

Universidad Nacional de Río Negro

Física III B – 2021

- **Unidad** 01
- **Clase** U01 C04 - 04/30
- **Fecha** 25 Mar 2021
- **Cont** Energía Interna
- **Cátedra** Asorey
- **Web** <https://gitlab.com/asoreyh/unrn-f3b>



Unidad 1: Calor

Unidad 1

El Calor

Hace 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)

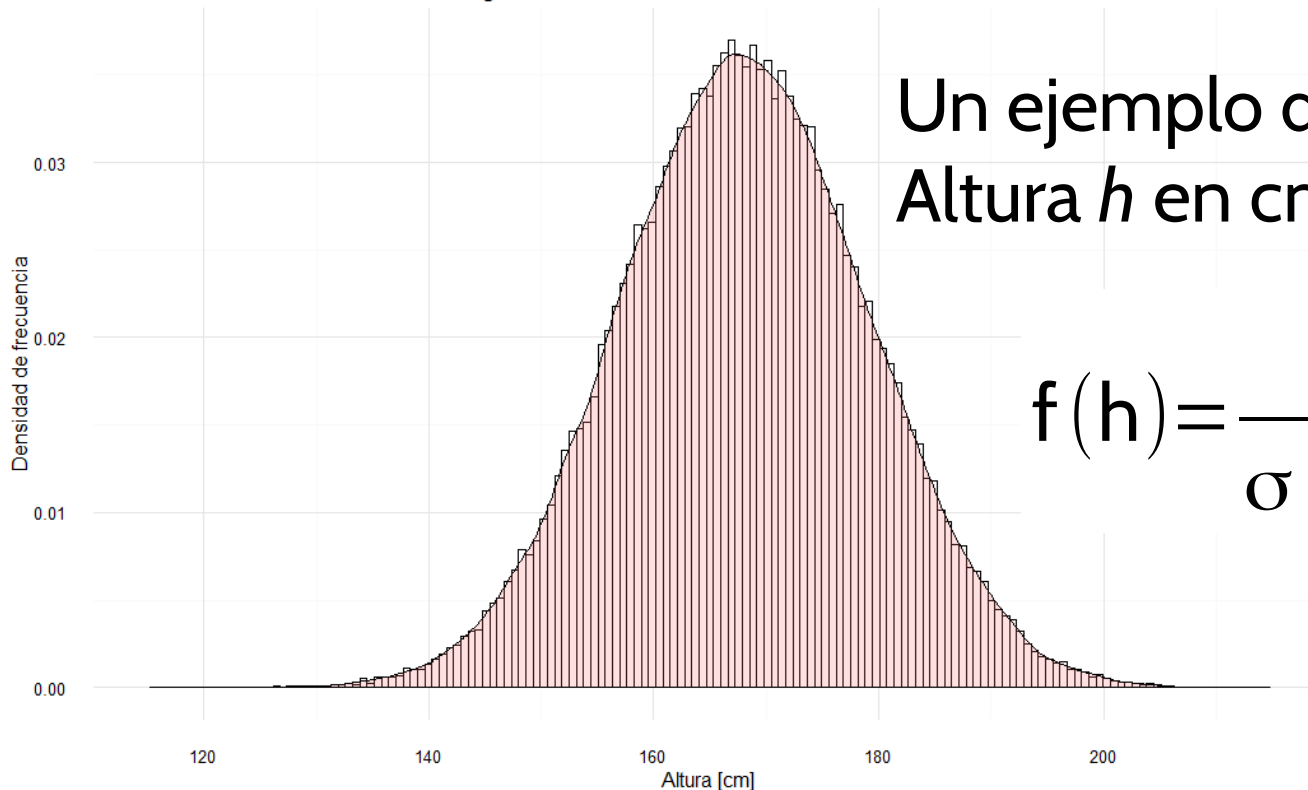
- Parámetros “estandarizados” para trabajar con un gas...
 - Hay muchas convenciones → no son estándares...
 - ¿qué presión? ¿qué temperatura? ¿en qué unidades?
- Nuestra convención:
$$V = \frac{nRT}{P}$$
 - $T = 0^{\circ}\text{C} \rightarrow T = 273,15 \text{ K}$
 - $P = 1\text{atm} \rightarrow P = 101325 \text{ Pa}$ (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

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



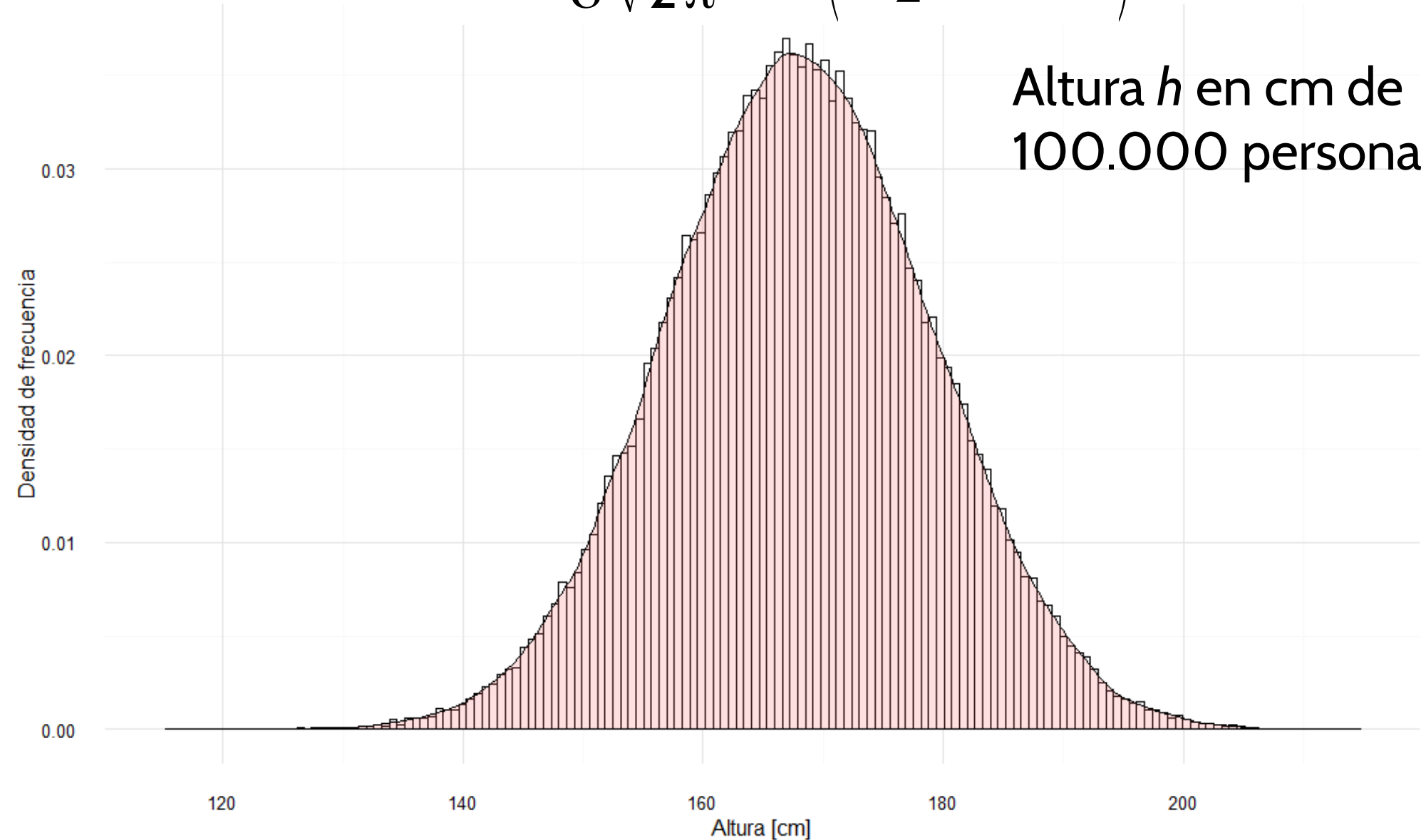
Un ejemplo de distribución normal
Altura h en cm de 100.000 personas

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

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

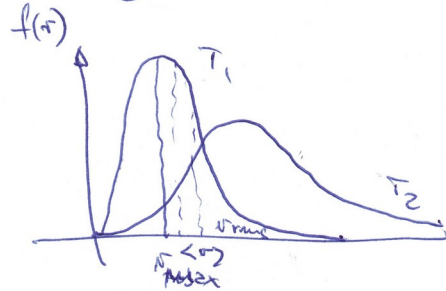
Si v_i tiene una distribución normal, $|v|$ tiene una distribución de Maxwell-Boltzmann

Equação de Maxwell Boltzmann.

Em um gás de N moléculas, quantas moléculas, em velocidade v temos? \rightarrow o. \dot{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

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

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

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

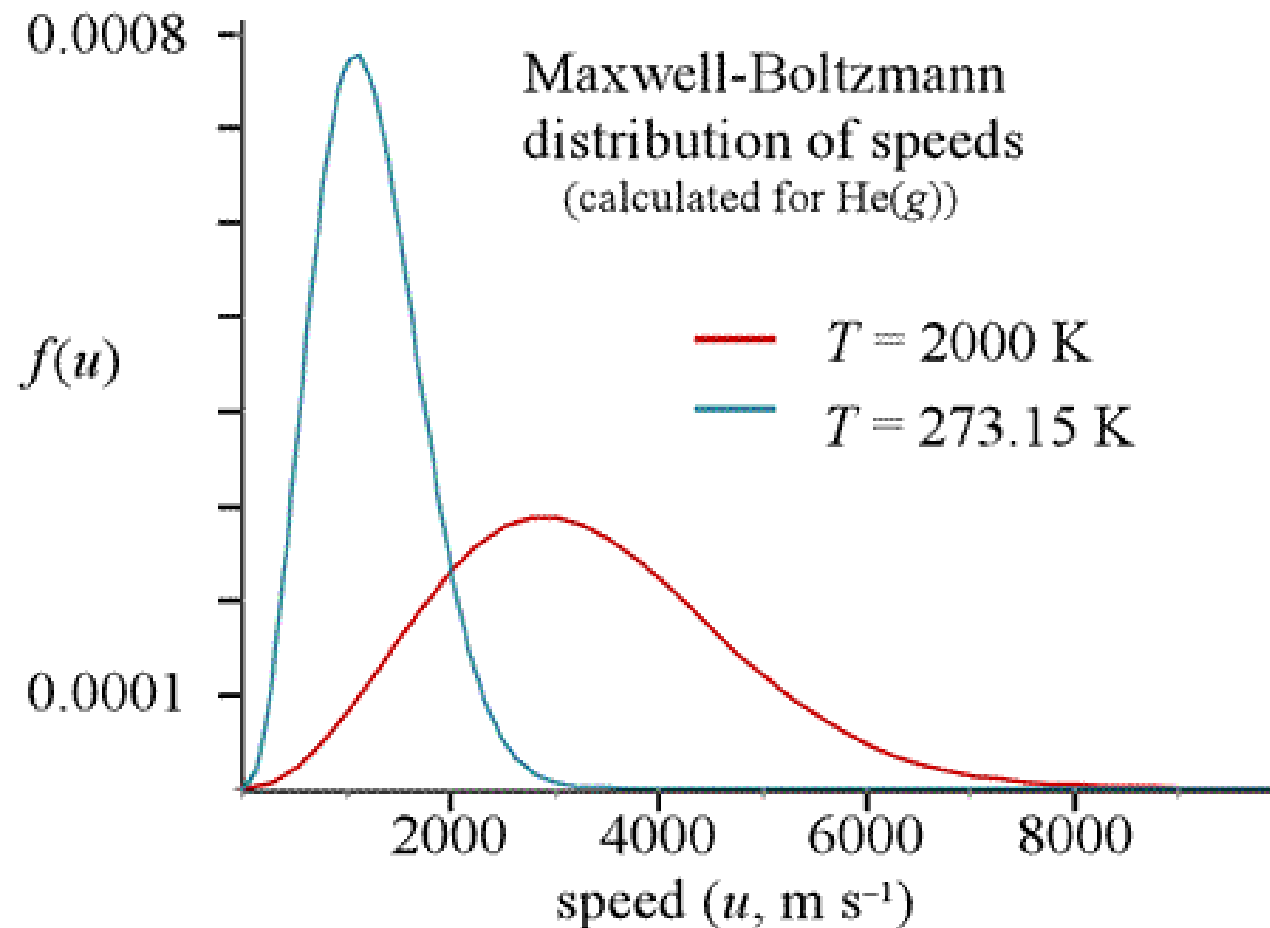
Prob. de estar en estado
factor Boltzmann

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

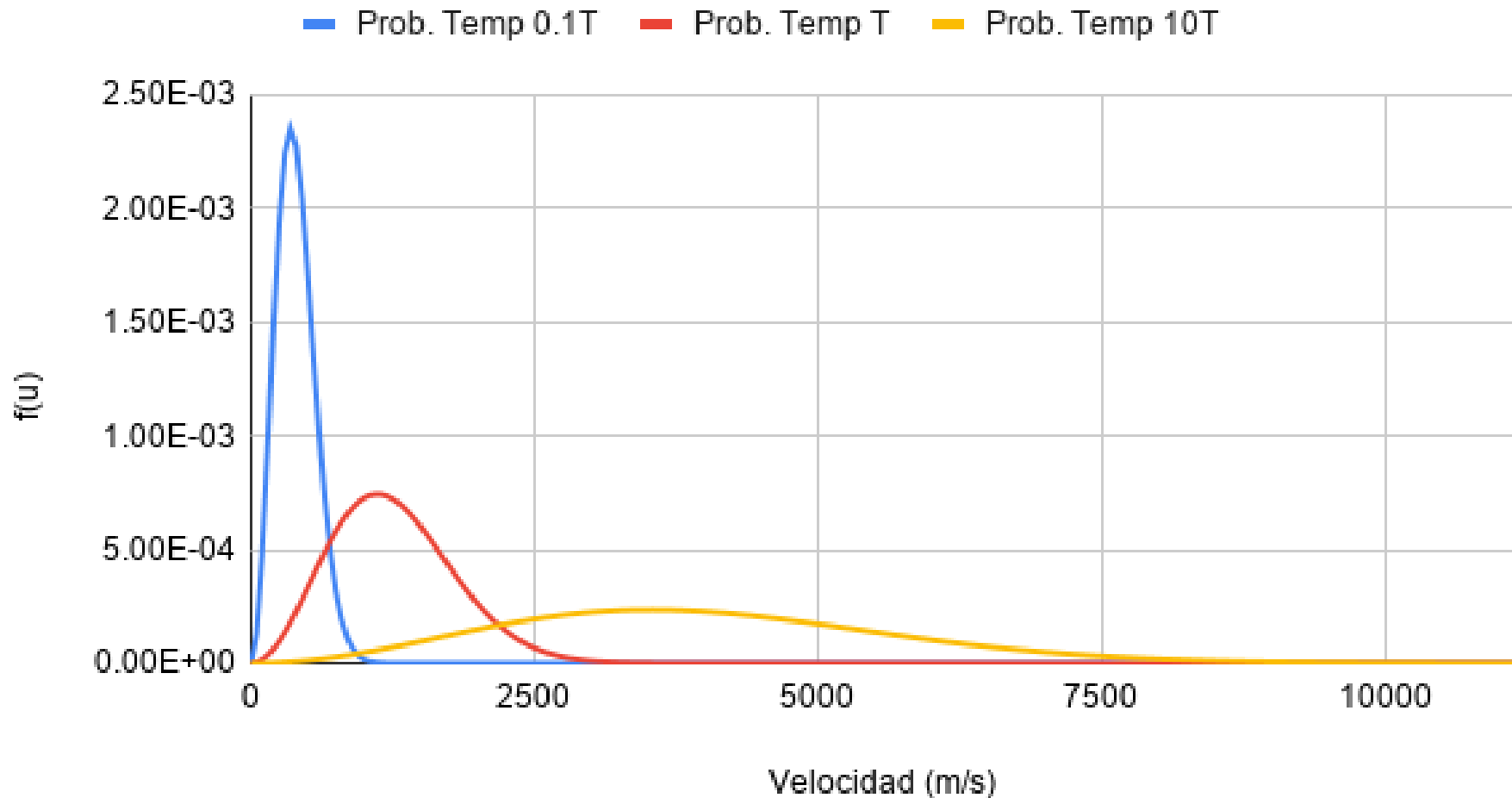


probability density function for speed

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

Distribución de Boltzmann (google sheet)

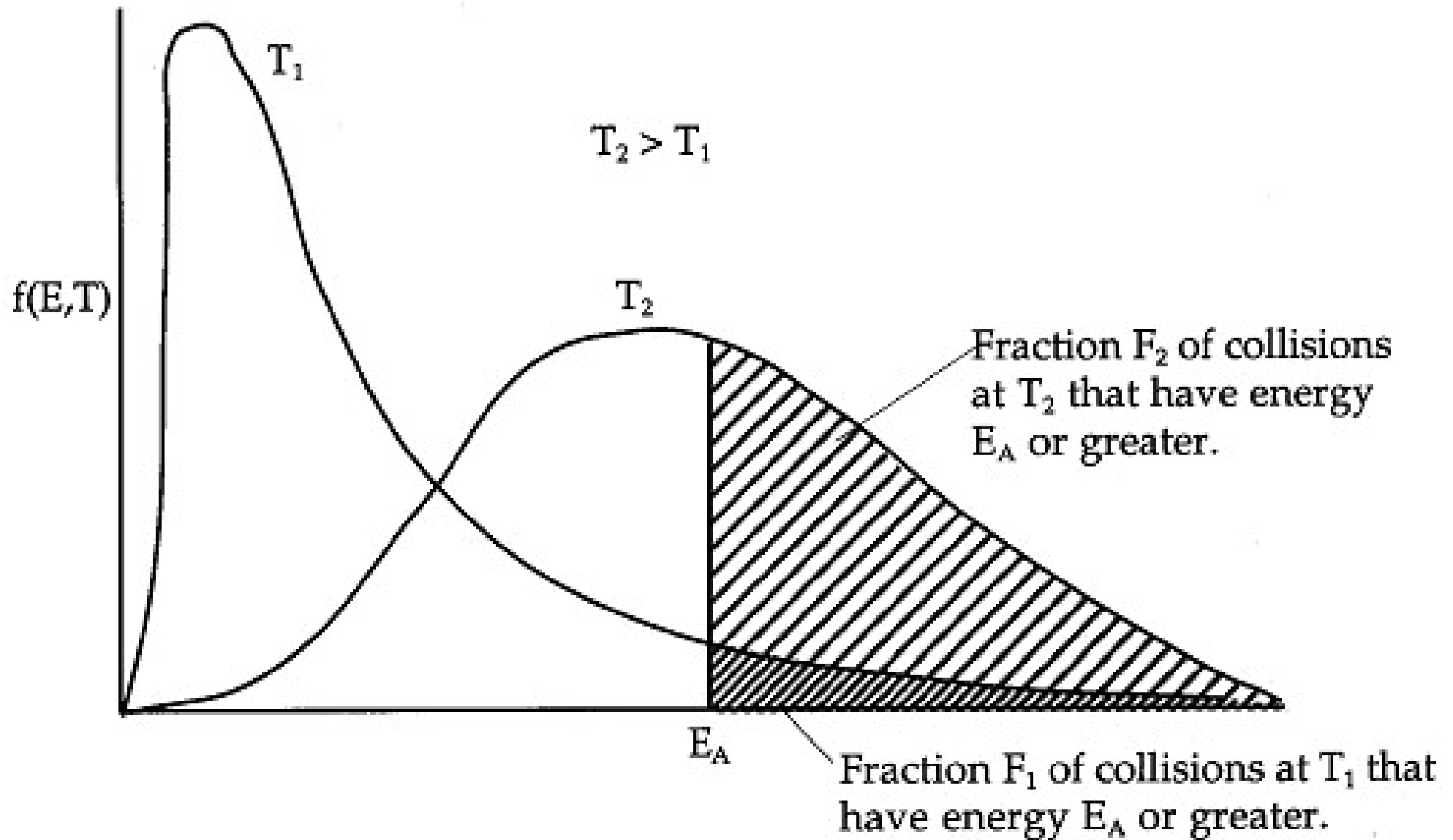
Distribución de Maxwell-Boltzmann



Distribución de Maxwell-Boltzmann para 1 mol He a $T=300\text{K}$

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

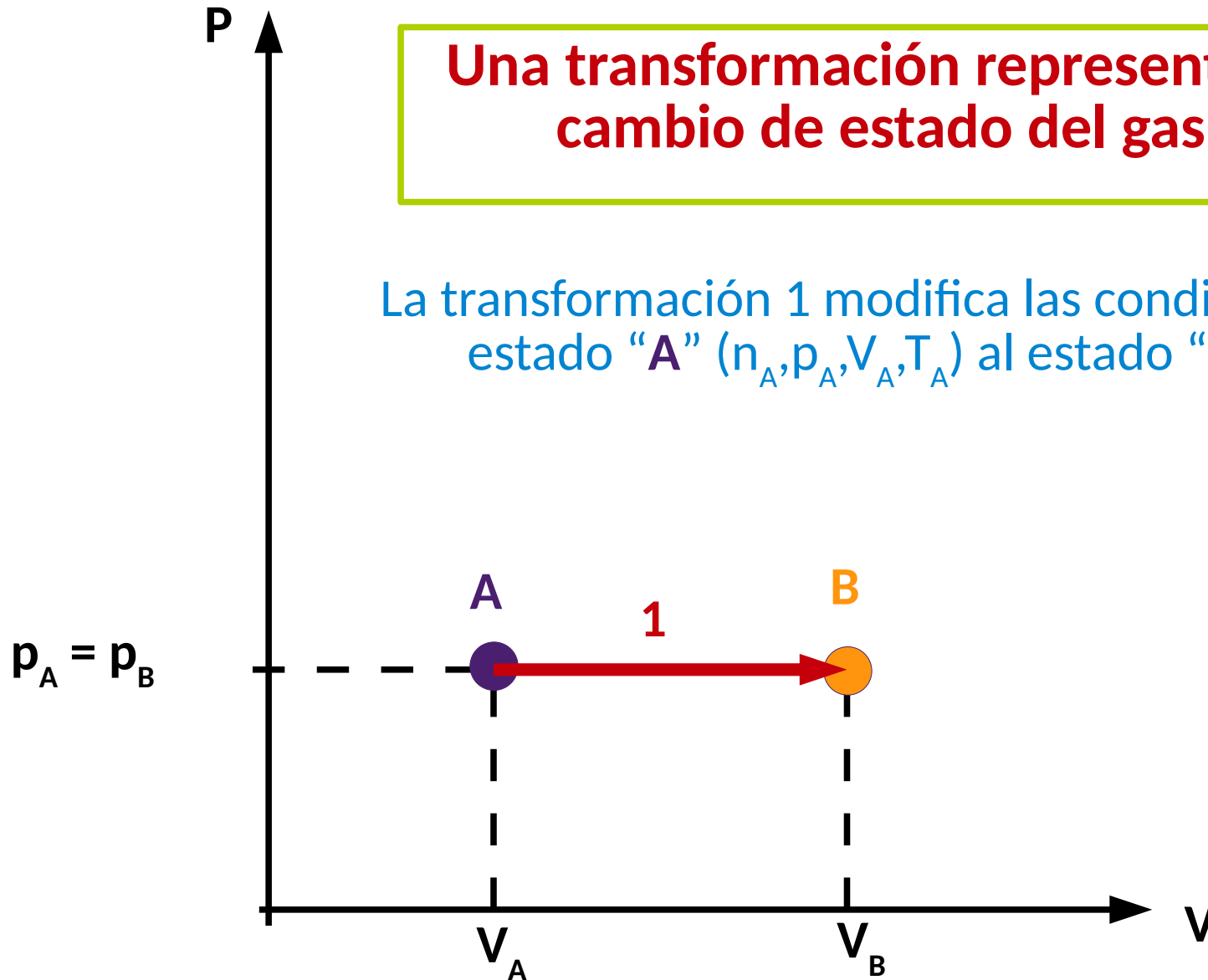
El problema de Richter



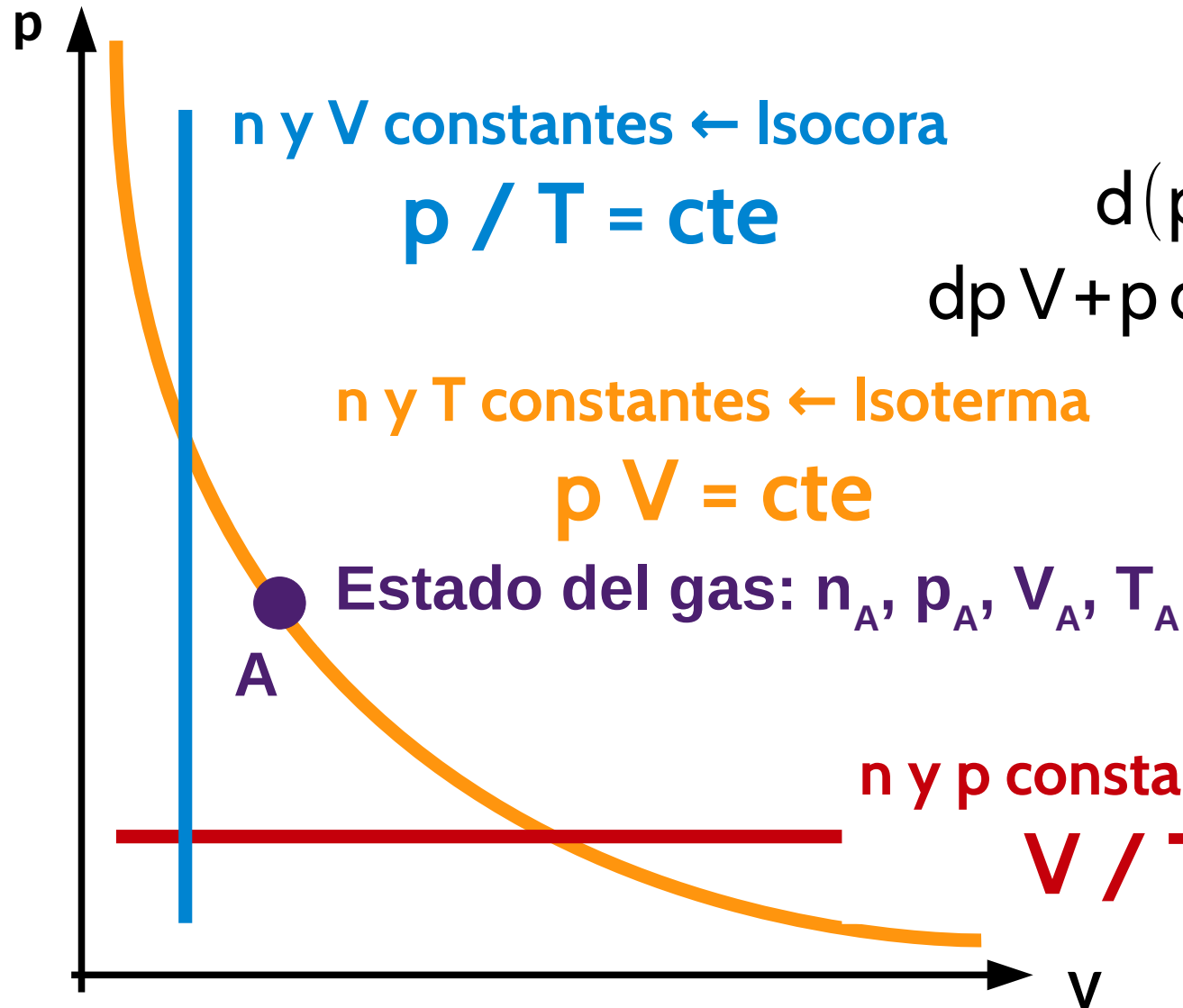
Transformaciones

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)



El diagrama PV



$$pV = nRT$$

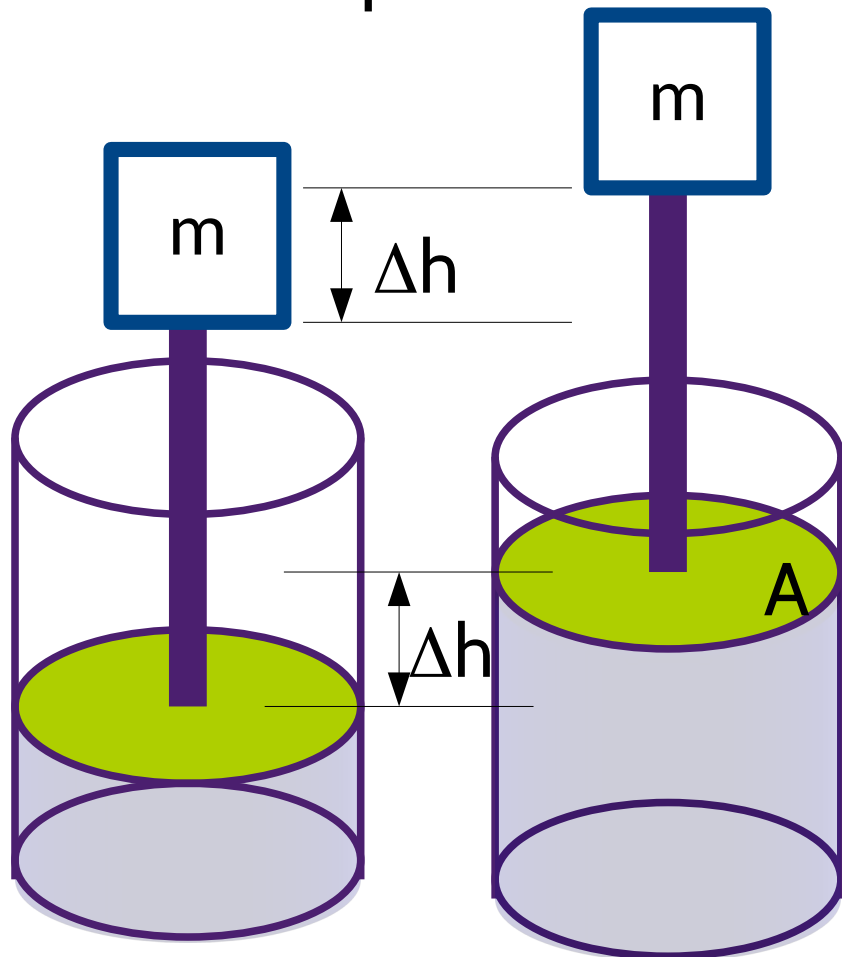
$$d(pV) = R d(nT)$$

$$dp V + p dV = R (dn T + n dT)$$

¿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 $W = F \Delta h$
 $W = p A \Delta h$



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

$$W = p \Delta V$$

$$\text{Si } \Delta V = 0 \rightarrow W = 0$$

Al expandirse, el gas realiza un trabajo sobre el medio
 $\rightarrow W = p \Delta V = mg \Delta h$

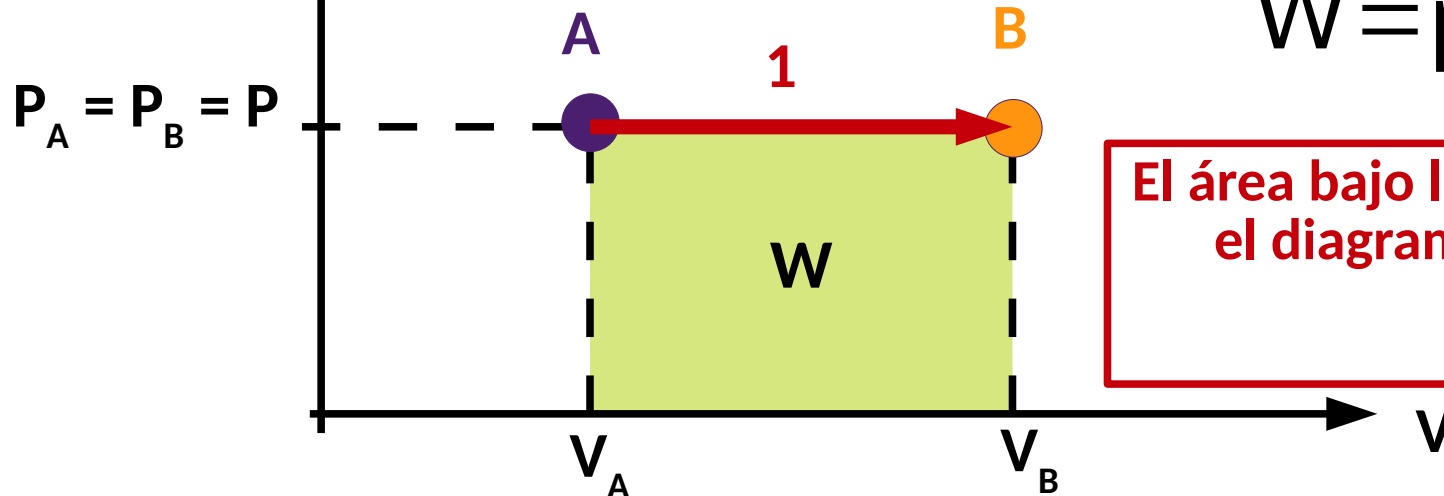
Transformaciones

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)

$$W = p \Delta V$$

$$W = p(V_B - V_A)$$



El área bajo las transformaciones en el diagrama P-V representa al trabajo

Energía interna

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

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

$$U = N \left(\frac{3}{2} k T \right) = \frac{3}{2} \frac{N}{N_A} N_A k T \rightarrow U = \frac{3}{2} n R T$$

- Variaciones a $n = \text{cte}$,

$$dU = \frac{3}{2} R d(nT) = \frac{3}{2} R (dn T + n dT)$$

$$dU = \frac{3}{2} n R dT \rightarrow \Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

**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 $V=\text{cte}$, 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 $V=\text{cte}$ de un gas ideal, C_V , es proporcional a R

¿Qué pasa si caliento el gas a $P=\text{cte}$?

- A $P=\text{cte}$, caliento n moles de un gas ideal... ¿y V ?

- Si ΔV no es 0 \rightarrow Trabajo \rightarrow


¡uso la ec. de estado! \rightarrow

$$W = p \Delta V$$
$$W = p \left(\frac{n R \Delta T}{p} \right)$$
$$\rightarrow W = n R \Delta T$$

- Además hay un cambio de la energía interna:

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

- **Ahora, ¿de donde proviene el trabajo y ΔU ?**



Entonces... C_p es...

$$Q = \Delta U + W$$

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

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

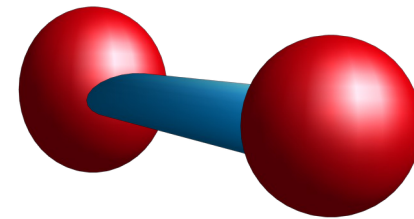
$$C_p = \frac{3}{2} R + R \rightarrow C_p = C_v + R$$

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



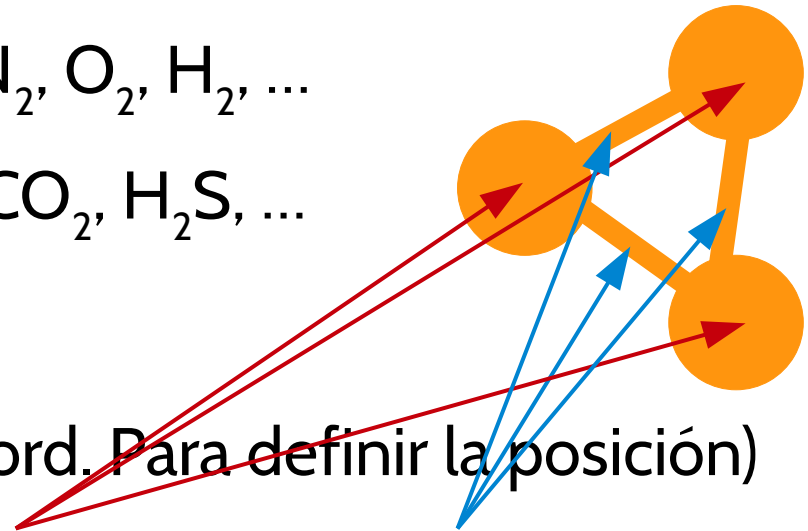
En 3D hay 3 grados de libertad para una partícula libre



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

Atomicidad y grados de libertad

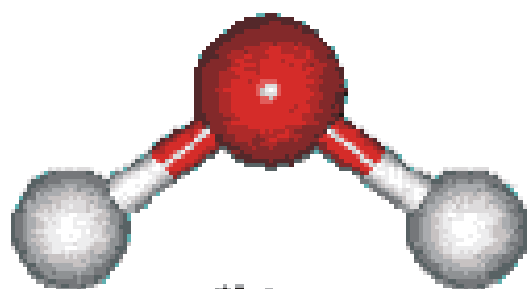
- Número de átomos que forman una molécula:
 - Monoatómico \rightarrow atomicidad = 1 : He, Ar, Xe, Ne, ...
 - Biatómico \rightarrow atomicidad = 2 : N_2 , O_2 , H_2 , ...
 - Triatómico \rightarrow atomicidad = 3 : CO_2 , H_2S , ...
- Grados de libertad:
 - Partícula libre: 3 (necesito 3 coord. Para definir la posición)
 - En general: $a = 3 \times n^\circ \text{ de partículas} - n^\circ \text{ de vínculos}$
 - Monoatómico: $a = 3$
 - Biatómico: $a = 3 \times 2 - 1 = 5$
 - Triatómico: $a = 3 \times 3 - 3 = 6$



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

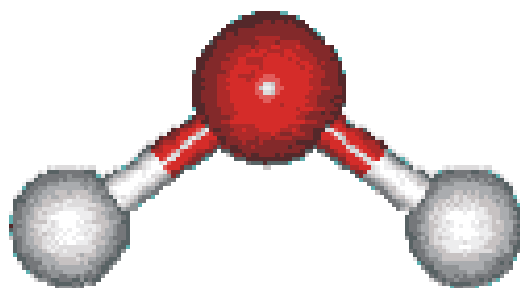


En un gas triatómico realista....



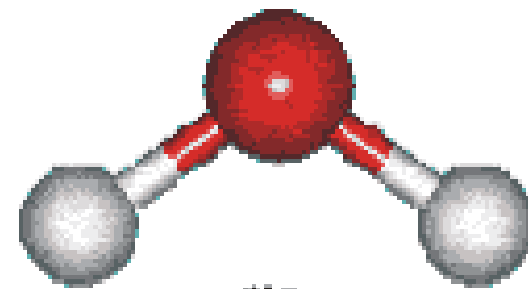
ν_1

symmetric stretch



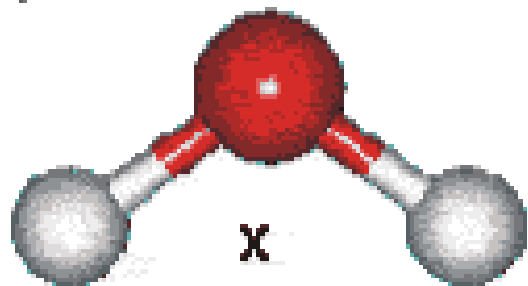
ν_3

asymmetric stretch

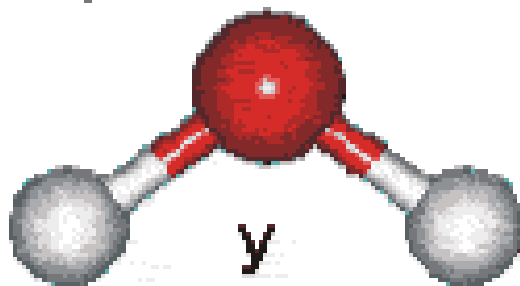


ν_2

bend

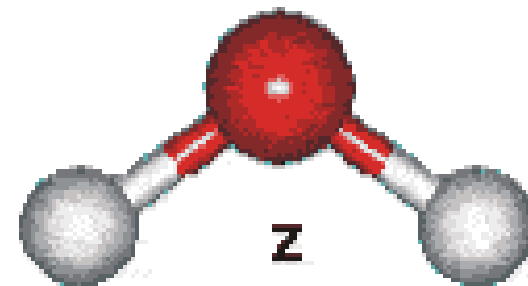


χ



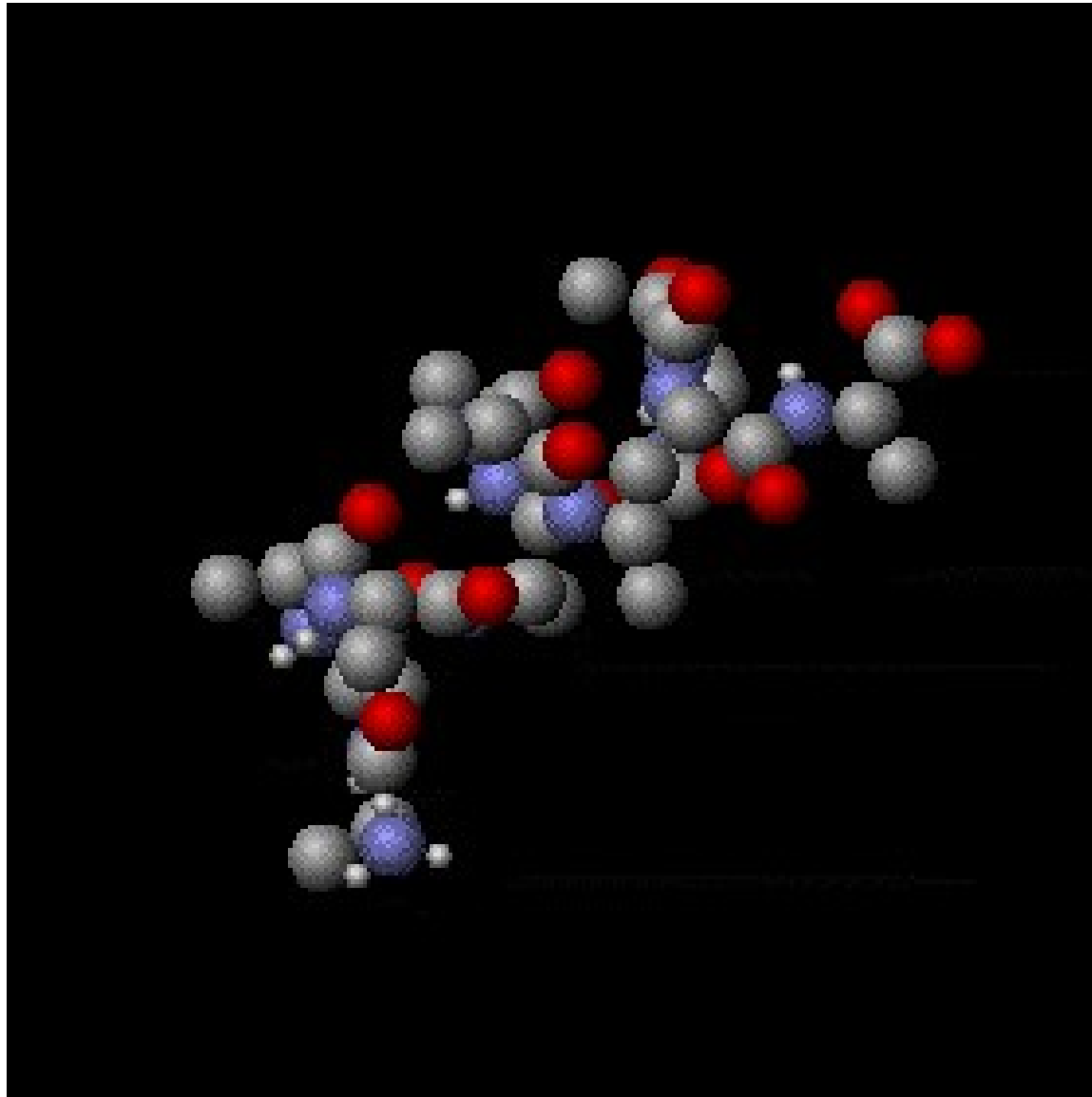
χ

librations



χ

Y una molécula compleja



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 $\frac{1}{2} kT$ (ó $\frac{1}{2} RT$ por mol) por cada grado de libertad del sistema

- Grados de libertad en un gas ideal:

- Gas monoatómico: $z=3$

- Gas biatómico: $z=5$

- Gas Triatómico: $z=6$

En general: $C_V = \frac{z}{2}$ y $C_P = C_V + R$

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

- Calor específico a Volumen constante:

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

- Calor específico a Presión constante:

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

- Razón de calor específico

$$\gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_P}{C_V} = \frac{z+2}{z} \quad \gamma_{\text{mono}} = \frac{5}{3} \quad \gamma_{\text{bi}} = \frac{7}{5} \quad \gamma_{\text{tri}} = \frac{4}{3}$$

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 $V = \text{cte}$,

$$Q = C_v n \Delta T$$

- En una transformación a presión constante:

$$C_p = C_v + R$$

- Calentar n moles a $P = \text{cte}$:

$$Q = C_p n \Delta T$$

Siempre $C_p > C_v$:

A $V = \text{cte} \rightarrow W = 0 \rightarrow$ Todo el calor Q se usa para calentar al gas

A $P = \text{cte} \rightarrow W \neq 0 \rightarrow$ Parte del calor Q se transforma en trabajo de expansión del gas \rightarrow Se necesita más calor para lograr el mismo ΔT respecto al caso $V = \text{cte}$

- Calor específico:

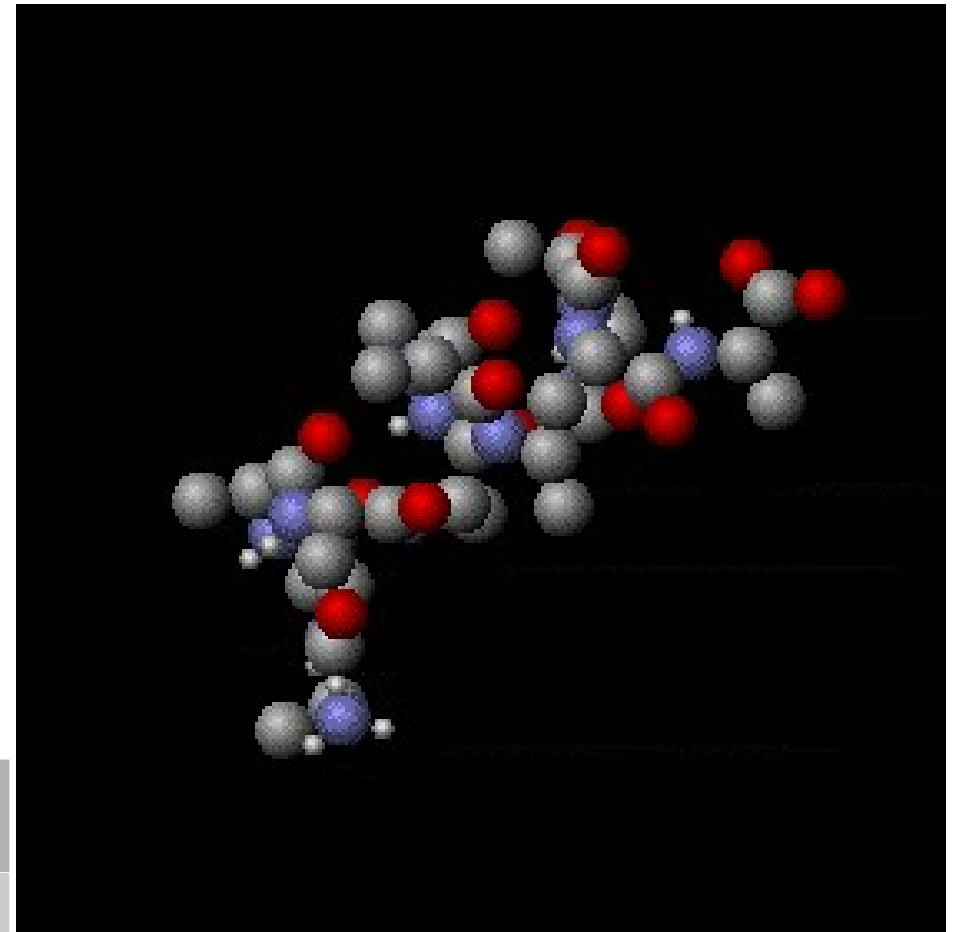
$$C_V = \frac{Z}{2} R$$

$$C_P = C_V + R$$

- 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 ΔT ?
 - Transformación a $V=\text{cte}$: $Q = C_v n \Delta T$
 - Transformación a $P=\text{cte}$: $Q = C_p n \Delta T$

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

$Q > 0 \rightarrow$ Calor entregado por el medio al sistema

$Q < 0 \rightarrow$ 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 triatómico (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	