Universidad Nacional de Río Negro Física III B - 2020

Unidad 01

Clase U01 C04 - 04

Fecha 19 Mar 2020

Cont Calores Sensibles y Latentes, 1ra parte

Cátedra Asorey

Web https://gitlab.com/asoreyh/unrn-f3b



Unidad 1: Calor



Módulo 1 - Unidad 1: Calor

• 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



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:

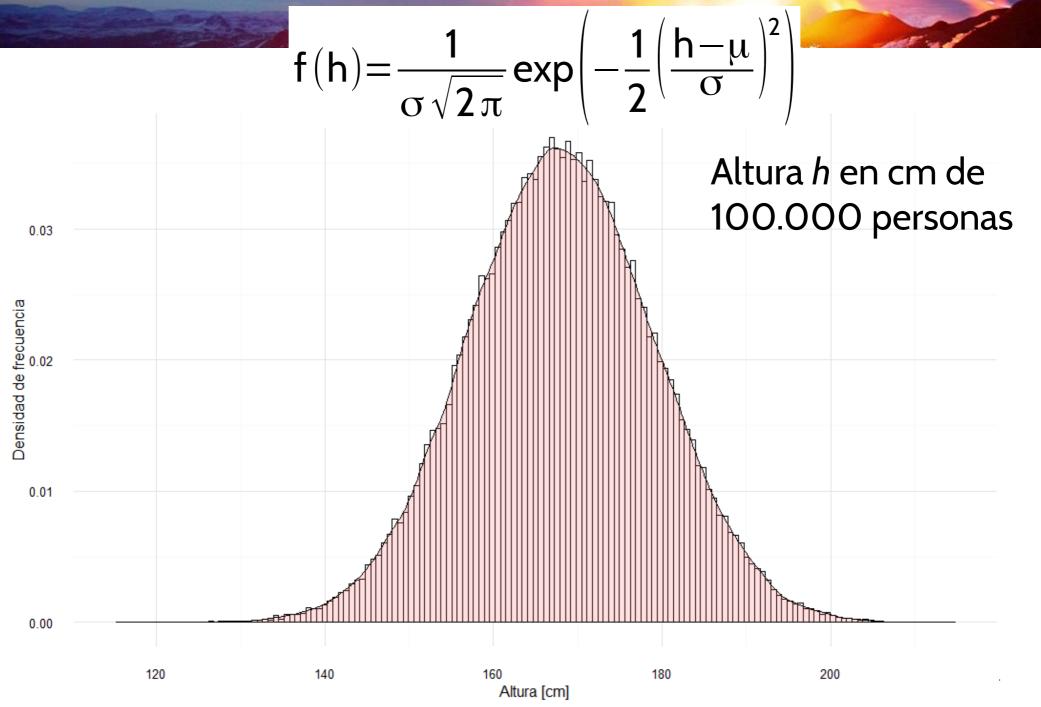
$$V = \frac{nRT}{P}$$

- $T = O^{\circ}C \rightarrow T = 273,15 \text{ K}$
- $P = 1atm \rightarrow P = 101325 Pa$ (ó P=1013,25 hPa ó P=101,325 kPa)
- \rightarrow V_{molar}=0,022309m³=22,398 L (volumen molar normal)
- Otras, por ej., T=273,15 K; P = 10^5 Pa \rightarrow V_{molar} = 22,7 L ó, T=293.15K; P = 1atm \rightarrow V_{molar} = 24,06 L, etc

Mejorando el cálculo

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

Distribución normal o Gaussiana



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

$$|\vec{\mathbf{v}}| = \sqrt{\mathbf{v}_{x}^{2} + \mathbf{v}_{y}^{2} + \mathbf{v}_{z}^{2}}$$

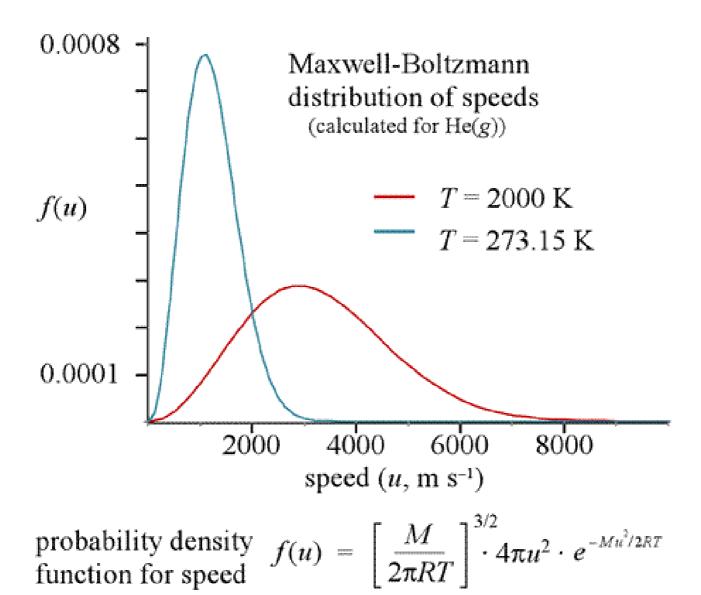
 ¿Cuál es la distribución de probabilidad de cada componente v_i de las moléculas que componen un gas?

Ley de los grandes números → v_i tiene distribución Normal

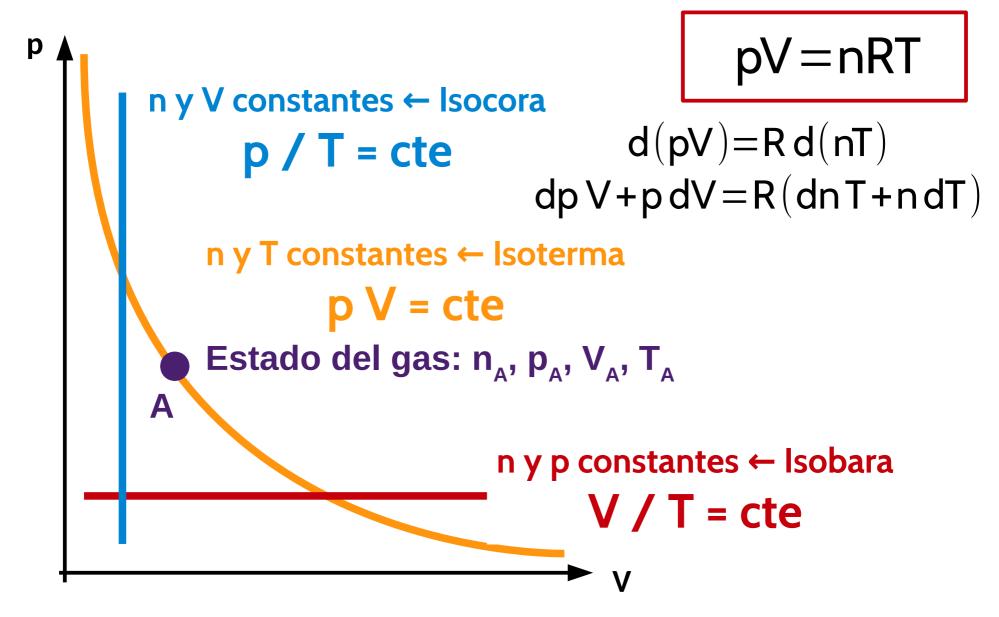
 La Distribución de Maxwel-Boltzmann representa la distribución |v| si sus componentes son normales

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

Funciones de distribución



El diagrama PV

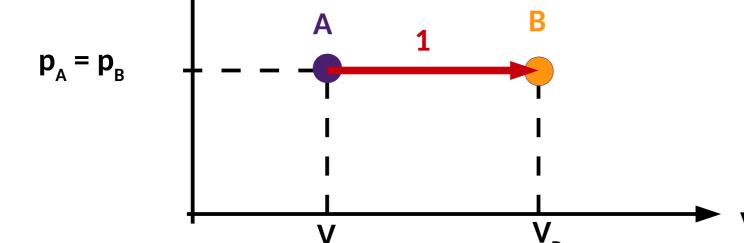


Transformaciones

P

Una transformación representa al cambio de estado del gas

La transformación 1 modifica las condiciones del gas del estado "A" (n_A,p_A,V_A,T_A) al estado "B" (n_B,p_B,V_B,T_B)



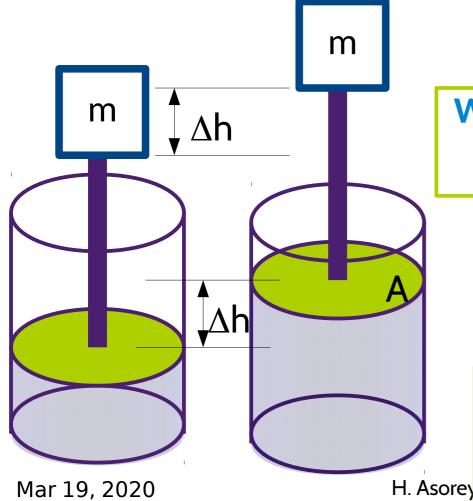
Mar 19, 2020

¿Qué sucede cuando un gas se expande?

- Si n y P son constantes, V aumenta $\rightarrow V_f V_i = \Delta V$
- Sea un pistón de área A y Volúmen V \

$$W=F\Delta h$$

 $W=pA\Delta h$



W es el trabajo realizado por el gas Tiene el signo de ΔV

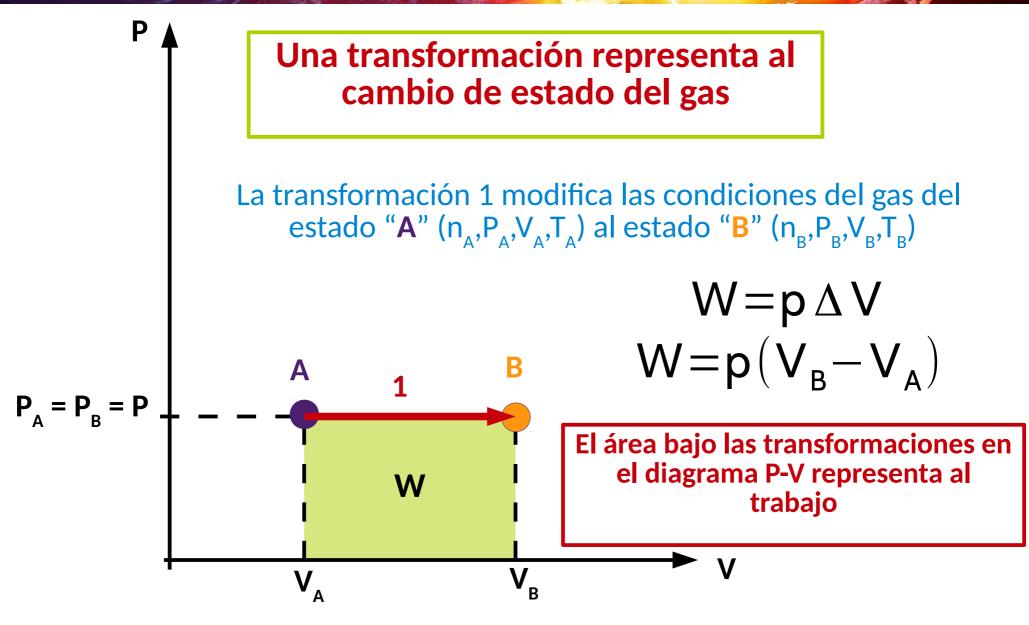
$$W = p \Delta V$$

Si $\Delta V = 0 \rightarrow W=0$

Al expandirse, el gas realiza un trabajo sobre el medio

→ W=p △V = mg△h

Transformaciones



Mar 19, 2020

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 19, 2020

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:

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

Calor específico de un gas ideal

- Al calentar un gas, ¿cuántos tipos de transformaciones son posibles?
- A V=cte, caliento n moles de un gas ideal... ¿y T?
- ¿Qué pasa con la energía total? $Q = \Delta U$
- Q se transforma en ... ¿?

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

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

El calor específico a V=cte de un gas ideal, C_v, es proporcional a R

Mar 19. 2020

¿Qué pasa si caliento el gas a P=cte?

A P=cte, caliento n moles de un gas ideal... ¿y V?

• Si
$$\Delta V$$
 no es $O \rightarrow Trabajo \rightarrow W = p \Delta V$
iuso la ec. de estado! $W = p \left(\frac{nR\Delta T}{p}\right)$
 $\Rightarrow W = nR\Delta T$

Además hay un cambio de la energía interna:

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR \Delta T$$

• Ahora, ¿de donde proviene el trabajo y ∆U?

$$Q = \Delta U + W$$

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

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

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

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

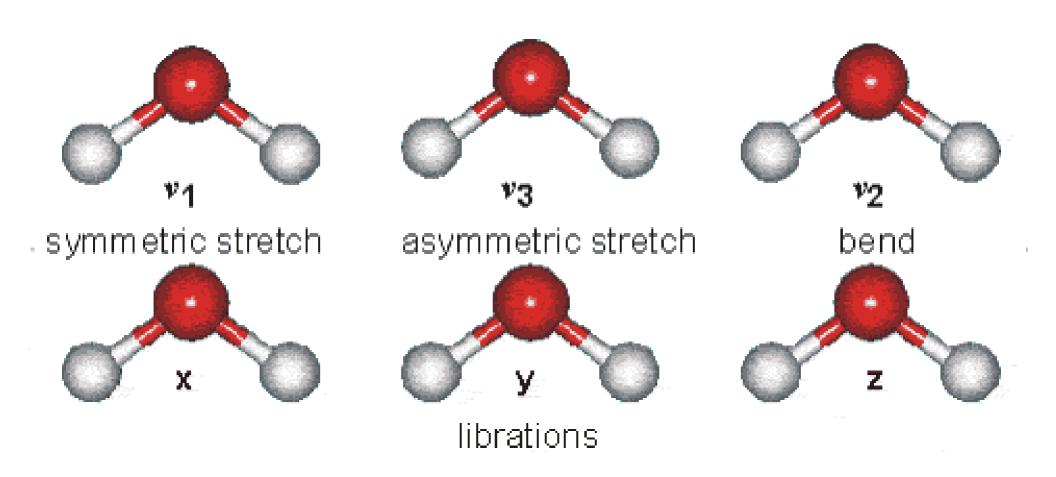
Atomicidad y grados de libertad

- 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

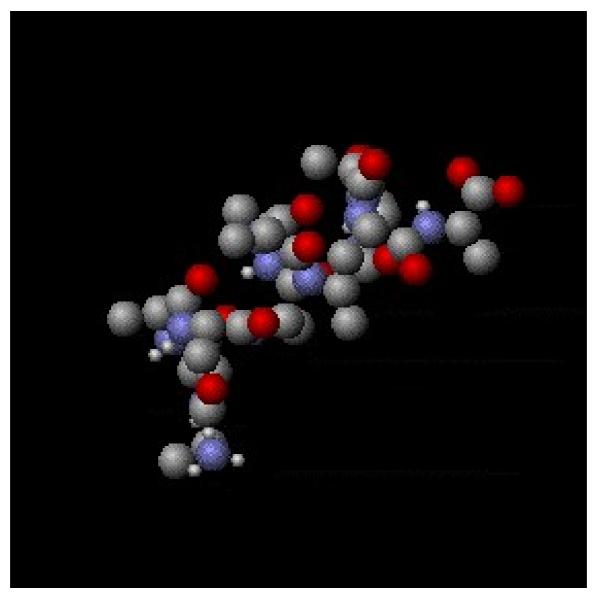
Molécula biatómica en un caso más realista (puede cambiar la distancia)



En un gas triatómico realista....



Y una molécula compleja



H. Asorey - F3B 2020

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:

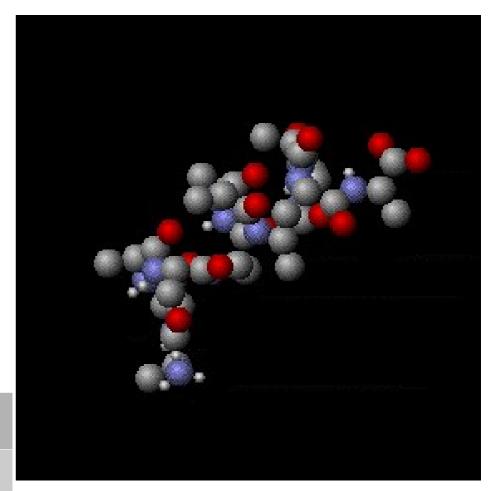
$$C_{V} = \frac{z}{2}R$$

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

Índice adiabático:

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

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

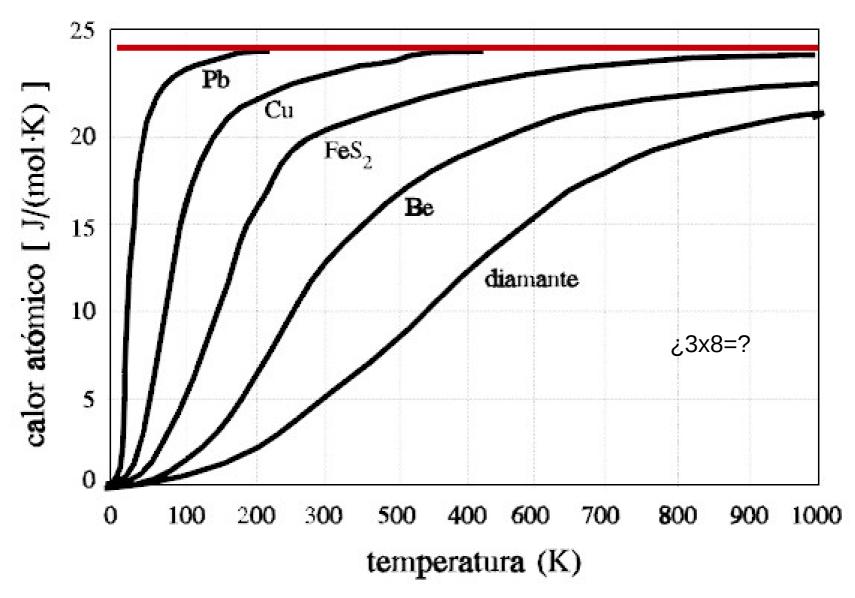
Sustancia	Fase	C_p	C_{v}
Gas monoatómico (Ideal)	gas	(5/2)R = 20.8	(3/2)R = 12.5
Helio	gas	20,8	12,5
Argón	gas	20,8	12,5
Neón	gas	20,7862	12,47
Gas diatómico (Ideal)	gas	(7/2)R = 29.1	(5/2)R = 20.8
Hidrógeno	gas	28,82	20.4
Nitrógeno	gas	29,12	20,8
Oxígeno	gas	29,4	21.1
Aire (condiciones ambiente)	gas	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 19, 2020

H. Asorey - F3B 2020

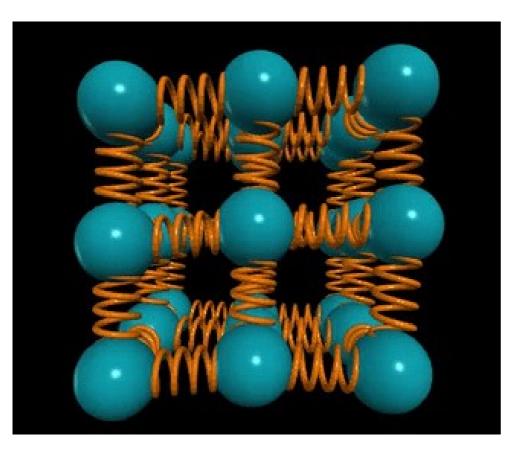
29/44

¿Y el calor específico en los sólidos?



Ley de Dulong-Petite

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



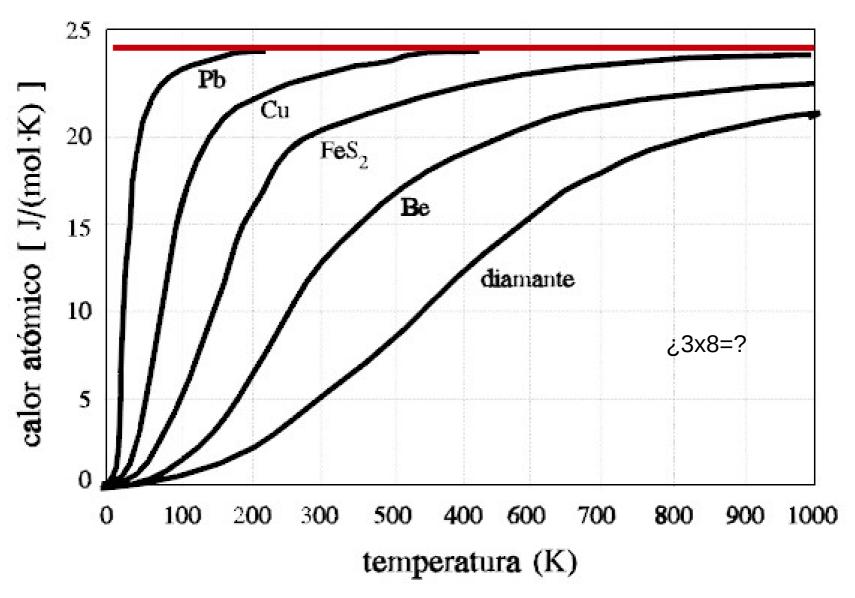
- ¿Grados de libertad?
 - v_x , v_y , v_z , x, y, $z \leftarrow 6$
- Equipartición: ½ kT
- Energía interna:

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

Calor específico:

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

¿Y el calor específico en los sólidos?



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

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

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

34/44

¿Cómo se explica ese resultado?

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

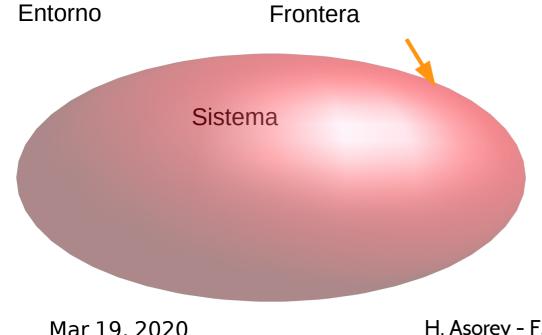
Cobre: 39250.3 J

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 19, 2020 H. Asorey - F3B 2020 36/44

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	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





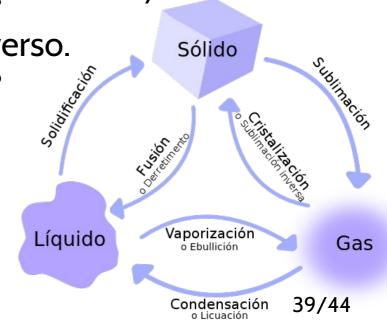
Cambios de fase



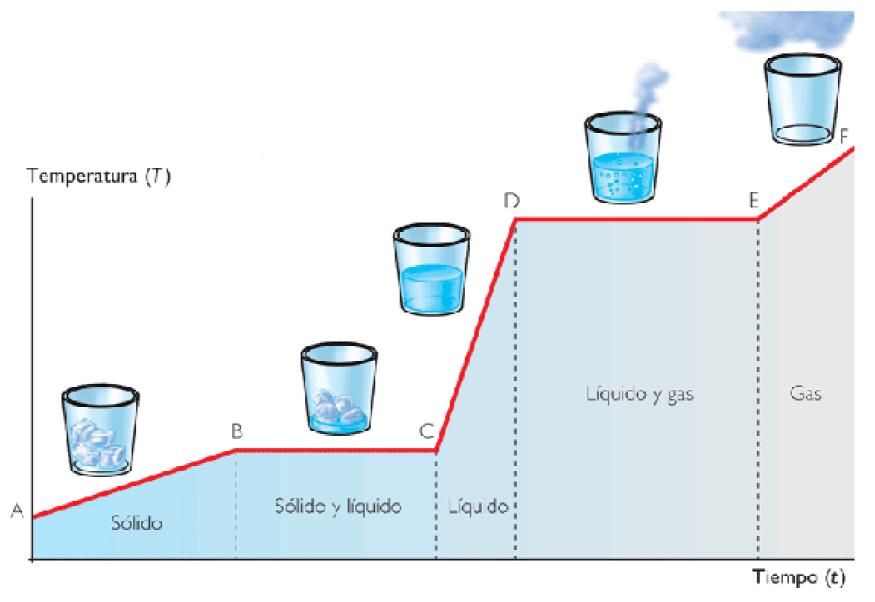
- El cambio de fase de un sistema termodinámico implica que algunas de las características de esa fase cambian. Requiere un intercambio de energía
 - Fusión: sólido (baja energía cinética) a líquido (alta energía cinética)

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:

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

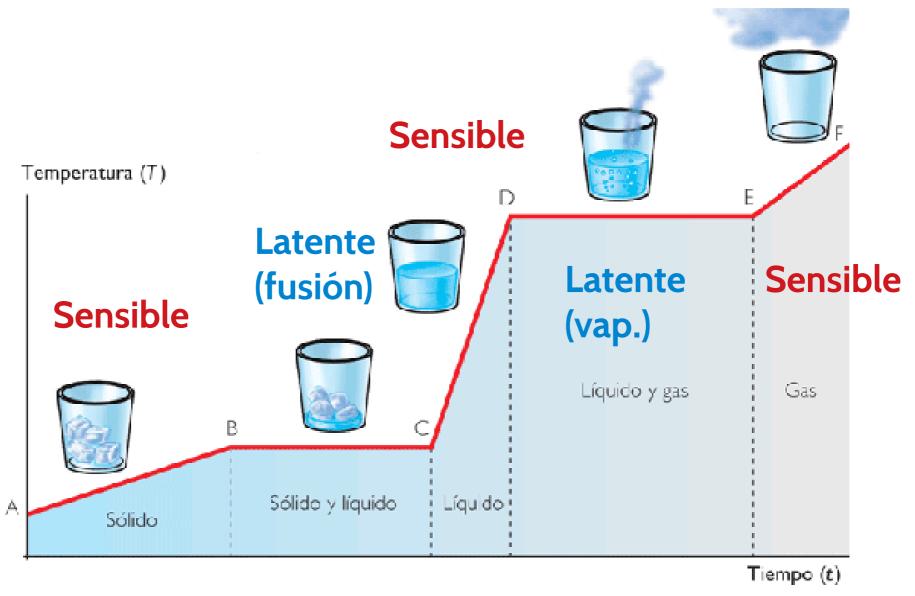
- Agua: valores anormalmente altos (¡puentes H!). ¡Usos!
 - Fusión (a 273K): 334 kJ/kg, vaporización (a 373K): 2257 kJ/kg
 - Transpiración, Refrigeración, ¿rocío?...

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	$1.04 imes 10^{5}$	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	1.58×10^{6}
Cobre	1 083	1.34×10^5	1 187	$5.06 imes 10^6$

Calor latente versus calor sensible



Mar 19, 2020