

# Universidad Nacional de Río Negro

## Física III B – 2022

- **Unidad**      01 – El calor
- **Clase**        U01 C03 – 03/30
- **Cont**        Teoría Cinética II
- **Cátedra**    Asorey
- **Web**        <https://campusbimodal.unrn.edu.ar/course/view.php?id=24220>



# Unidad 1: Calor

Unidad 1

El Calor

*Hace calor*





# Unidad 01: El calor

## Del 08/Mar al 29/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





# 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.

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

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

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

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

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

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

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

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

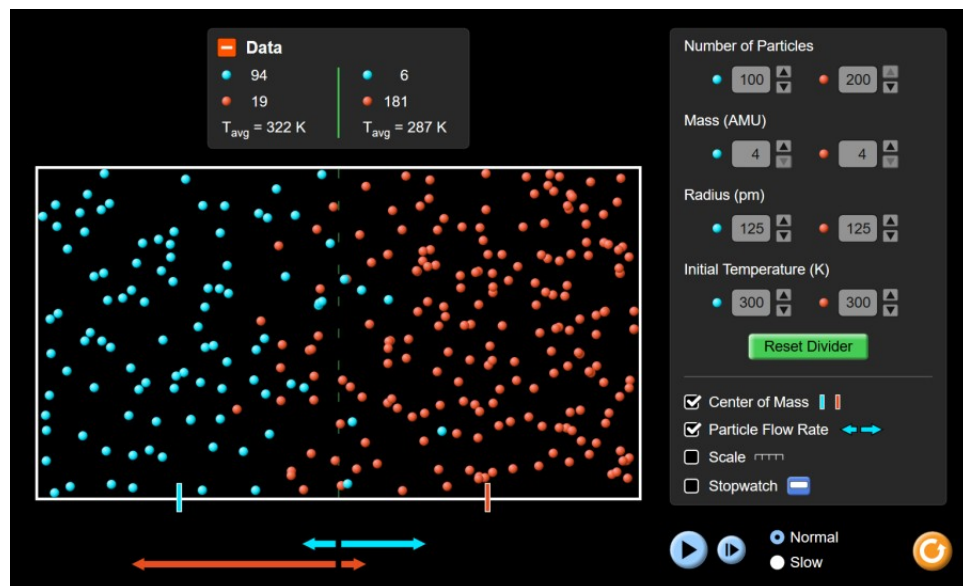
# Dos recursos para seguir

- Difusión según la teoría cinética de los gases

<https://phet.colorado.edu/es/simulations/diffusion>

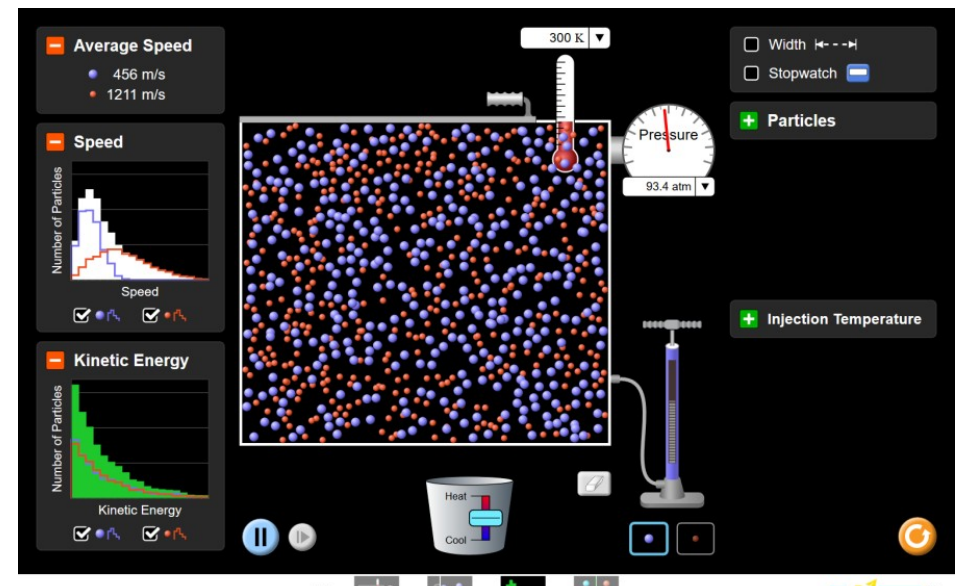
- Teoría cinética de los gases

<https://phet.colorado.edu/es/simulations/gas-properties>



Diffusion

PhET



Gas Properties

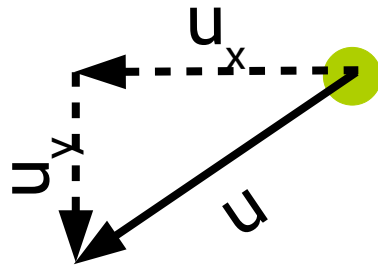
PhET

# 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

# Choques en las paredes del recipiente

Antes del choque

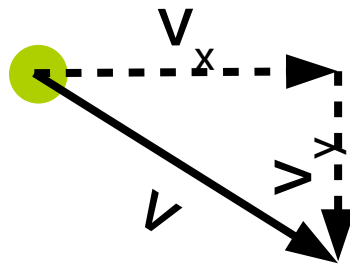


- El choque es elástico. Luego, en el choque con las paredes:

- 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  $x$ :

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

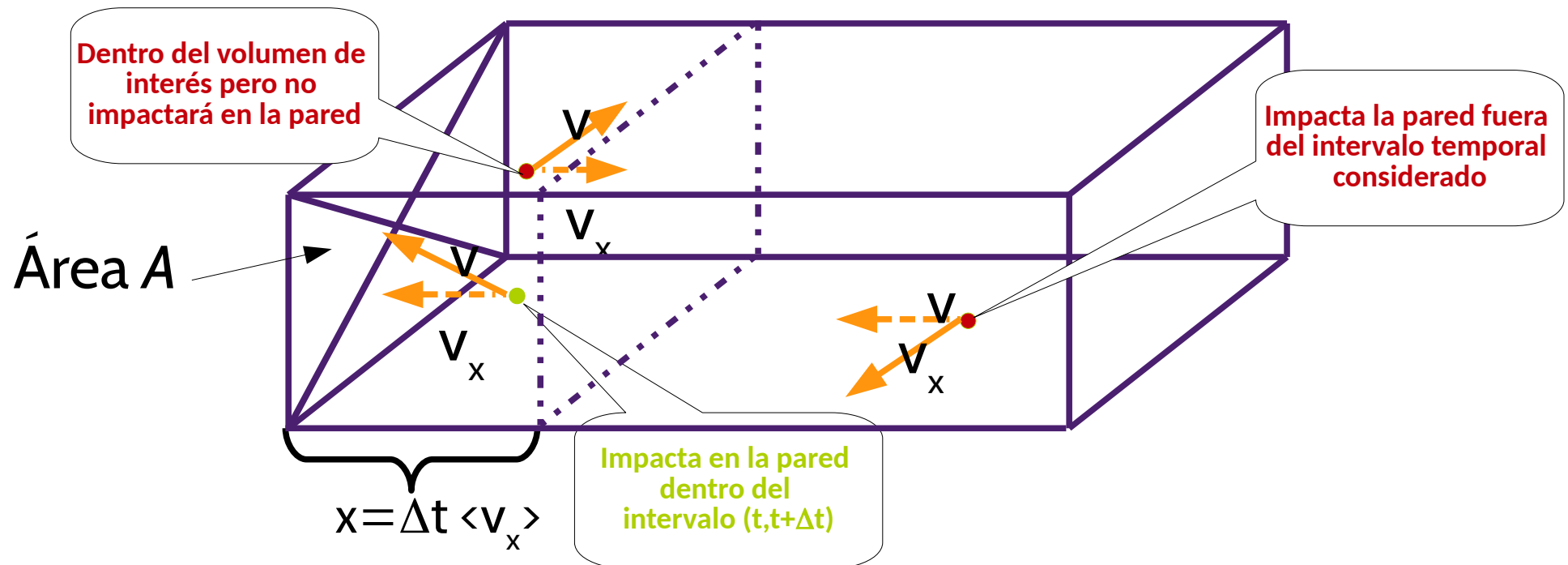
$$\Delta p = -2m v_x$$

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



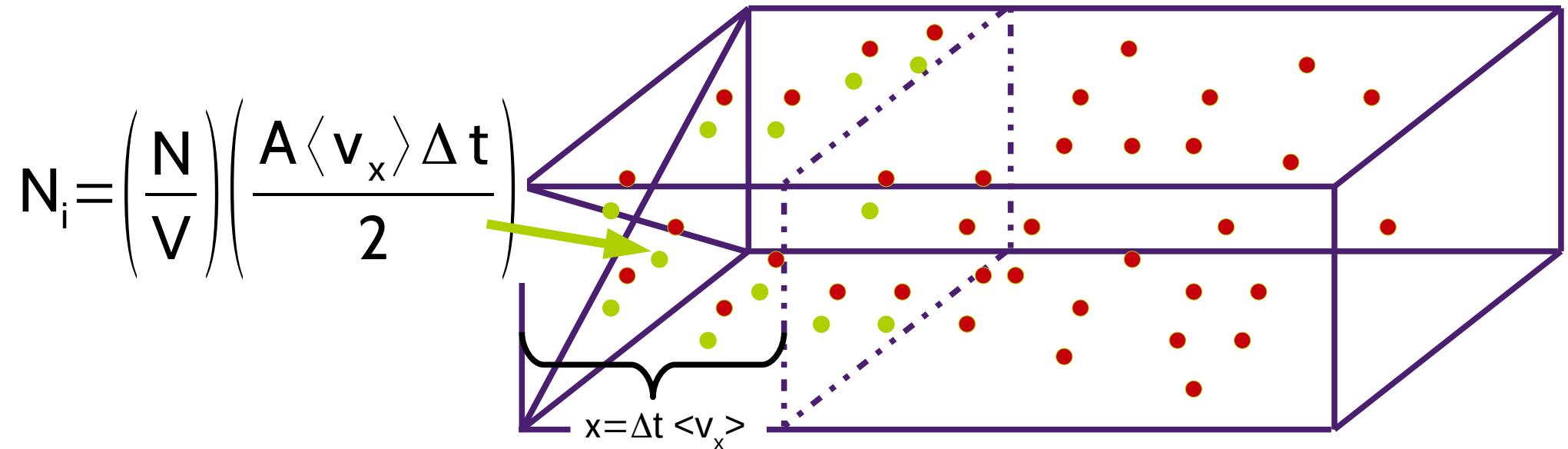
# ¿Cuántos choques se producen en la pared en un tiempo $\Delta t$ ?

- En el intervalo  $\Delta t$ , 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 $\Delta t$ ?



- Verdes son las de interés: golpearán A en el tiempo  $\Delta t$
- 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:  $N_i = \left(\frac{N}{V}\right) \left(\frac{V_i}{2}\right)$

- 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  $(N_A k_b)$ :

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

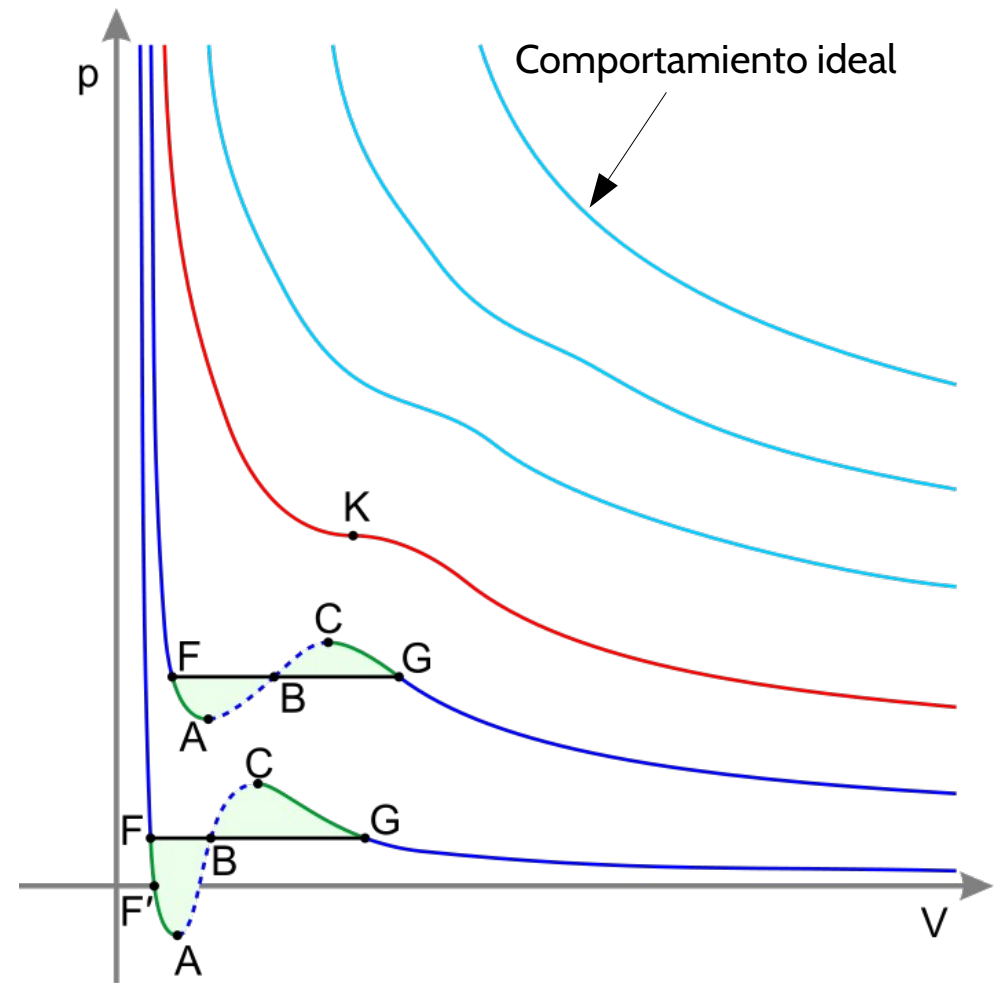
$$R \equiv N_A k_b = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- Resultando:

$$PV = nRT$$

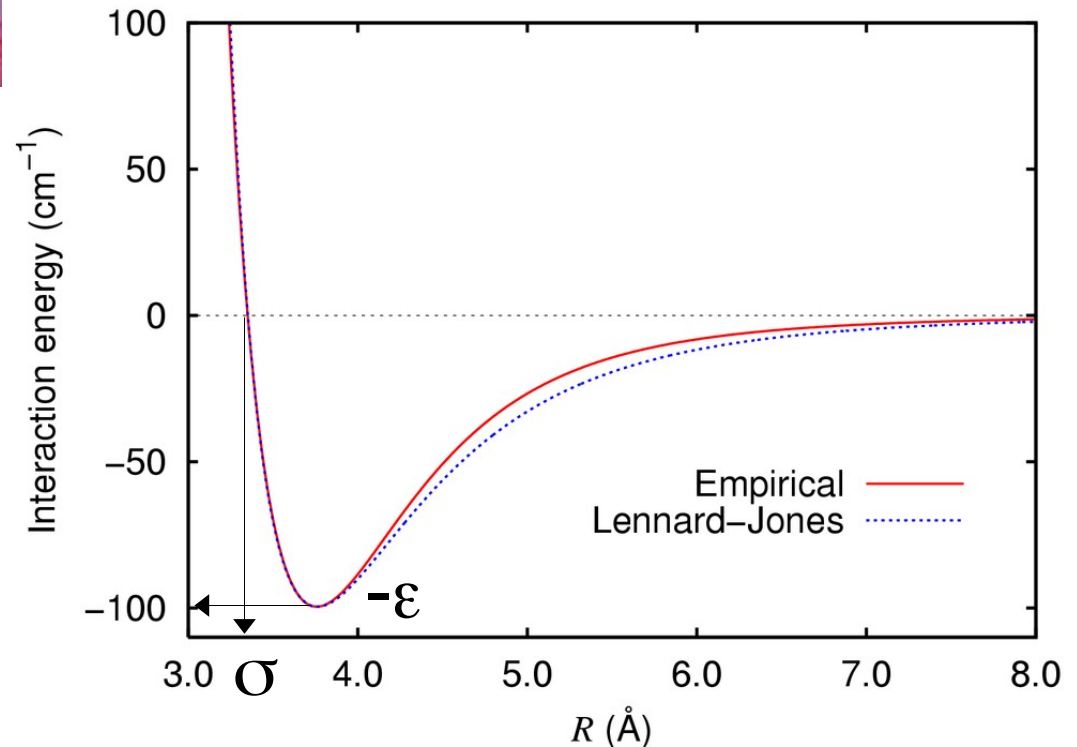
Ecuación de  
estado de un gas  
ideal

- Átomos y moléculas con interacción entre si (pero de corta distancia) → **Fuerzas de Van der Waals**
  - Monoatómicos: nobles, He, Ar,...
  - Diatómicos:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,...
  - Triatómicos:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}^*$
  - Complejos:  $\text{NH}_3$
- Mejor aproximación: **gases monoatómicos en condiciones de baja presión y temperatura (baja densidad)**



# Van de Waals

- **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

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



# 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,  $V$  ( $\text{m}^3$ )
- 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 ( $\sim 5.2$  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

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

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

$$\Rightarrow v_{RMS} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{0.004 \text{ kg mol}^{-1}}} = \sqrt{1870650 \text{ m}^2/\text{s}^2}$$

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

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

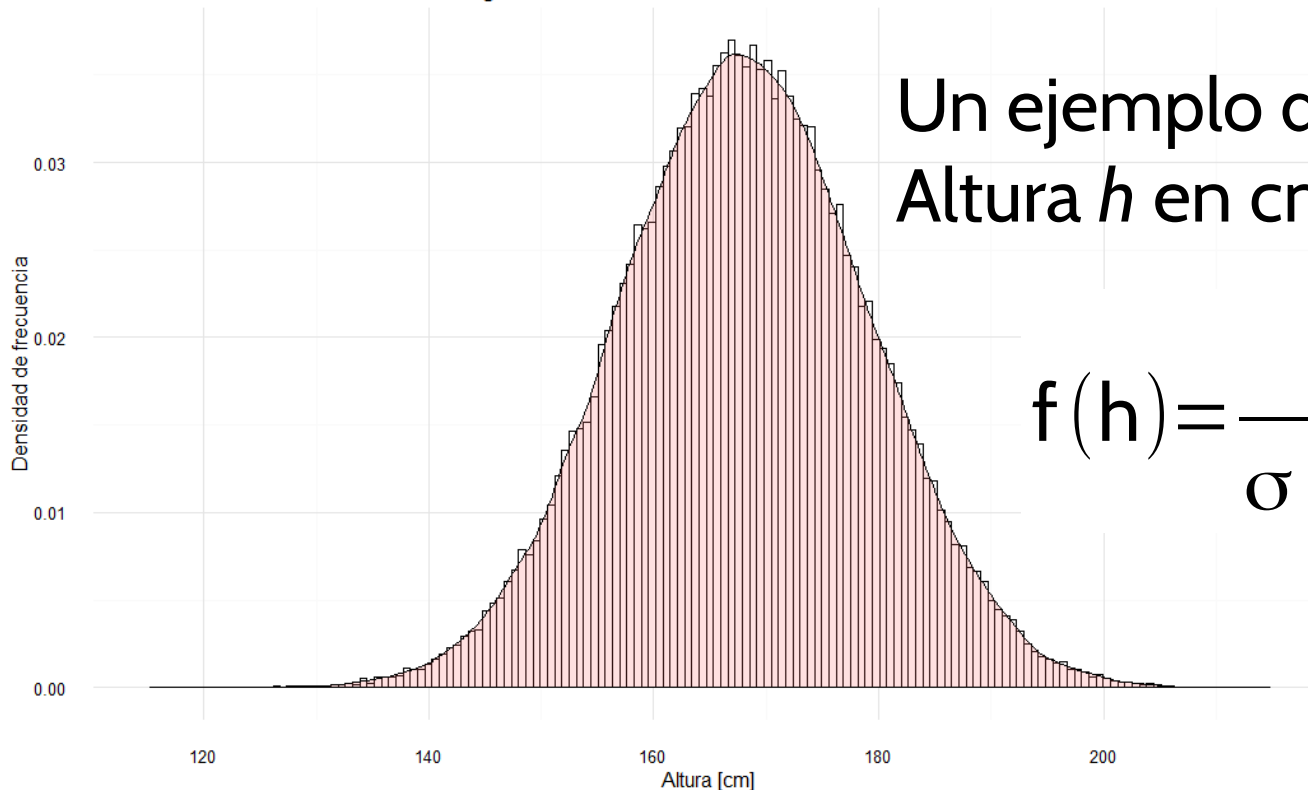
# Mejorando el cálculo

- 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

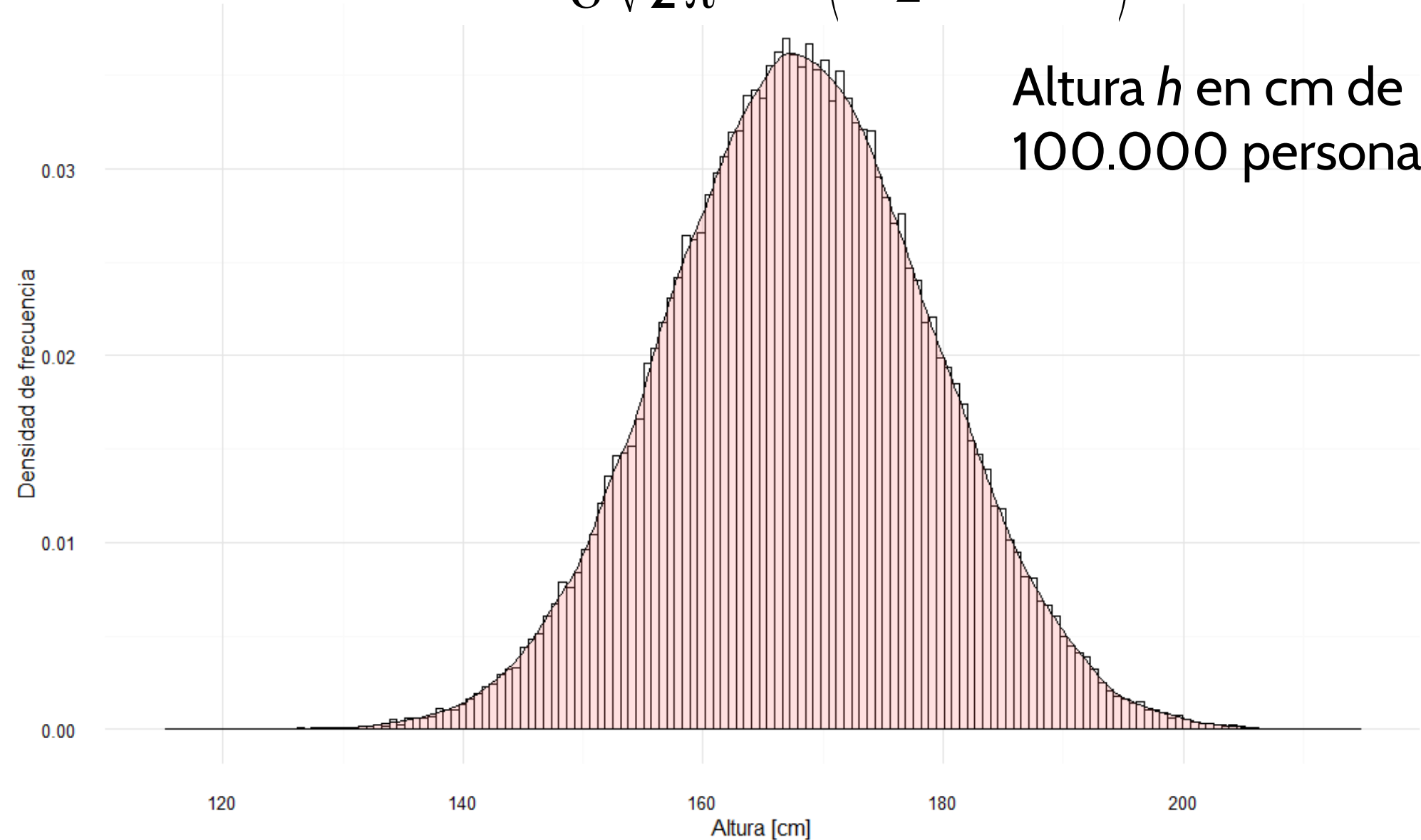
$$f(h) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{h - \mu}{\sigma}\right)^2\right)$$



# 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

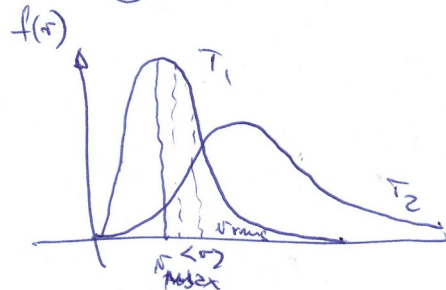
**Si  $v_i$  tiene una distribución normal,  $|v|$  tiene una distribución de Maxwell-Boltzmann**

Equação de Maxwell Boltzmann.

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

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

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



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

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

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

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

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

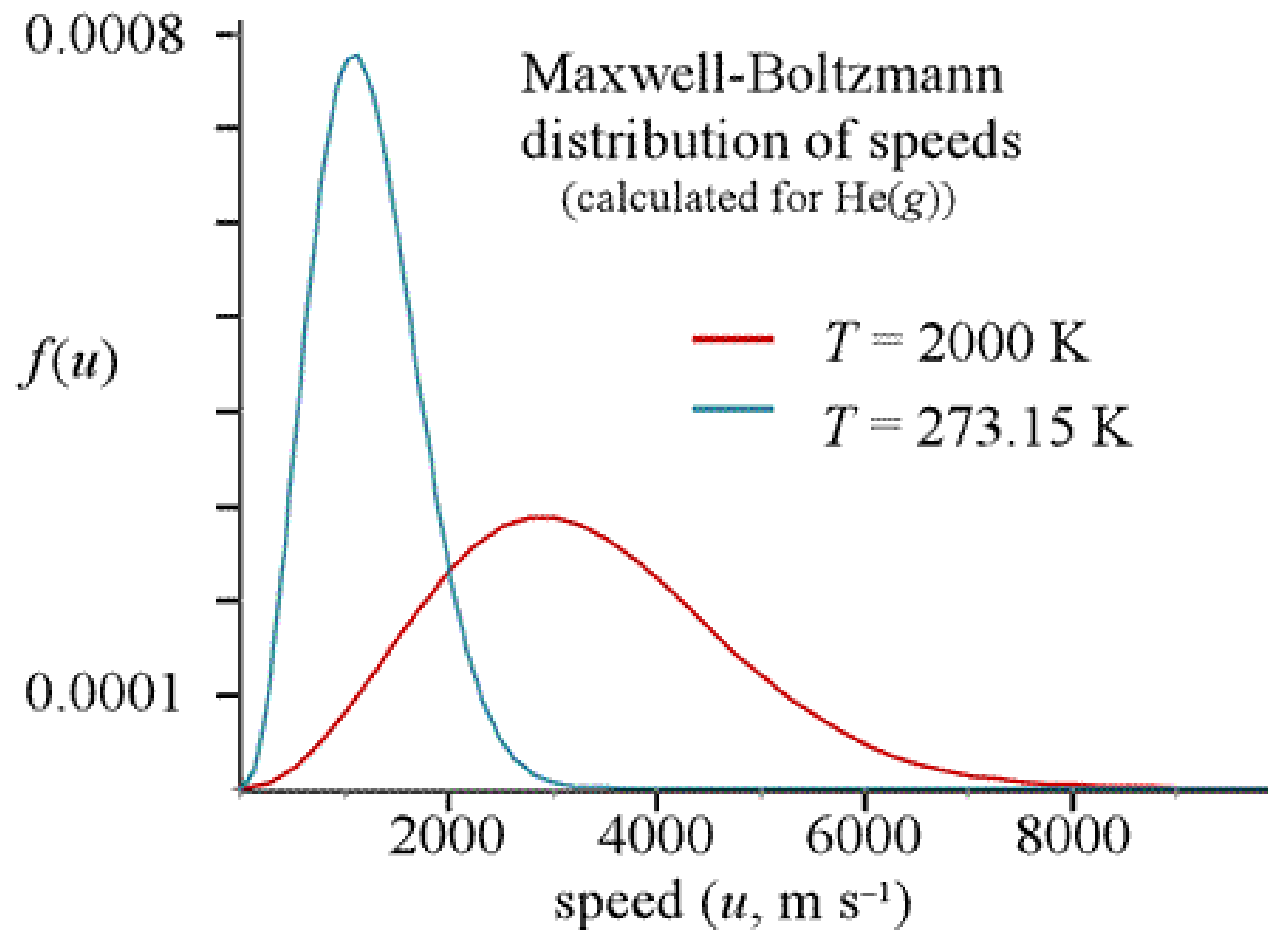
Prob. de estar ocupado  
factor Boltzmann

# 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



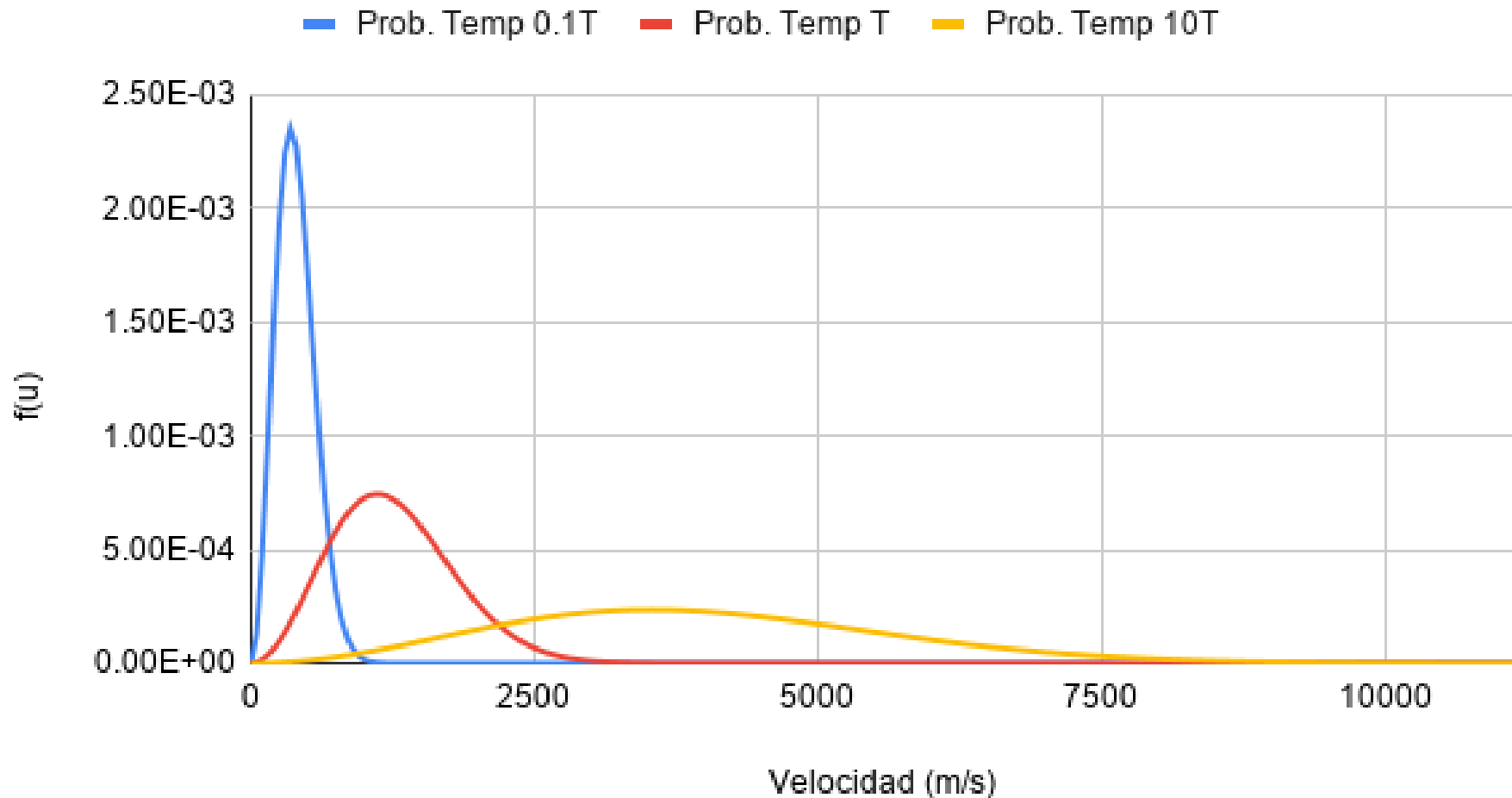
probability density function for speed

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



# 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

