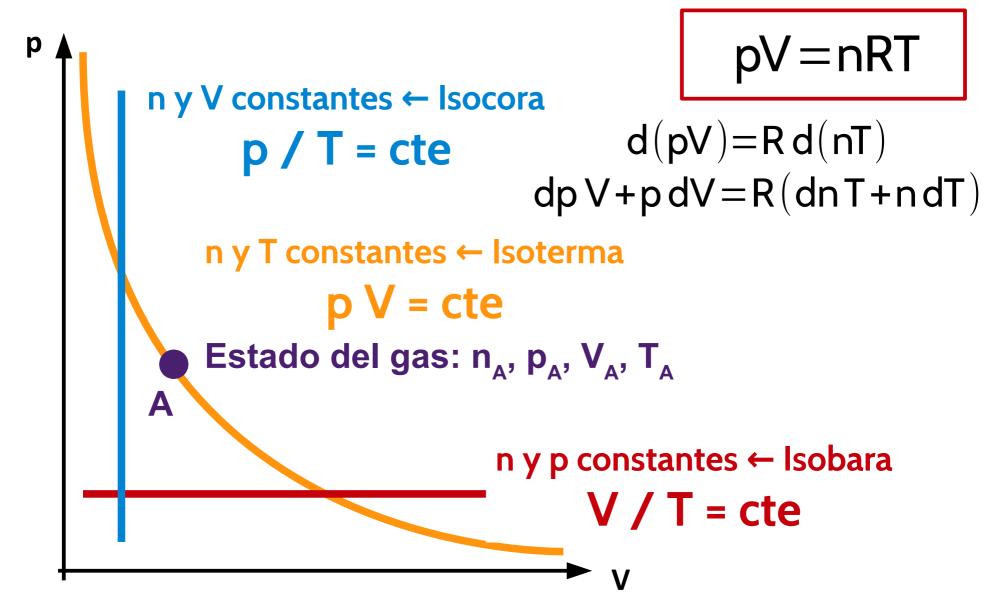


Funciones de distribución



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

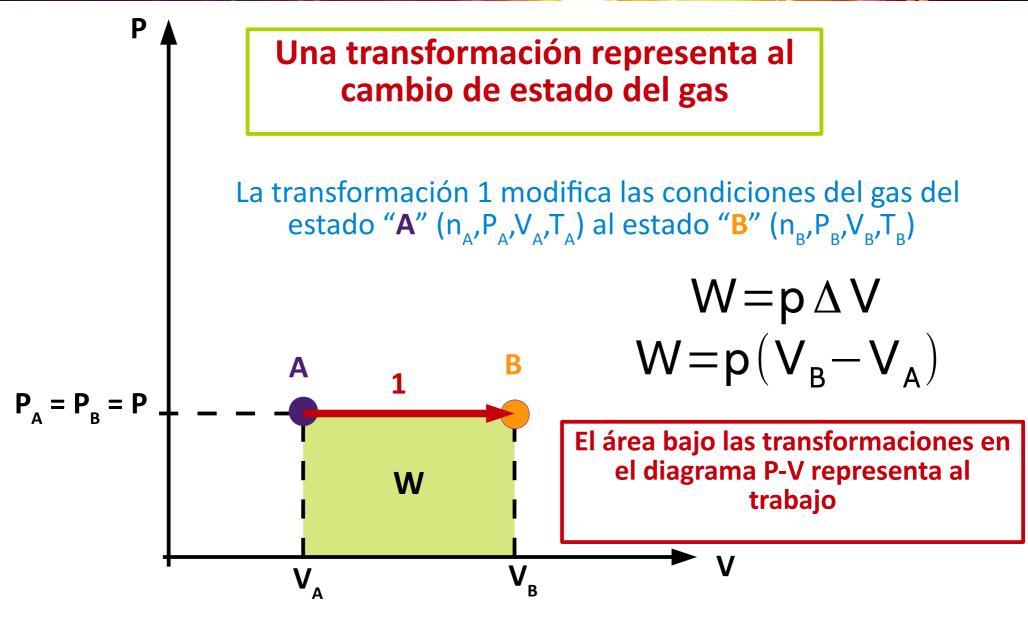
El diagrama PV



Mar 21, 2019

H. Asorey - F3B 2019

Transformaciones



Mar 21, 2019

H. Asorey - F3B 2019

Energia interna

Energía media de las N partículas de un gas a temp. T:

$$U \stackrel{\text{def}}{=} N \langle E_K \rangle = N \frac{1}{N} \sum_{i_1}^{N} E_{i,k} = \sum_{i_1}^{N} E_{i,k}$$

$$U = N\left(\frac{3}{2}kT\right) = \frac{3}{2}\frac{N}{N_A}N_AkT + U = \frac{3}{2}nRT$$

• Variaciones à n=cte,

$$dU = \frac{3}{2}Rd(nT) = \frac{3}{2}R(dnT + ndT)$$

$$dU = \frac{3}{2}nRdT \rightarrow \Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$$
Mar 21, 2019

Si T cambia, necesariamente habrá un cambio en la energía interna del gas (y viceversa) ¿Qué es el calor específico?

Calor específico: cantidad de calor necesaria para que un mol de una sustancia cambie su temperatura en 1 K

 Le entrego calor a n moles de una sustancia y su temperatura aumenta ΔT, entonces:

$$C \stackrel{\text{def}}{=} \frac{Q}{n \Delta T} \rightarrow Q = C n \Delta T$$

$$Q = \Delta U + W$$

$$C_{P} n \Delta T = \frac{3}{2} n R \Delta T + n R \Delta T$$

$$C_{P} n \Delta T = \left(\frac{3}{2} R + R\right) n \Delta T$$

$$C_{P} = \frac{3}{2} R + R \rightarrow C_{P} = C_{V} + R$$

Seguimos: ¿qué pasa si es un gas biatómico?

- Grados de libertad de un sistema:
 - Número de parámetros que pueden variar de manera independiente en el sistema
- Si tuviera un sistema formado por partículas:

Número mínimo de variables necesarias para determinar la

posición de una partícula



En 3D hay 3 grados de libertad para una partícula libre

2 partículas por 3 grados de libertad c/u menos un vínculo: 5 grados de libertad

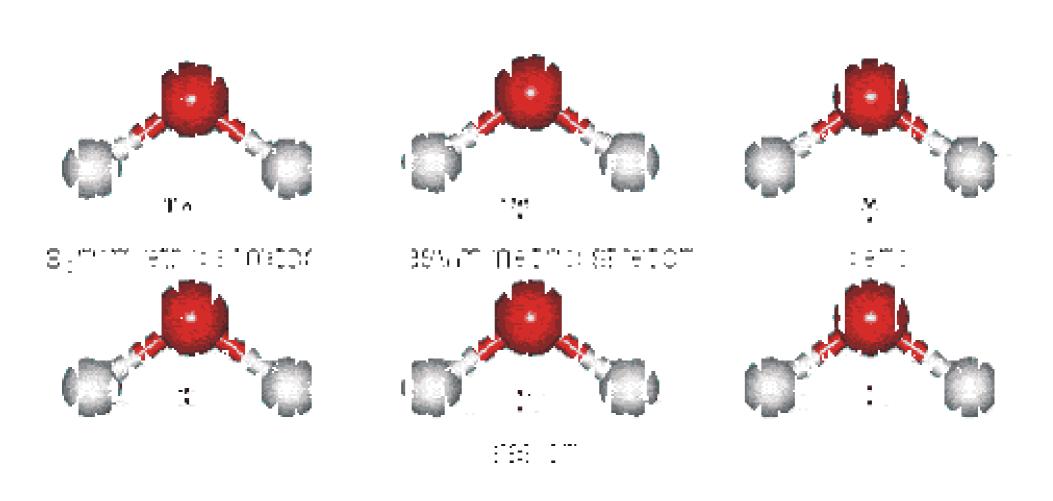
Atomicidad y grados de libertad

- Número de átomos que forman una molécula:
 - Monoatómico → atomicidad = 1: He, Ar, Xe, Ne, ...
 - Biatómico → atomicidad = 2 : N₂, O₂, H₂, ...
 - Triatómico → atomicidad = 3 : CO₂, H₂S, ...
- Grados de libertad:
 - Partícula libre: 3 (necesito 3 coord. Para definir la posición)
 - En general: a = 3 x n° de partículas n° de vínculos
 - Monoatómico: a = 3
 - Biatómico: a = 3 x 2 1 = 5
 - Triatómico: a = 3 x 3 3 = 6

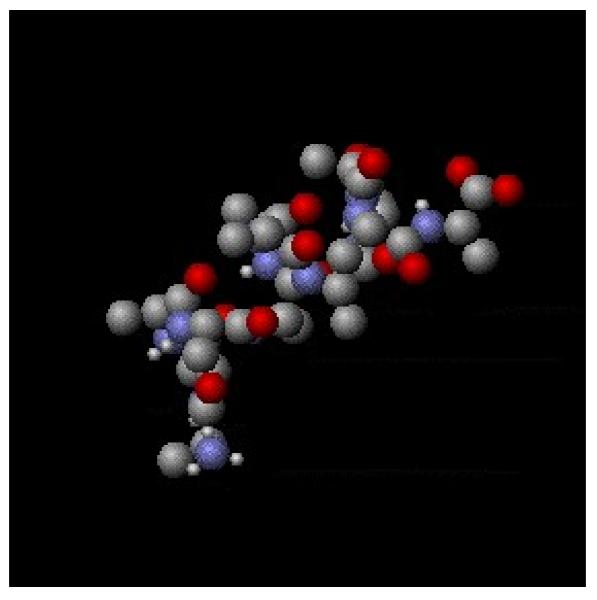
Molécula biatómica en un caso más realista (puede cambiar la distancia)



En un gas triatómico realista....



Y una molécula compleja



Mar 19, 2019 H. Asorey - F3B 2019 14/36

Teorema de equipartición

 Para cada grado de libertad, hay un término aditivo en la expresión de la energía cinética:

Teorema de Equipartición de la Energía

En un sistema en equilibrio, la energía cinética promedio por molécula es igual a ½ kT (ó ½ RT por mol) por cada grado de libertad del sistema

- Grados de libertad en un gas ideal:
 - Gas monoatómico: z=3
 - Gas biatómico: z=5 En general: $C_V = \frac{z}{2}$ y $C_P = C_V + R$ Gas Triatómico: z=6

En un gas ideal con z grados de libertad....

Calor específico a Volumen constante:

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

$$C_{V} = \frac{z}{2}R$$
 $C_{V,mono} = \frac{3}{2}R$ $C_{V,bi} = \frac{5}{2}R$ $C_{V,tri} = \frac{6}{2}R$

Calor específico a Presión constante:

$$C_{p} = \left(\frac{z}{2} + 1\right) R$$

$$C_{P} = \left(\frac{z}{2} + 1\right) R$$
 $C_{P,mono} = \frac{5}{2} R$ $C_{P,bi} = \frac{7}{2} R$ $C_{P,tri} = \frac{8}{2} R$

Razón de calor específico

$$\gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_p}{C_V} = \frac{z+2}{z}$$

$$\gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_{P}}{C_{V}} = \frac{z+2}{z}$$

$$\gamma_{\text{mono}} = \frac{5}{3} \quad \gamma_{\text{bi}} = \frac{7}{5} \quad \gamma_{\text{tri}} = \frac{4}{3}$$

Teorema de equipartición

 Para cada grado de libertad, hay un término aditivo en la expresión de la energía cinética:

Teorema de Equipartición de la Energía

En un sistema en equilibrio, la energía cinética promedio por molécula es igual a ½ kT (ó ½ RT por mol) por cada grado de libertad del sistema

- Grados de libertad en un gas ideal:
 - Gas monoatómico: z=3
 - Gas biatómico: z=5 En general: $C_V = \frac{z}{2}$ y $C_P = C_V + R$ Gas Triatómico: z=6

Calor específico de un gas ideal

• En una transformación a volumen constante:

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

Para calentar n moles de un gas ideal a V=cte,

$$Q = C_V n \Delta T$$

• En una transformación a presión constante:

$$C_p = C_V + R$$

Calentar n moles a P=cte:

$$Q = C_p n \Delta T$$

Siempre C_p>C_V:

A **V=cte** \rightarrow W=0 \rightarrow Todo el calor Q se usa para calentar al gas

A **P=cte** \rightarrow W!=0 \rightarrow Parte del calor Q se transforma en trabajo de expansión del gas \rightarrow **Se necesita más calor para lograr el mismo** Δ **T respecto al caso V=cte**

En general...

Calor específico:

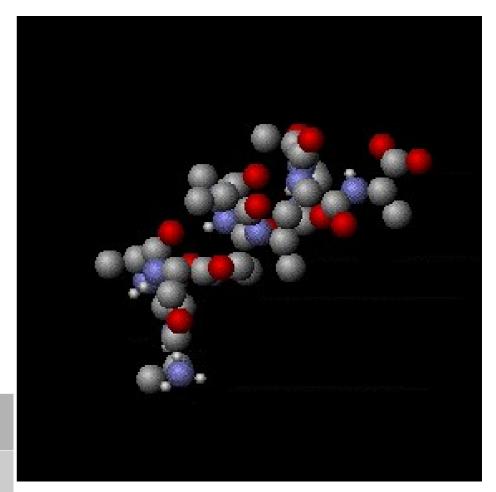
$$C_{V} = \frac{z}{2}R$$

$$C_{P} = C_{V} + R$$

Índice adiabático:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

| | V | | |
|-------------|----------------|----------------|-----|
| Atomicidad | C _v | C _P | γ |
| Monoatómico | 3/2 R | 5/2 R | 5/3 |
| Biatómico | 5/2 R | 7/2 R | 7/5 |
| Triatómico | 6/2 R | 8/2 R | 4/3 |



Energía → Cinética + Vibracional

En resumen...

- Tengo n moles de un gas de una cierta atomicidad
- El gas se encuentra en un estado "A"
- ¿Cuánto calor necesito para cambiar su temp. en ΔΤ?
 - Transformación a V=cte: $Q=C_V n \Delta T$
 - Transformación a P=cte: $Q = C_D n \Delta T$

| Atomicidad | C _v | C _P | γ |
|-------------|----------------|----------------|-----|
| Monoatómico | 3/2 R | 5/2 R | 5/3 |
| Biatómico | 5/2 R | 7/2 R | 7/5 |
| Triatómico | 6/2 R | 8/2 R | 4/3 |

El signo de Q coincide con ΔT

Q>0 → Calor entregado por el medio al sistema Q<0 → Calor entregado por el sistema al medio

Calores específicos de algunos gases

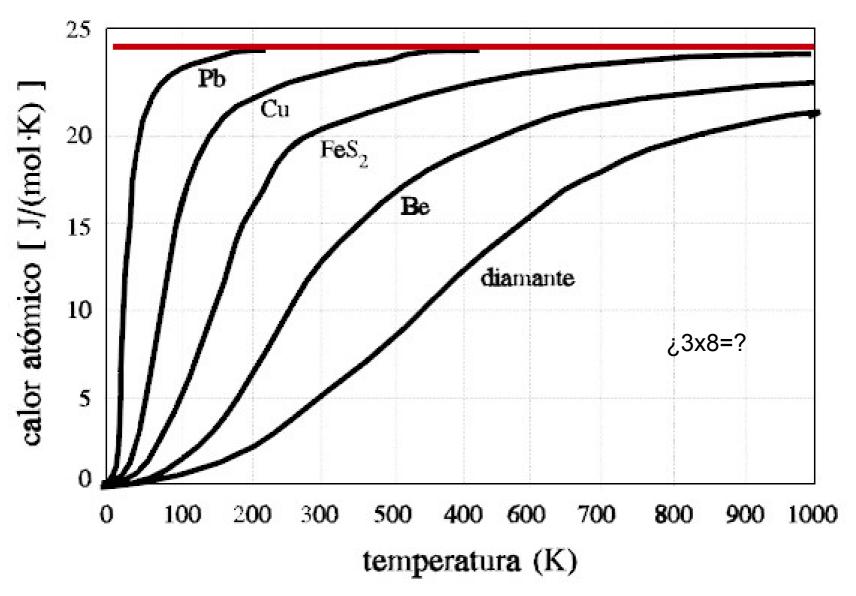
| Sustancia | Fase | C_p | C_{v} |
|-----------------------------|-------------|---------------|---------------|
| Gas monoatómico (Ideal) | gas | (5/2)R = 20.8 | (3/2)R = 12.5 |
| Helio | gas | 20,8 | 12,5 |
| Argón | gas | 20,8 | 12,5 |
| Neón | gas | 20,7862 | 12,47 |
| Gas diatómico (Ideal) | gas | (7/2)R = 29.1 | (5/2)R = 20.8 |
| Hidrógeno | gas | 28,82 | 20.4 |
| Nitrógeno | gas | 29,12 | 20,8 |
| Oxígeno | gas | 29,4 | 21.1 |
| Aire (condiciones ambiente) | gas | 29,19 | 20.9 |
| Gas triatomico (ideal) | gas | 8/2R = 33.33 | (6/2)R=25 |
| Agua | gas | 37,47 | 28,03 |
| Agua | líq (25 °C) | 75,33 | 74,53 |
| Agua | sól (0 °C) | 38,09 | |

Mar 21, 2019

H. Asorey - F3B 2019

21/36

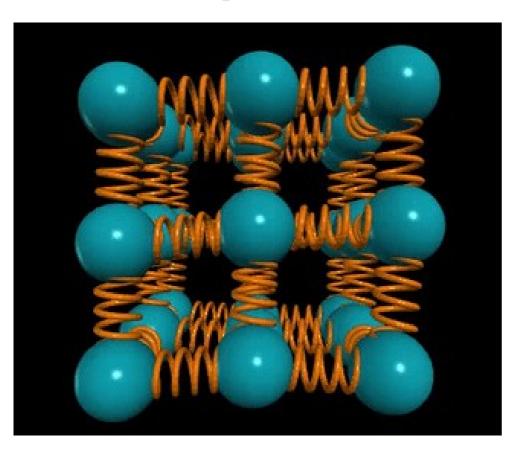
¿Y el calor específico en los sólidos?



Mar 21, 2019 H. Asorey - F3B 2019

Ley de Dulong-Petite

$$E_{K} = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{1}{2} m \left(v_{x,i}^{2} + v_{y,i}^{2} + v_{z,i}^{2} \right) + \frac{1}{2} k_{ef} \left(x_{i}^{2} + y_{i}^{2} + z_{i}^{2} \right) \right]$$



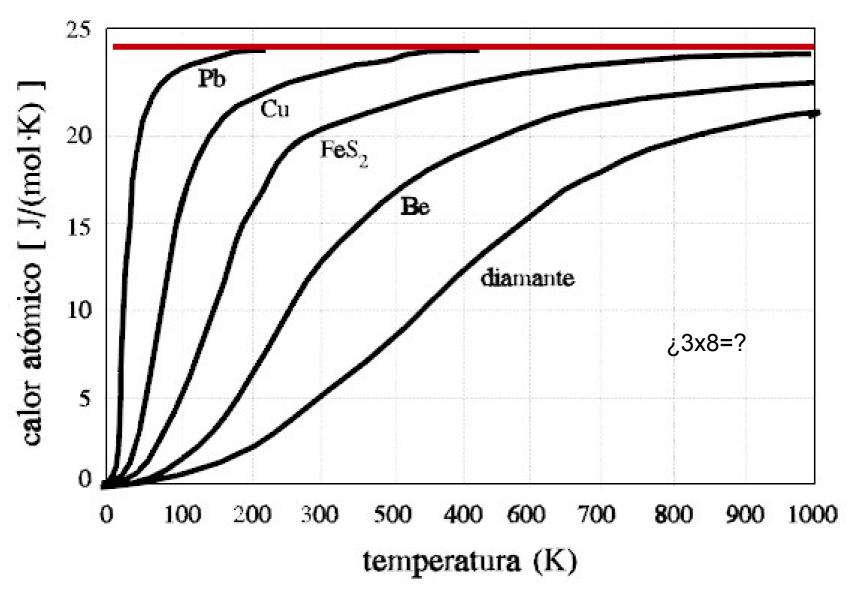
- ¿Grados de libertad?
 - v_x , v_y , v_z , x, y, $z \leftarrow 6$
- Equipartición: ½ kT
- Energía interna:

$$U = \frac{6}{2}NkT = 3nRT$$

Calor específico:

$$Q = \Delta U = Cn\Delta T \rightarrow C = 3R$$

¿Y el calor específico en los sólidos?



Mar 21, 2019 H. Asorey - F3B 2019

Notar que es calor específico y es por "mol"

- La capacidad calorífica específica es el calor específico pero expresado por unidad de masa (kg) en lugar de por unidad de cantidad de sustancia (mol)
- Propongan una expresión para pasar de uno a otro....
- ¿Es lo mismo para Cu que para Pb?
 - En moles, ¡SI!
 - en masa, ¡No!
- Ej: cantidad de calor calentar 100K a 3 mol de Cu o Pb
 C=3R→Q=nC∆T
 Q=3mol(3×8,314 J/(mol K))100K→Q=7482,6 J

Notar que es calor específico y es por "mol"

Ej: cantidad de calor para calentar 1kg de Cobre en 100K

$$C=3R \rightarrow Q=nC\Delta T \rightarrow Q=\frac{m}{M}(3R)\Delta T$$

$$Q = \frac{1000 g}{63,546 g/mol} (3 \times 8,314 J/(mol K)) 100 K$$

$$Q = 39250,3 J$$

• Ej: cantidad de calor para calentar 1kg de Plomo en 100K

$$C=3R \rightarrow Q=nC\Delta T \rightarrow Q=\frac{m}{M}(3R)\Delta T$$

$$Q = \frac{1000 \text{ g}}{207,2 \text{ g/mol}} (3 \times 8,314 \text{ J/(mol K)}) 100 \text{ K}$$

Mar 21, 2

$$Q = 12037.65$$

¿Cómo se explica ese resultado?

Entonces, para calentar 100K a 1 kg de metal:

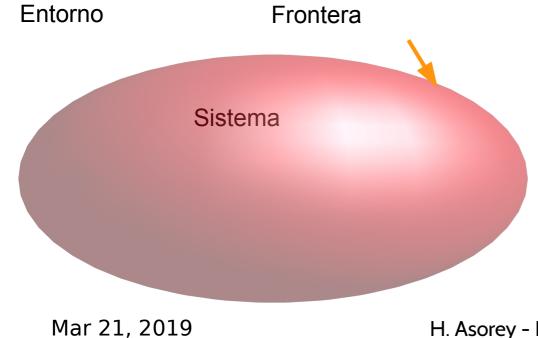
Cobre: 39250.3 J

Plomo: 12037,6 J

• ¿Por qué es menor para el plomo respecto al cobre?

Ayuda: pensar en la teoría cinética y la equipartición de la energía. ¿Cómo es la masa de los respectivos átomos?

- Sistema termodinámico: contenido total de energía, en cualquiera de sus formas (incluyendo la masa), que se encuentra en una región macroscópica del espacio.
 - Variables de estado termodinámicas que definen al sistema → temperatura, energía interna, presión, entropía, ...



- Sistema en equilibrio
 - Las variables de estado no cambian con el tiempo
- Fuera de equilibrio
 - Transferencia "lenta" de energía

Mar 21, 2019 H. Asorey - F3B 2019 28/36

| Tipo de pared | Materia | Trabajo | Energía | Sistema |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|
| Permeable y fléxible | 0 0 | 0 0 | 0 0 | Abierto |
| Permeable a materia | 0 0 | 0 | 0 | |
| Permeable a energía | | 0 0 | 0 0 | Cerrado |
| Adiabática | | 0 0 | | |
| Rígida | | | 0 0 | |
| Aislante | 0 | 0 | 0 | Aislado |

Mencionen ejemplos de cada tipo de sistema ¿Tipos de sistema y equilibrio termodinámico?

Fases de un sistema termodinámico

- Fases (¡no confundir con estado de agregación!)
 zonas macroscópicas de un sistema con propiedades físicas y químicas homogéneas
 - Sistema monofásico (una fase) → sistema homogéneo
 - Sistema de varias fases → sistema heterogéneo o mezcla





Cambios de fase



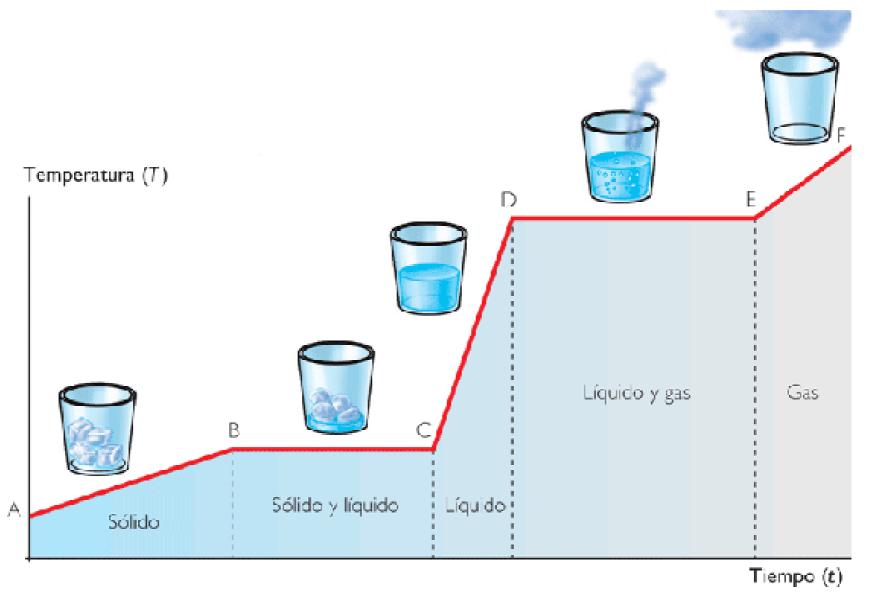
- El cambio de fase de un sistema termodinámico implica que algunas de las características de esa fase cambian. Requiere un intercambio de energía
 - Fusión: sólido (baja energía cinética) a líquido (alta energía cinética)

 Solidificación: inverso. ¿Flujo de energía?

 ¿Sentido de ese intercambio?



Ingreso energía (calor) a tasa constante (sistema inicial: yaso con hielo)



- Calor latente: calor liberado o absorbido por un sistema termodinámico durante una transformación a temperatura constante (latente = escondido, 1762 J. Black)
 - Calor de fusión: sólido a líquido
 - Calor de vaporización: líquido a gas
- Ehrenfest: Calor latente ↔ transformación de fase de primer orden
- Cambio de fase → temperatura del sistema permanece constante

Calor latente específico

- Propiedad intensiva L: calor requerido para cambiar completamente de fase a una determinada cantidad de substancia (usualmente en masa)
- Calor requerido para cambiar de fase una masa m:

$$L \stackrel{\text{def}}{=} \frac{Q}{m} \rightarrow Q = mL$$

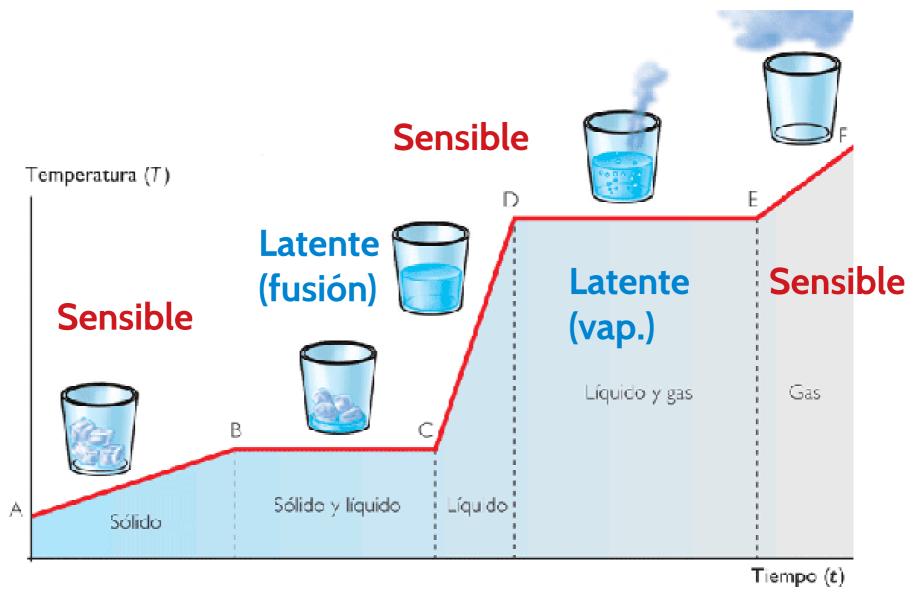
- Agua: valores anormalmente altos (¡puentes H!). ¡Usos!
 - Fusión (a 273K): 334 kJ/kg, vaporización (a 373K): 2257 kJ/kg
 - Transpiración, Refrigeración, ¿rocío?...

Tabla de calores latentes específicos

Calores latentes de fusión y vaporización

| Sustancia | Punto de fusión (°C) | Calor latente de fusión (J/kg) | Punto de ebullición (°C) | Calor latente de vaporización (J/kg) |
|-----------------|-------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|--|
| Helio | -269.65 | 5.23×10^{3} | -268.93 | 2.09×10^{4} |
| Nitrógeno | -209.97 | 2.55×10^{4} | -195.81 | 2.01×10^{5} |
| Oxígeno | -218.79 | 1.38×10^{4} | -182.97 | 2.13×10^{5} |
| Alcohol etílico | -114 | 1.04×10^{5} | 78 | 8.54×10^{5} |
| Agua | 0.00 | 3.33×10^{5} | 100.00 | 2.26×10^{6} |
| Azufre | 119 | 3.81×10^{4} | 444.60 | 3.26×10^{5} |
| Plomo | 327.3 | 2.45×10^{4} | 1 750 | 8.70×10^{5} |
| Aluminio | 660 | 3.97×10^{5} | 2 450 | 1.14×10^{7} |
| Plata | 960.80 | 8.82×10^{4} | 2 193 | 2.33×10^{6} |
| Oro | 1 063.00 | 6.44×10^{4} | 2 660 | $1.58 	imes 10^{6}$ |
| Cobre | 1 083 | 1.34×10^{5} | 1 187 | 5.06×10^{6} |

Calor latente versus calor sensible



Mar 21, 2019

H. Asorey - F3B 2019