

Universidad Nacional de Río Negro

Física III B – 2018

- **Unidad** 01 –
- **Clase** U01 C03 – 03
- **Fecha** 19 Mar 2019
- **Cont** Calores
- **Cátedra** Asorey
- **Web** github.com/asoreyh/unrn-f3b
- **YouTube** <https://goo.gl/nNhGCZ>



Unidad 1: Calor

Unidad 1

El Calor

Hace calor



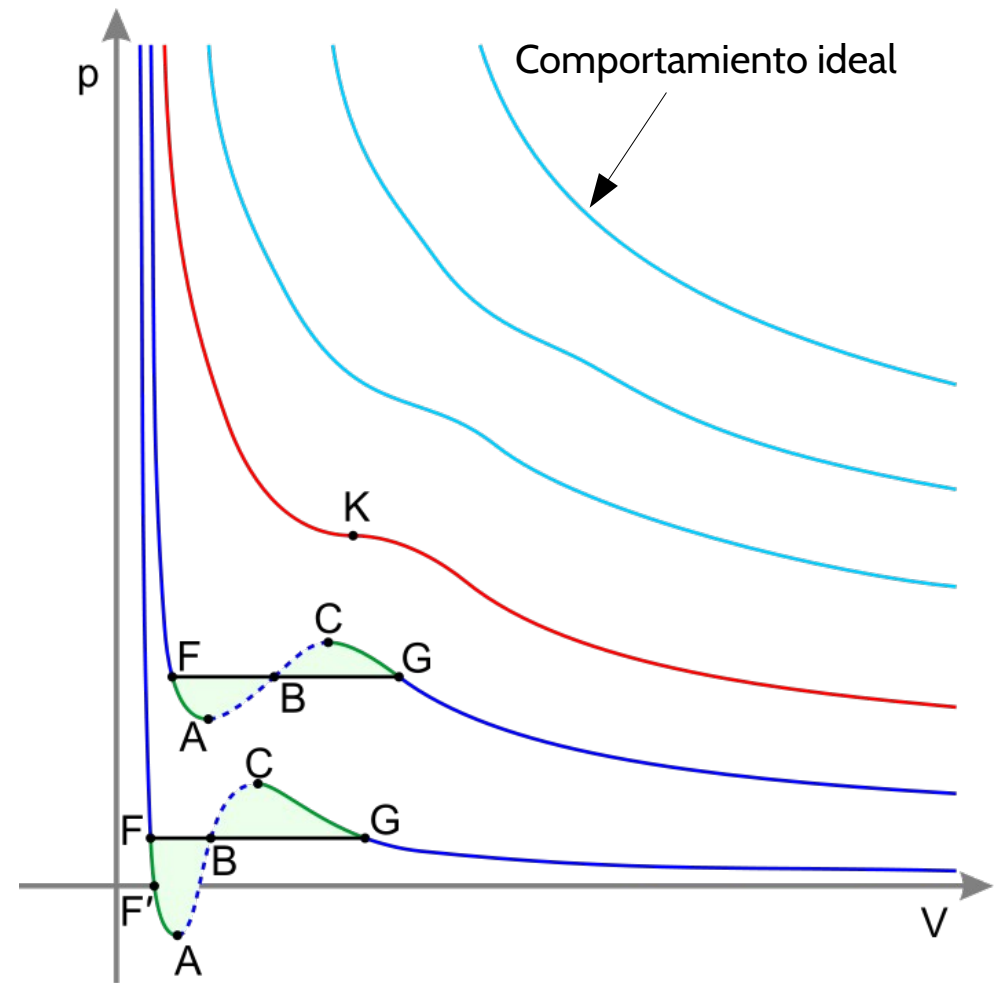
Módulo 1 - Unidad 1: Calor

Del 06/Mar al 22/Mar (5 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**



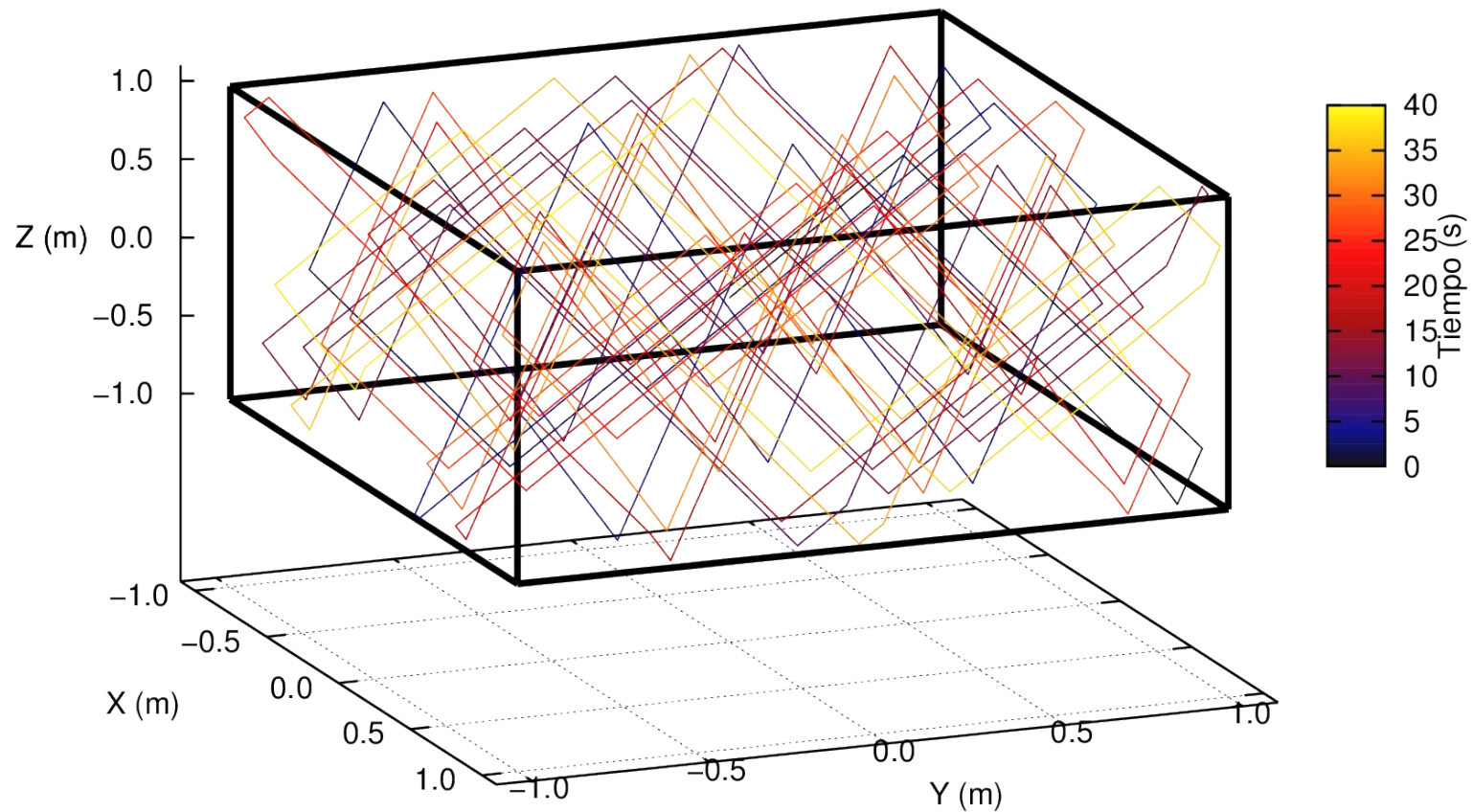
- Átomos y moléculas con interacción entre si (pero de corta distancia) → **Fuerzas de Van der Waals**
 - Monoatómicos: nobles, He, Ar,...
 - Diatómicos: H_2 , O_2 , N_2 ,...
 - Triatómicos: CO_2 , H_2O^*
 - Complejos: NH_3
- Mejor aproximación: **gases monoatómicos en condiciones de baja presión y temperatura (baja densidad)**



Postulados de la teoría cinética: Gas ideal

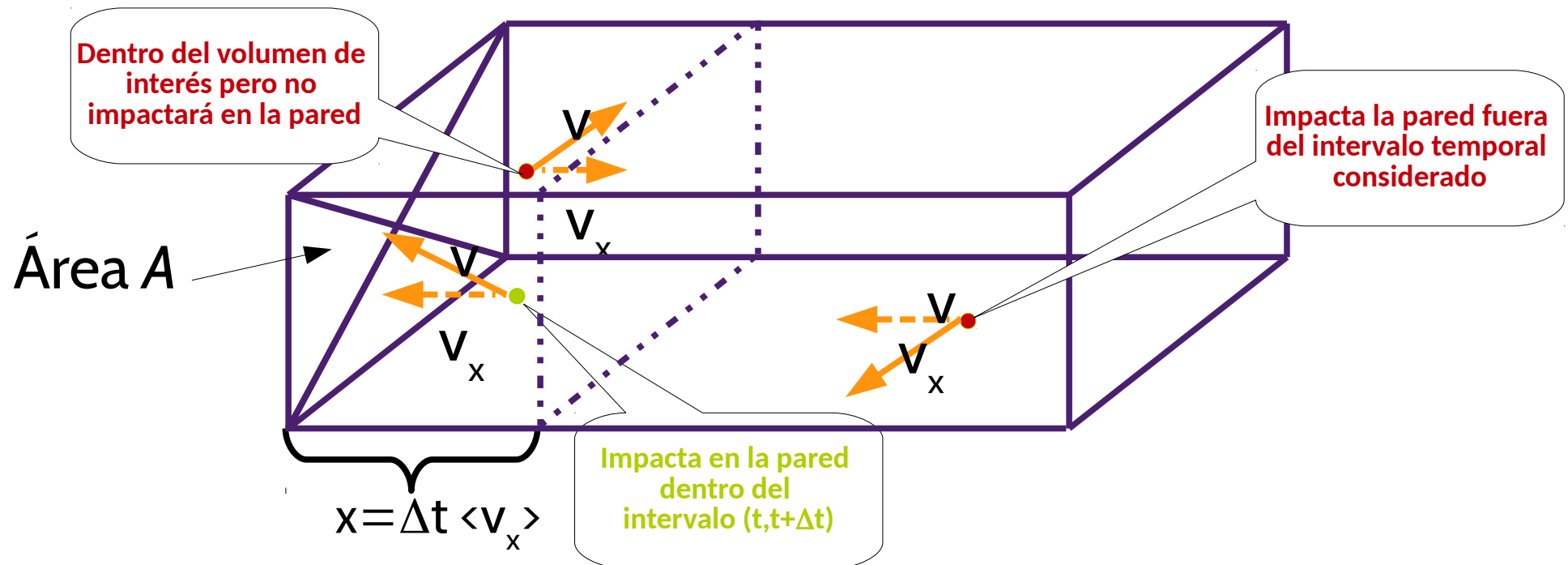
- Formado por un **gran número de moléculas idénticas**
- **Separación** media es **grande** respecto a las dimensiones
 - **Volumen despreciable** respecto al volumen contenedor
- Se mueven **aleatoriamente** con **velocidades diferentes**
 - La **velocidad media** de las moléculas es **constante**
- 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



¿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



- 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



Aplicación: buscando al Helio

- La concentración de Helio en la atmósfera es tan baja (~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?

Nota:

Vamos a hacer esta cuenta varias veces durante el semestre. Empezamos aquí

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

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

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

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

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

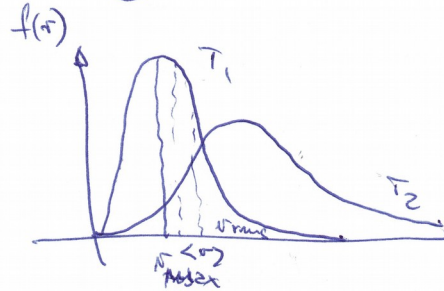
- Lo que hay que recordar es que hemos utilizado la **velocidad promedio** del Helio
- Un **conjunto grande** (\sim Número de Avogadro) de átomos de Helio a 300K, la **$\langle v \rangle \sim 1370 \text{ m/s} \sim 0,1 v_e$** .
- Es $\sim 10\%$ de la velocidad de escape
- Las velocidades de cada átomo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

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

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

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



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

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 hooe un cambio de estado

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

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

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

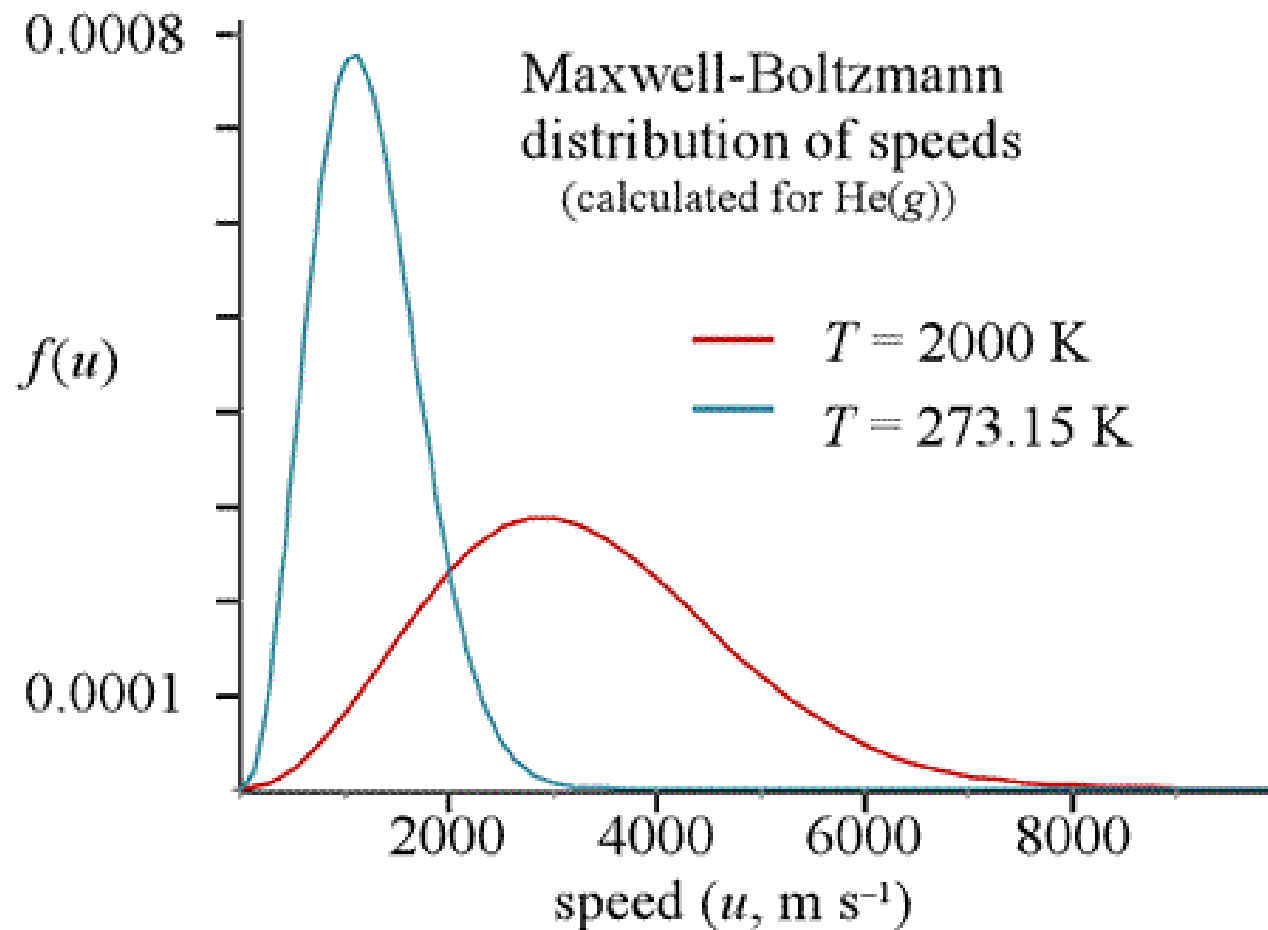
Prob. de estado ocupado
factor Boltzmann

Maxwell-Boltzmann

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

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

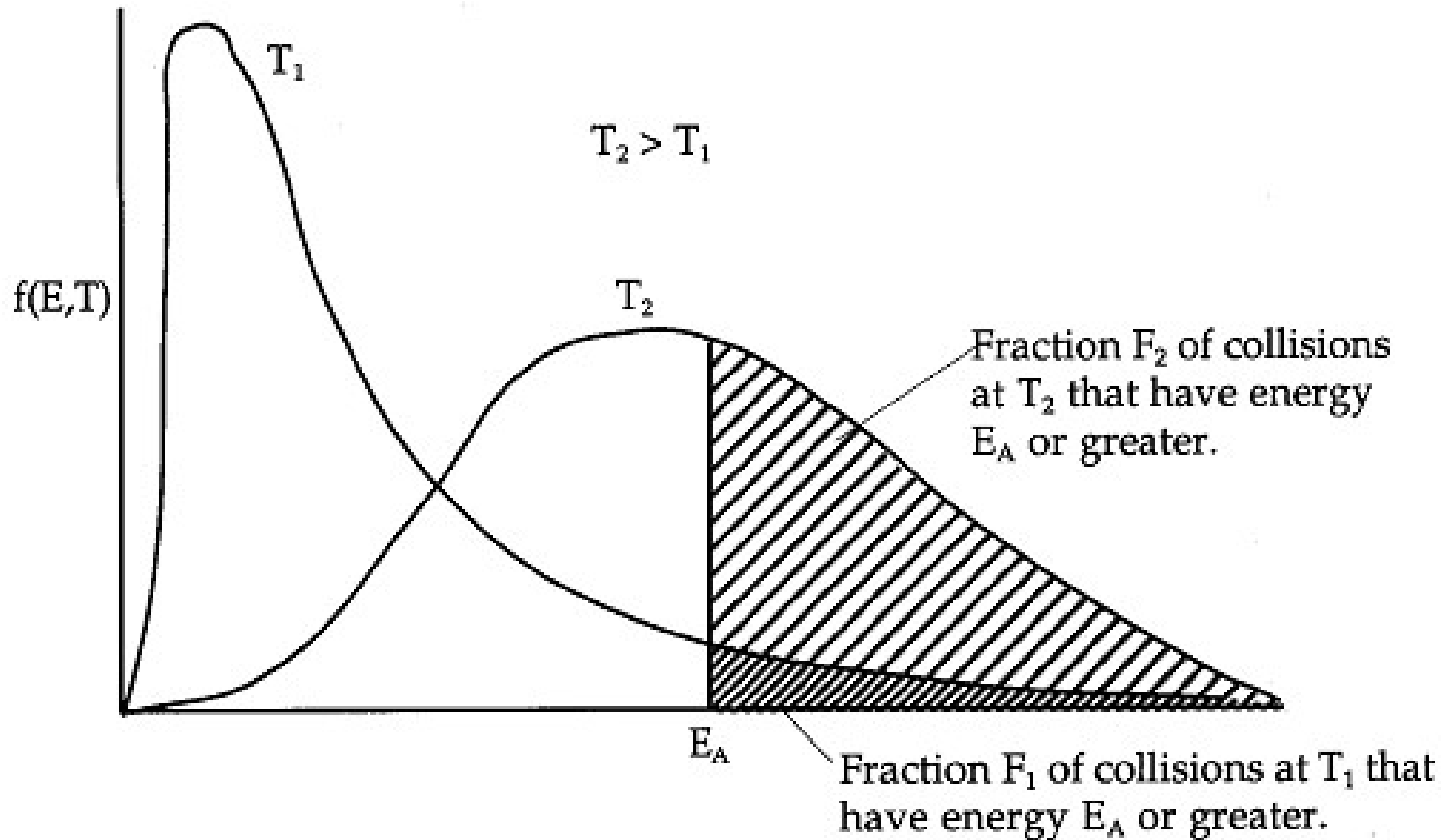
Funciones de distribución



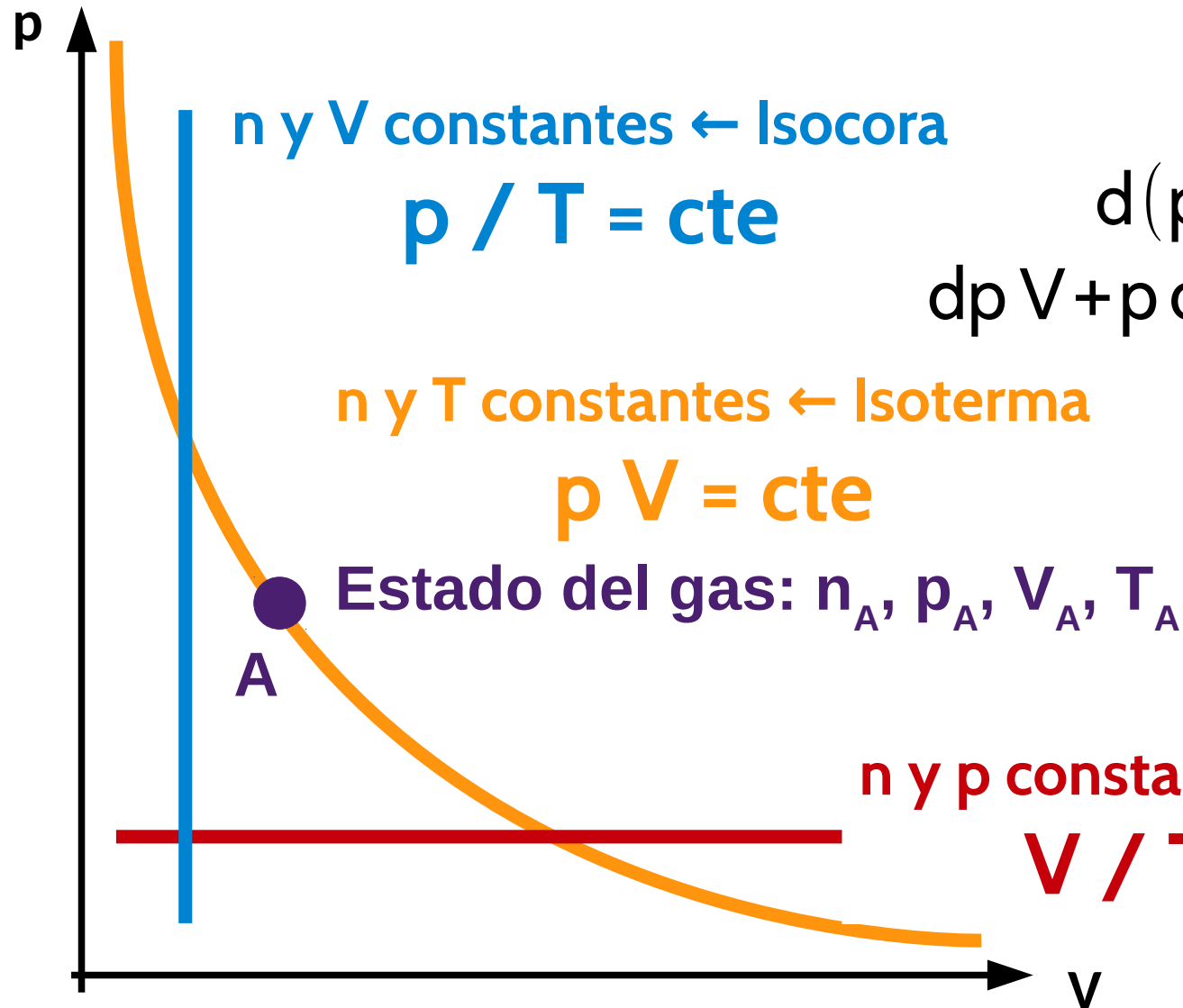
probability density function for speed

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

El problema de Richter



El diagrama PV



$$pV = nRT$$

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

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

n y T constantes \leftarrow Isotherma

$$p V = \text{cte}$$

Estado del gas: n_A, p_A, V_A, T_A

A

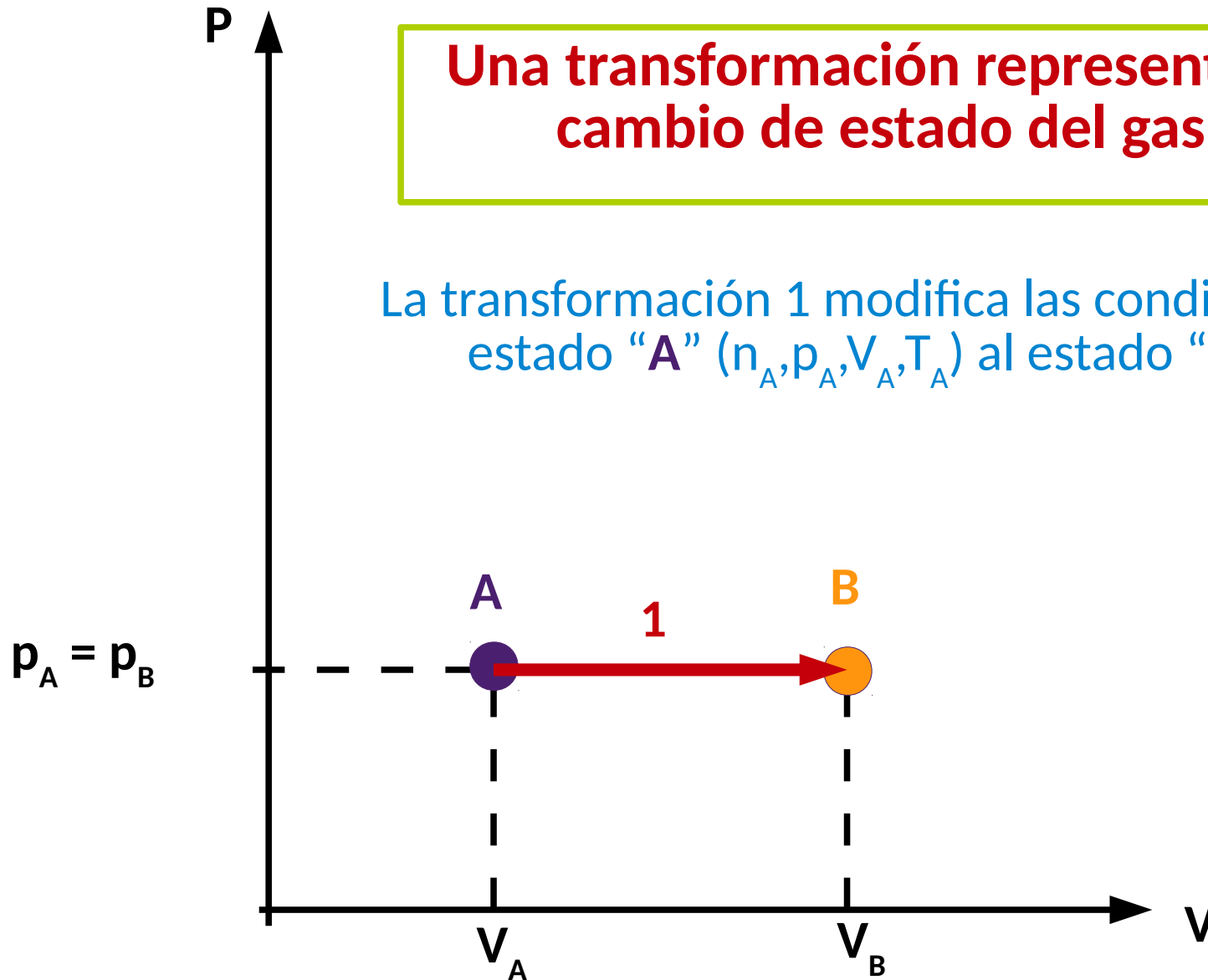
n y p constantes \leftarrow Isobara

$$V / T = \text{cte}$$

Transformaciones

Una transformación representa al cambio de estado del gas

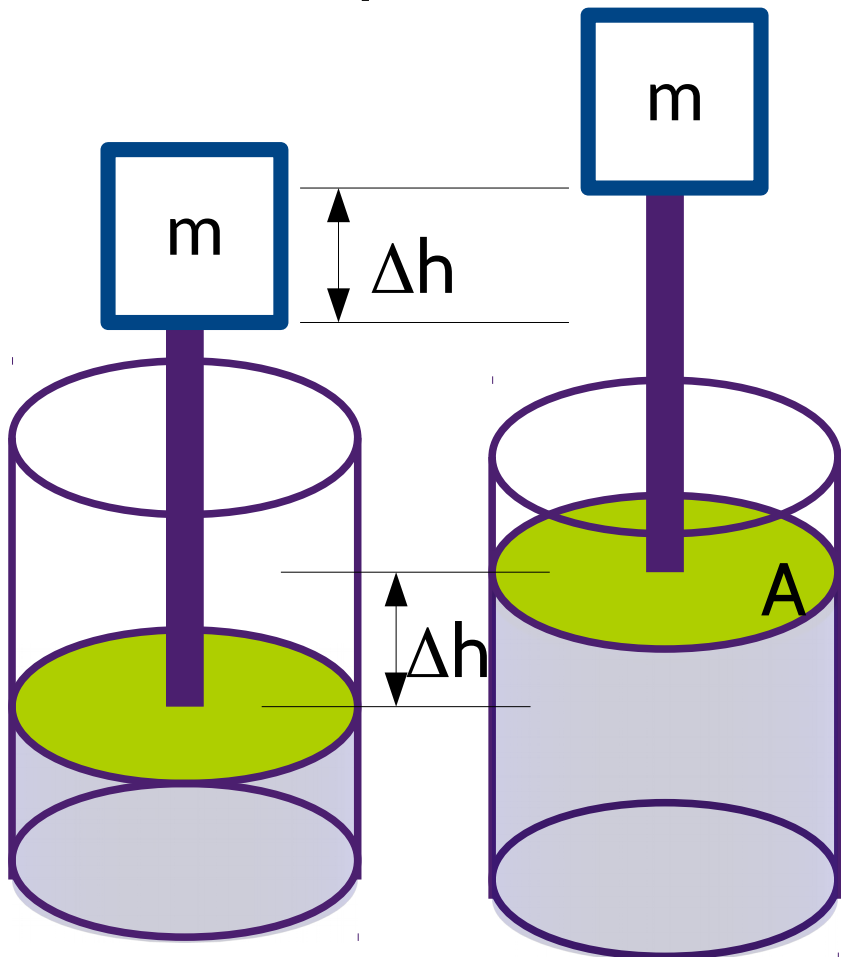
La transformación 1 modifica las condiciones del gas del estado "A" (n_A, p_A, V_A, T_A) al estado "B" (n_B, p_B, V_B, T_B)



¿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
 $\rightarrow W = p \Delta V = mg \Delta h$

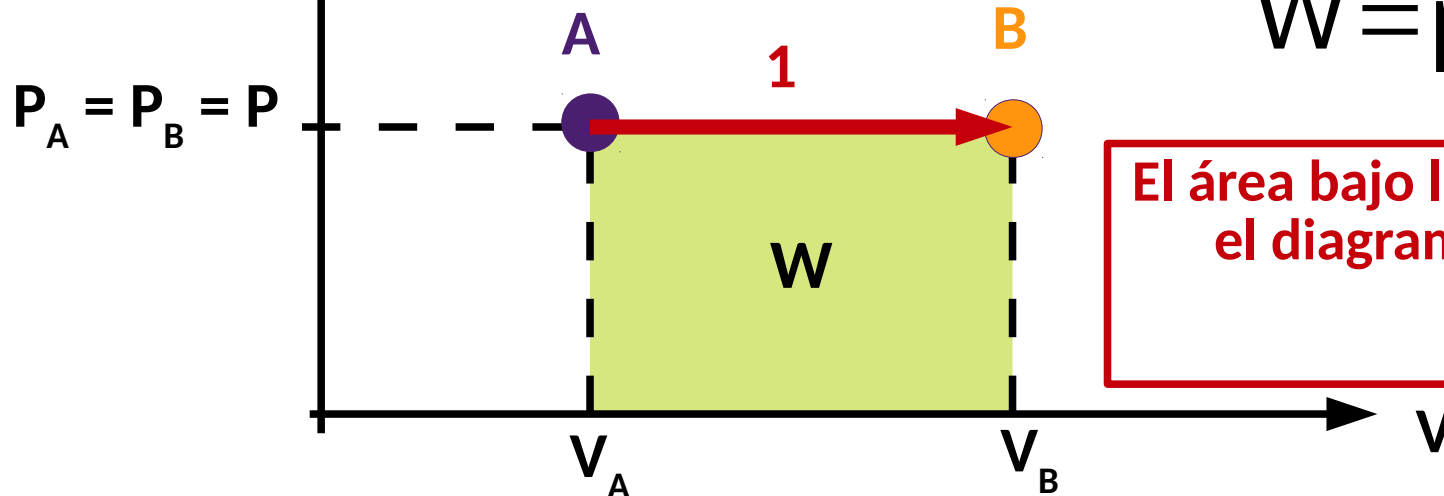
Transformaciones

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

$$W = p \Delta V$$

¡uso la ec. de estado! \rightarrow


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

$$\rightarrow W = n R \Delta T$$

- 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...

$$Q = \Delta U + W$$

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

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

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

Lo importante es que, ...

- ... en este contexto, la ley de la conservación de la energía nos dijo que:

$$Q = \Delta U + W$$

**Primer principio
de la termodinámica**

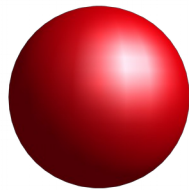
Q = Calor cedido al sistema (signo de ΔT)

ΔU = Cambio de la energía interna del sistema (signo de ΔT)

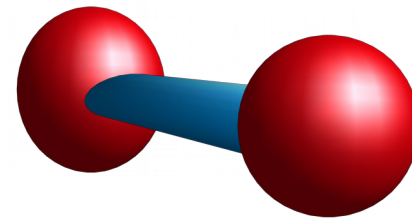
W = Trabajo realizado por el sistema (signo de ΔV)

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



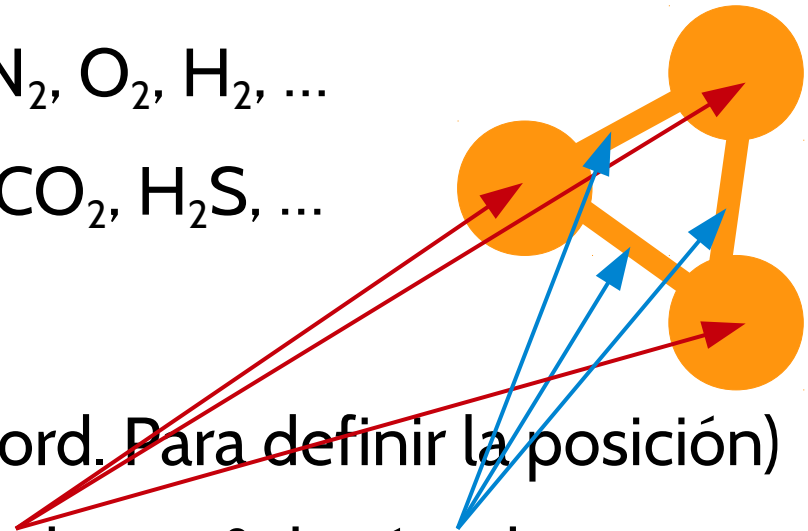
En 3D hay 3 grados de libertad para una partícula libre



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

Atomicidad y grados de libertad

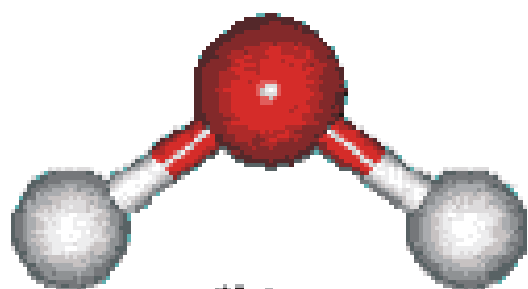
- Número de átomos que forman una molécula:
 - Monoatómico \rightarrow atomicidad = 1 : He, Ar, Xe, Ne, ...
 - Biatómico \rightarrow atomicidad = 2 : N_2 , O_2 , H_2 , ...
 - Triatómico \rightarrow atomicidad = 3 : CO_2 , H_2S , ...
- Grados de libertad:
 - Partícula libre: 3 (necesito 3 coord. Para 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)

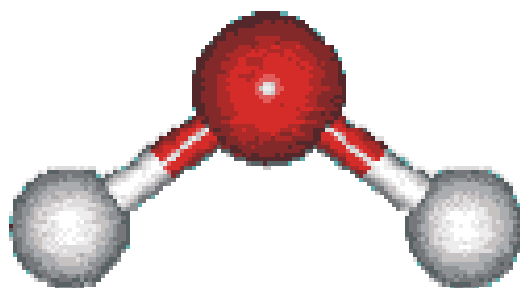


En un gas triatómico realista....



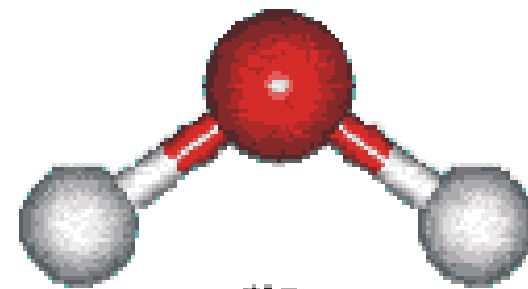
ν_1

symmetric stretch



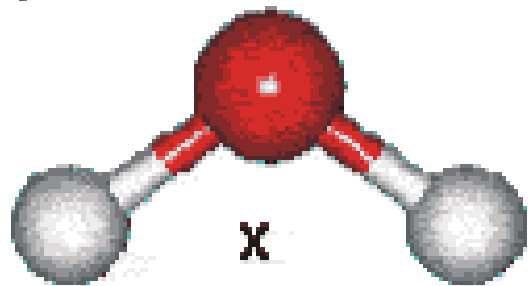
ν_3

asymmetric stretch

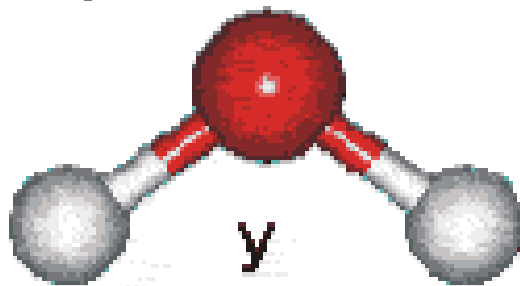


ν_2

bend

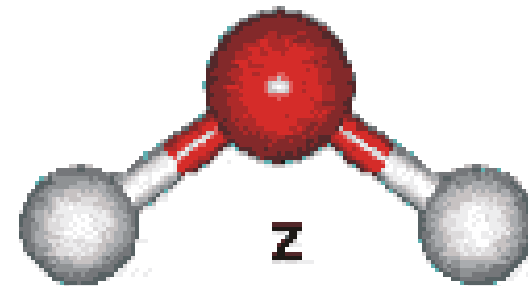


x



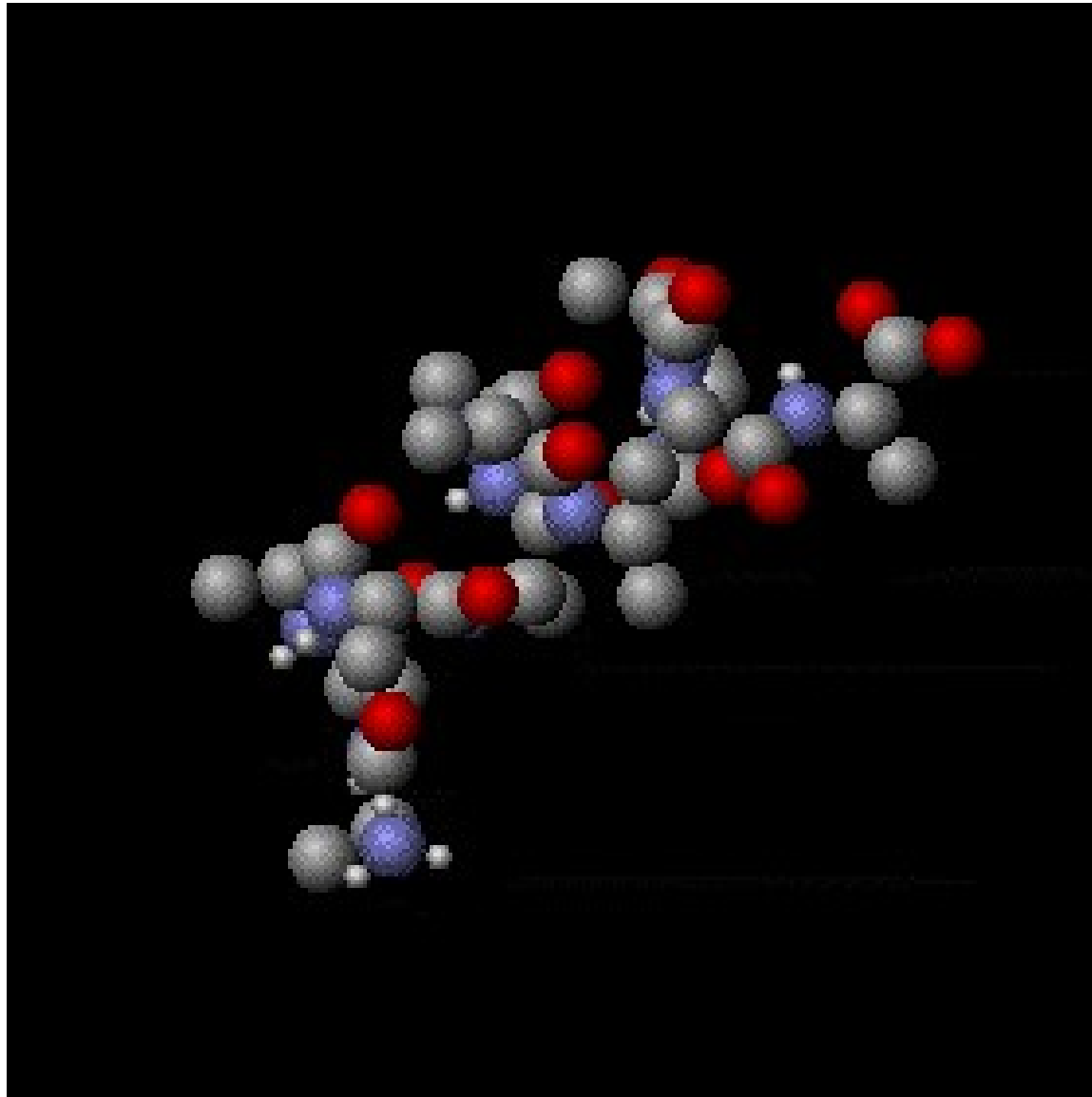
y

librations



z

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

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