

# Universidad Nacional de Río Negro

## Física III B – 2020

- **Unidad** 01
- **Clase** U01 C04 - 04
- **Fecha** 19 Mar 2020
- **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





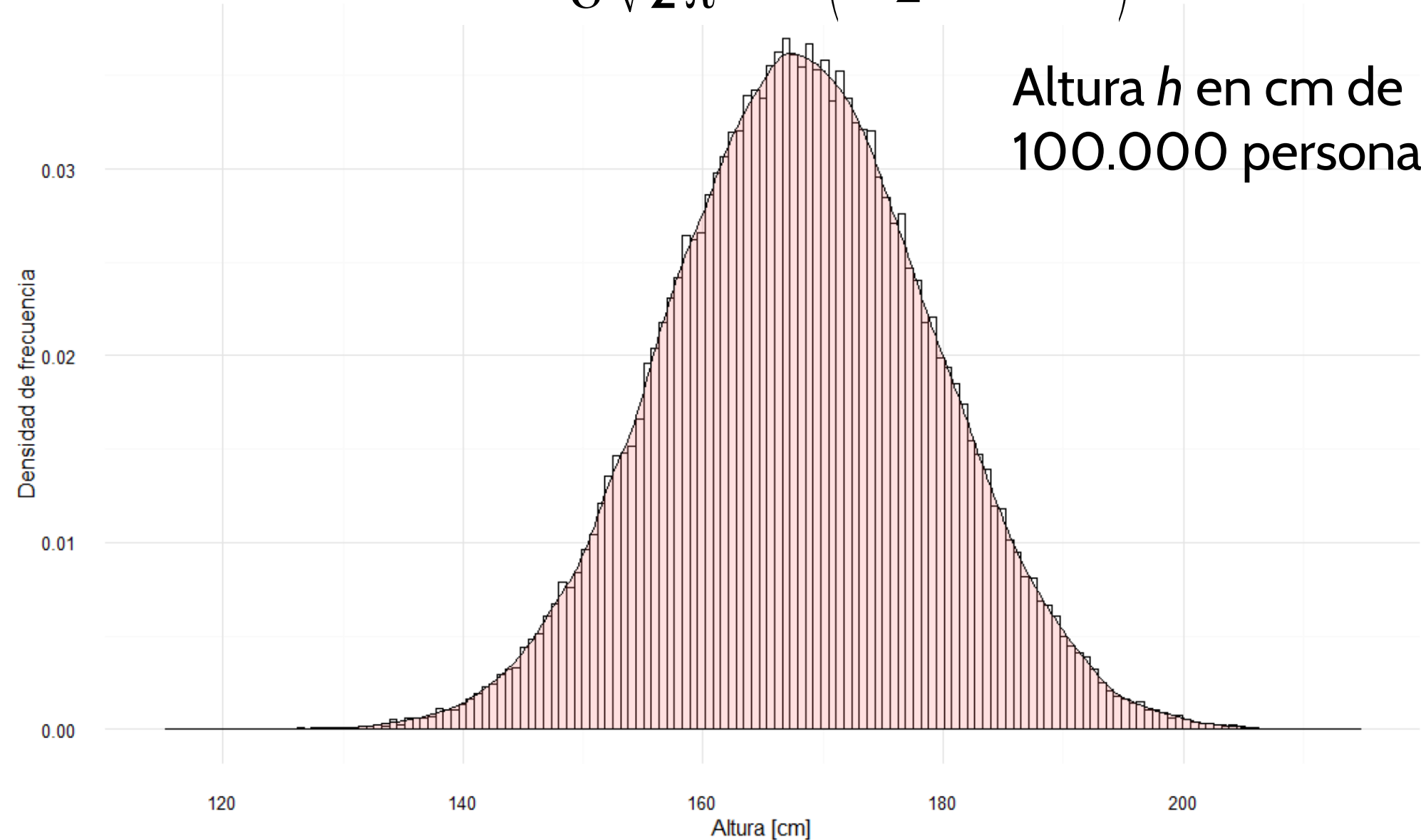
# Mejorando el cálculo

- 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

# 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

$$|\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

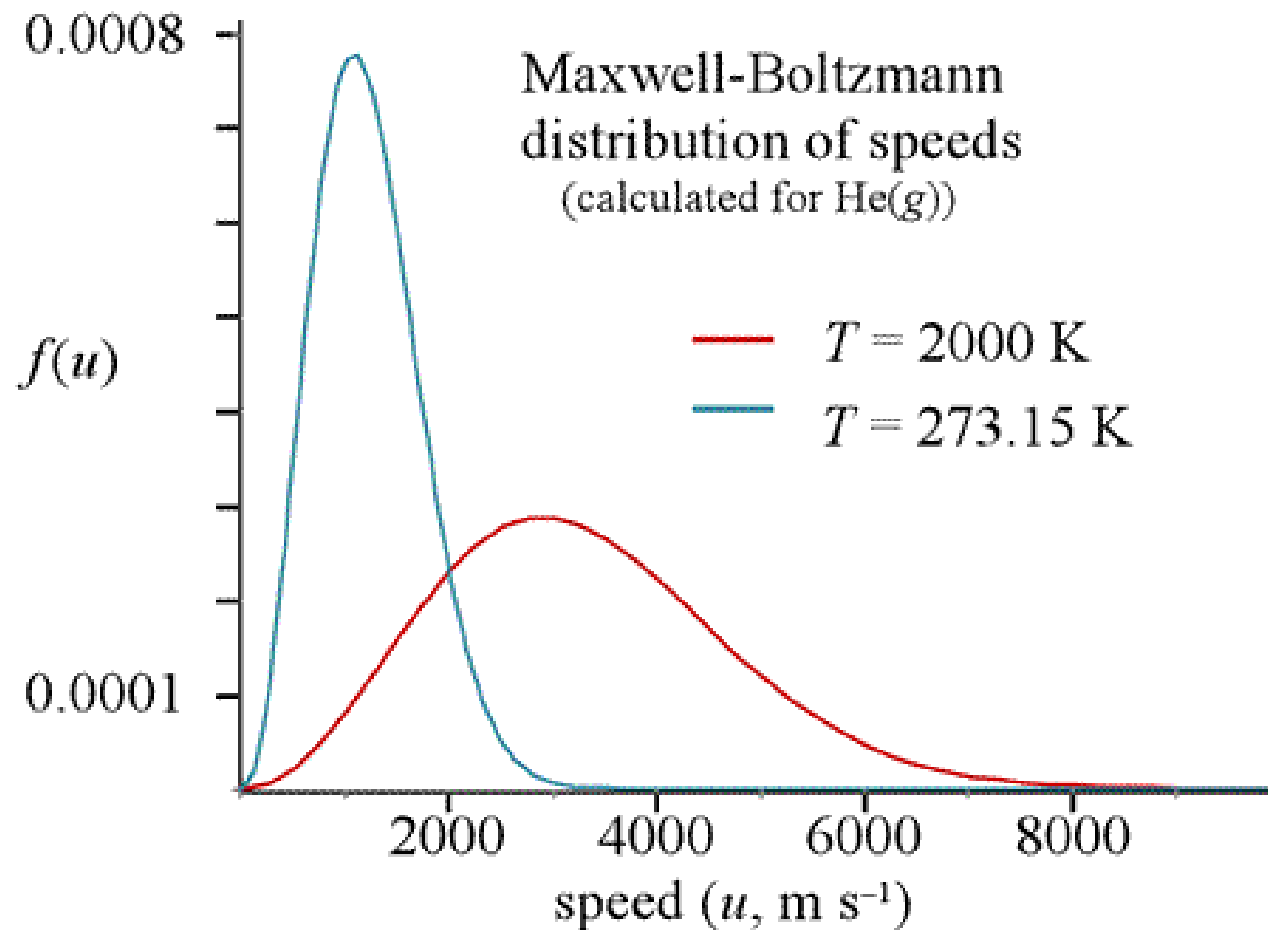
- ¿Cuál es la distribución de probabilidad de cada componente  $v_i$  de las moléculas que componen un gas?

**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**

# Funciones de distribución

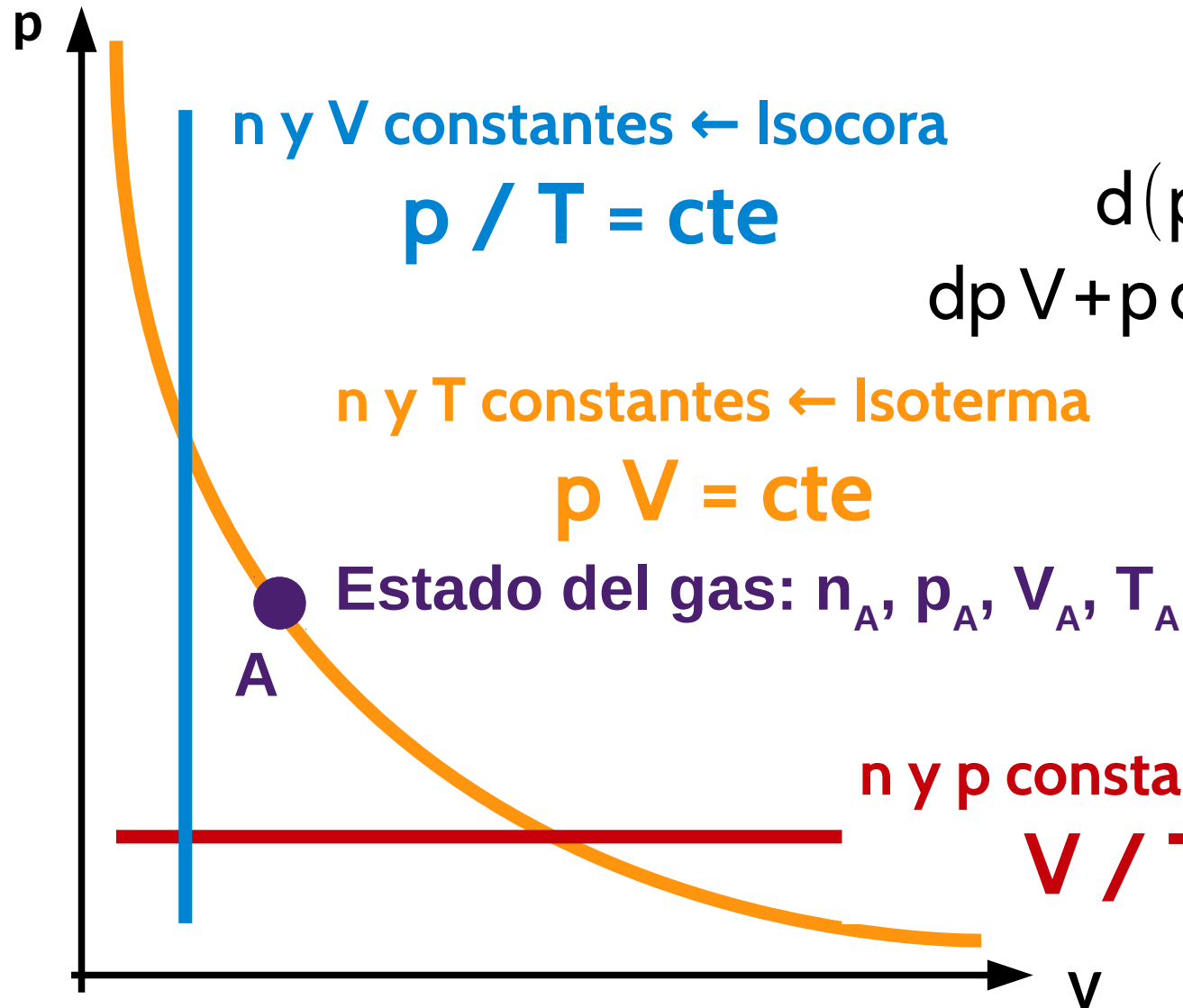


probability density function for speed

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



# El 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:  $n_A, p_A, V_A, T_A$

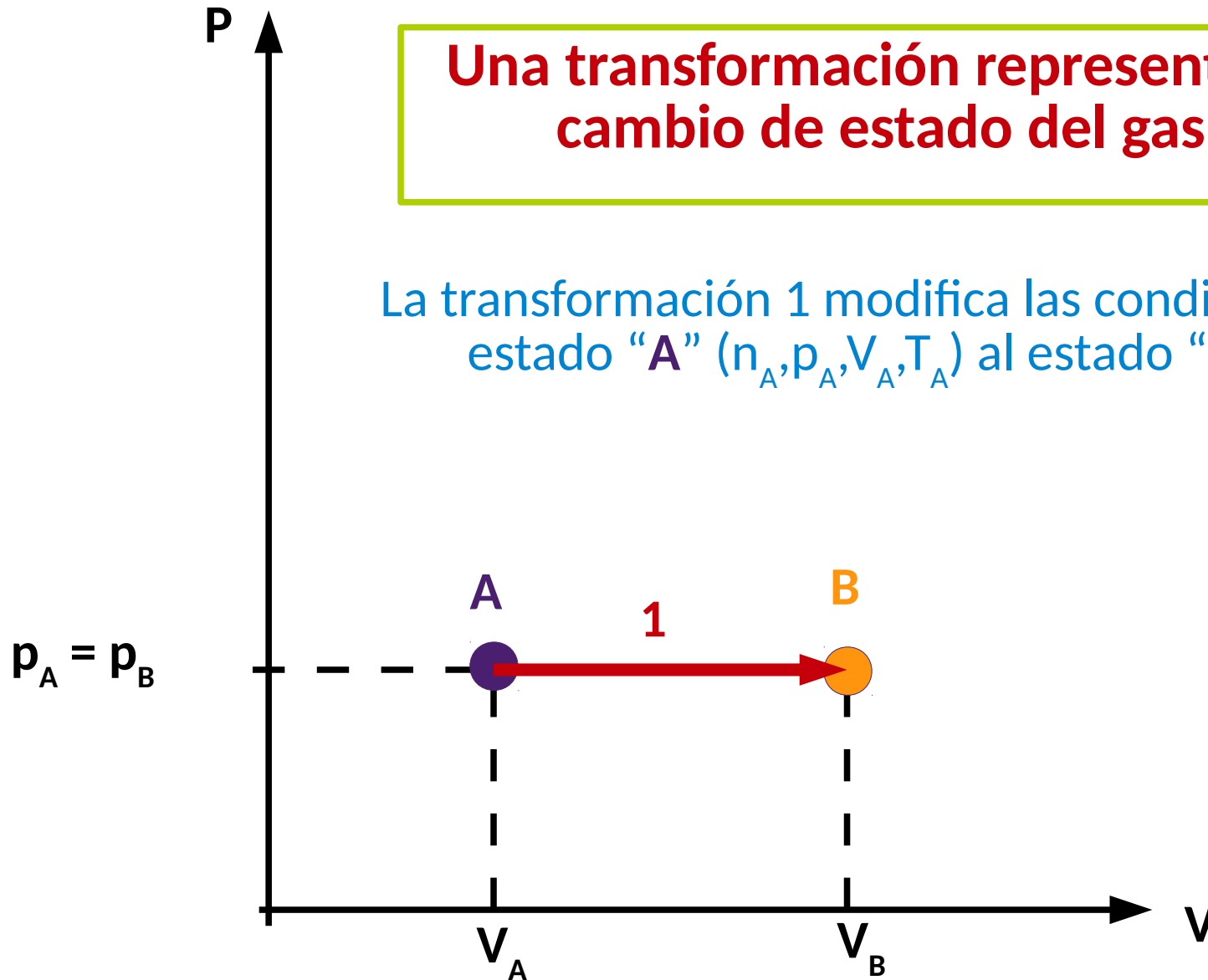
$n$  y  $p$  constantes  $\leftarrow$  Isobara

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

# 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  $\rightarrow V_f - V_i = \Delta V$

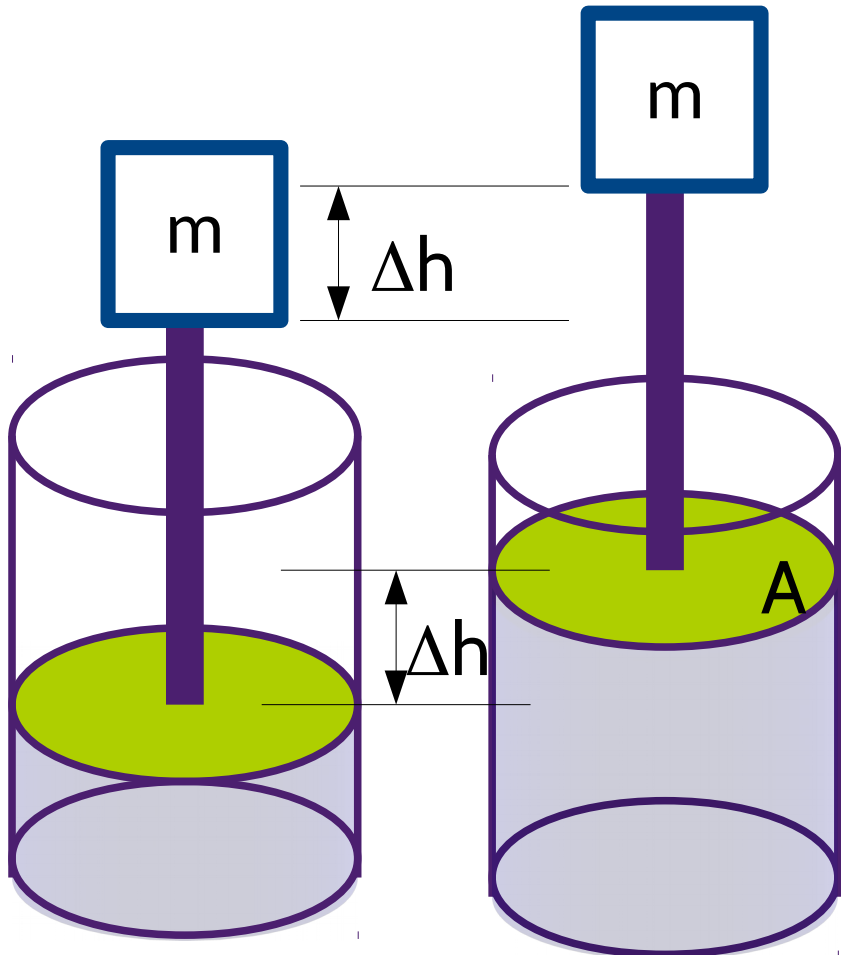
- Sea un pistón de área  $A$  y Volúmen  $V$   
 $W = F \Delta h$   
 $W = p A \Delta h$

**$W$  es el trabajo realizado por el gas**  
**Tiene el signo de  $\Delta V$**

$$W = p \Delta V$$

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

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





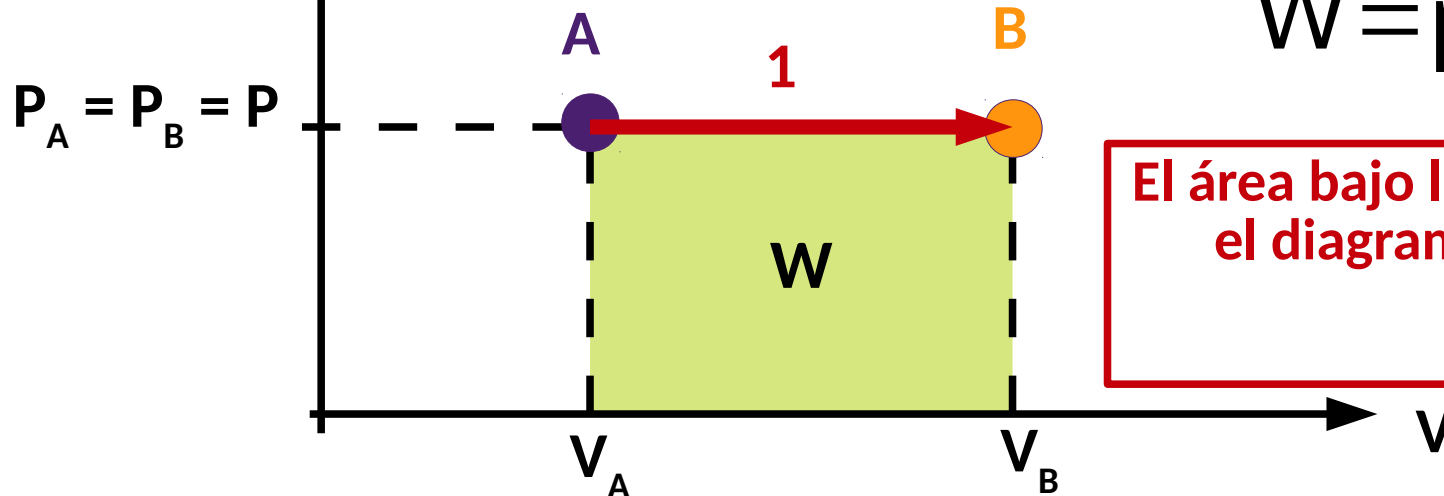
# Transformaciones

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  $\Delta T$ , 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  $\Delta V$  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  $\Delta U$ ?**



Entonces...  $C_p$  es...

$$Q = \Delta U + W$$

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

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

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

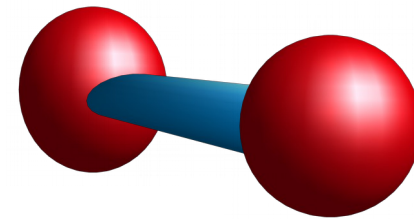


# Seguimos: ¿qué pasa si es un gas biatómico?

- **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



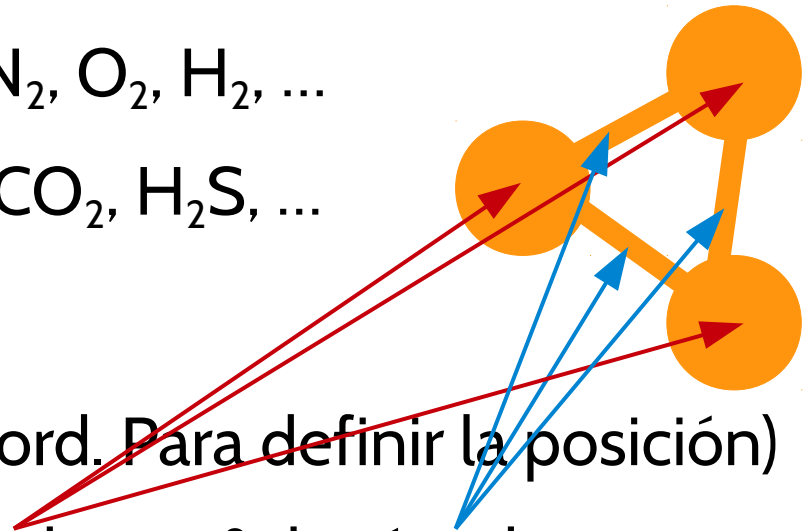
En 3D hay 3 grados de libertad para una partícula libre



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 :  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ , ...
  - Triatómico  $\rightarrow$  atomicidad = 3 :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , ...
- 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:  $a = 3 \times 3 - 3 = 6$

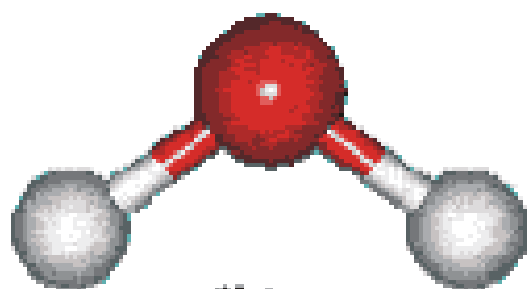


# Molécula biatómica en un caso más realista (puede cambiar la distancia)



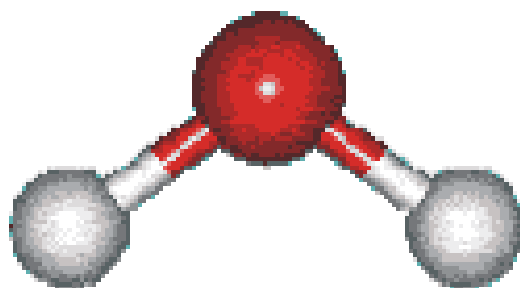


# En un gas triatómico realista....



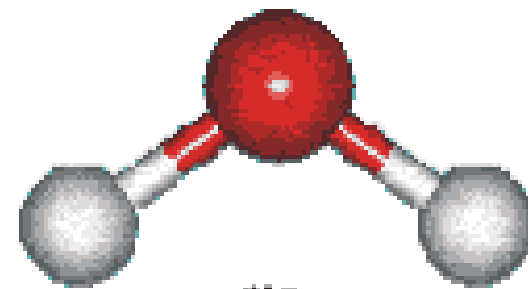
$\nu_1$

symmetric stretch



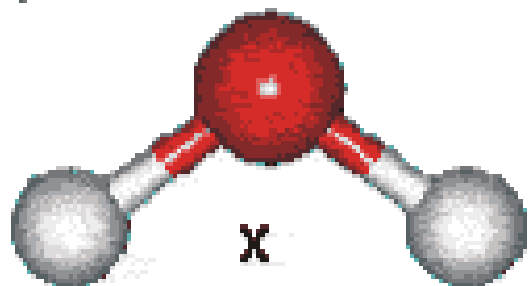
$\nu_3$

asymmetric stretch

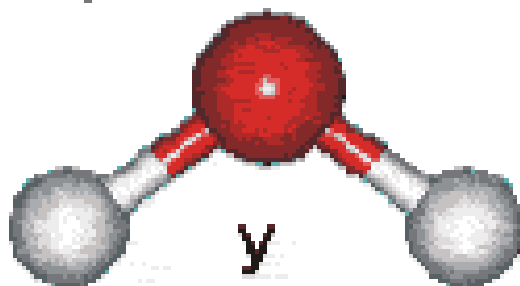


$\nu_2$

bend

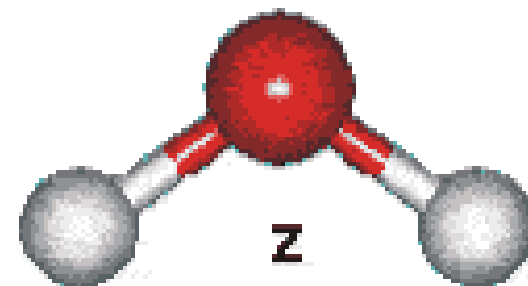


$x$



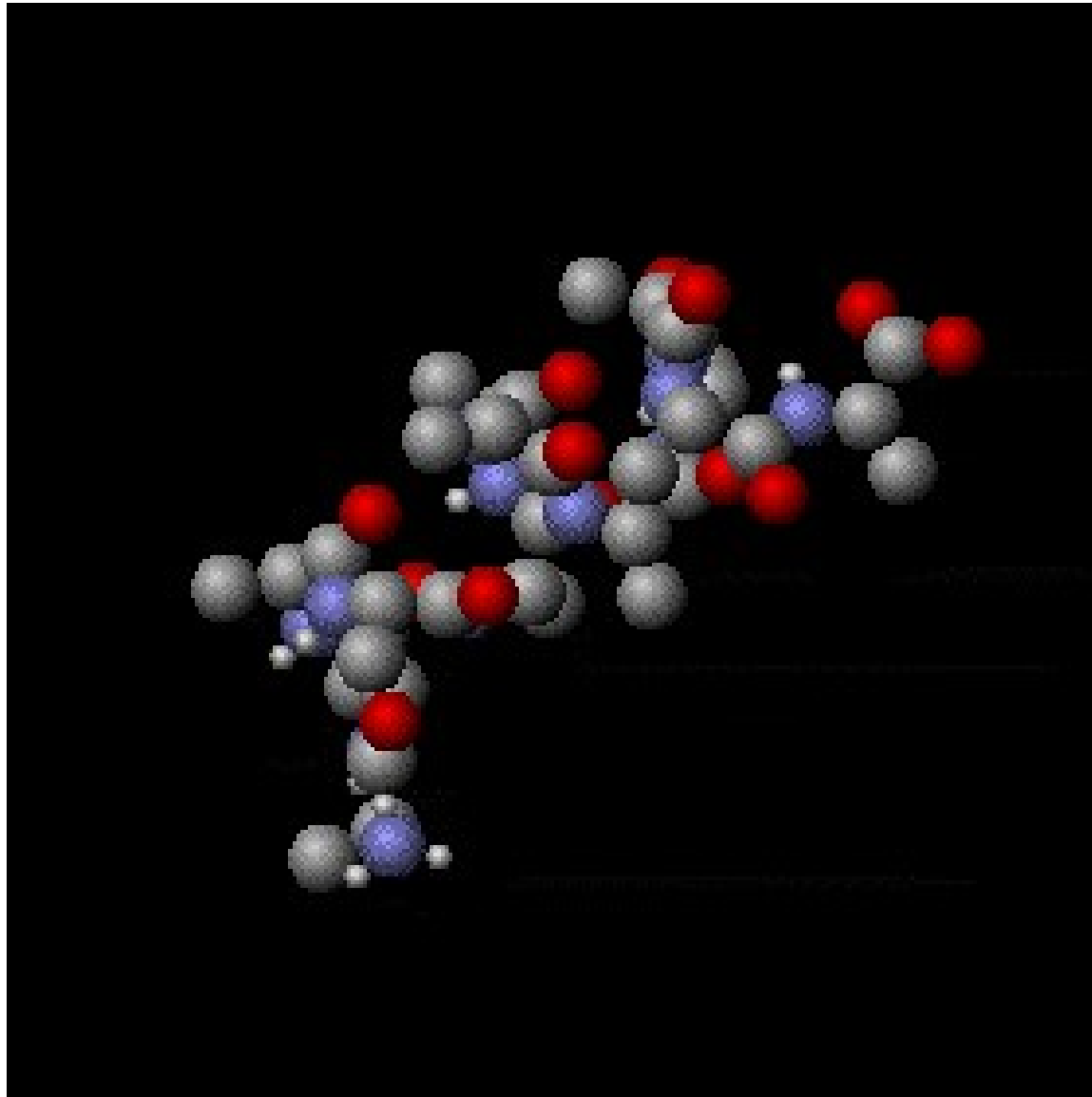
$y$

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

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



# 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  $C_P = C_V + R$

# 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  $\Delta T$  respecto al caso  $V=\text{cte}$

- Calor específico:

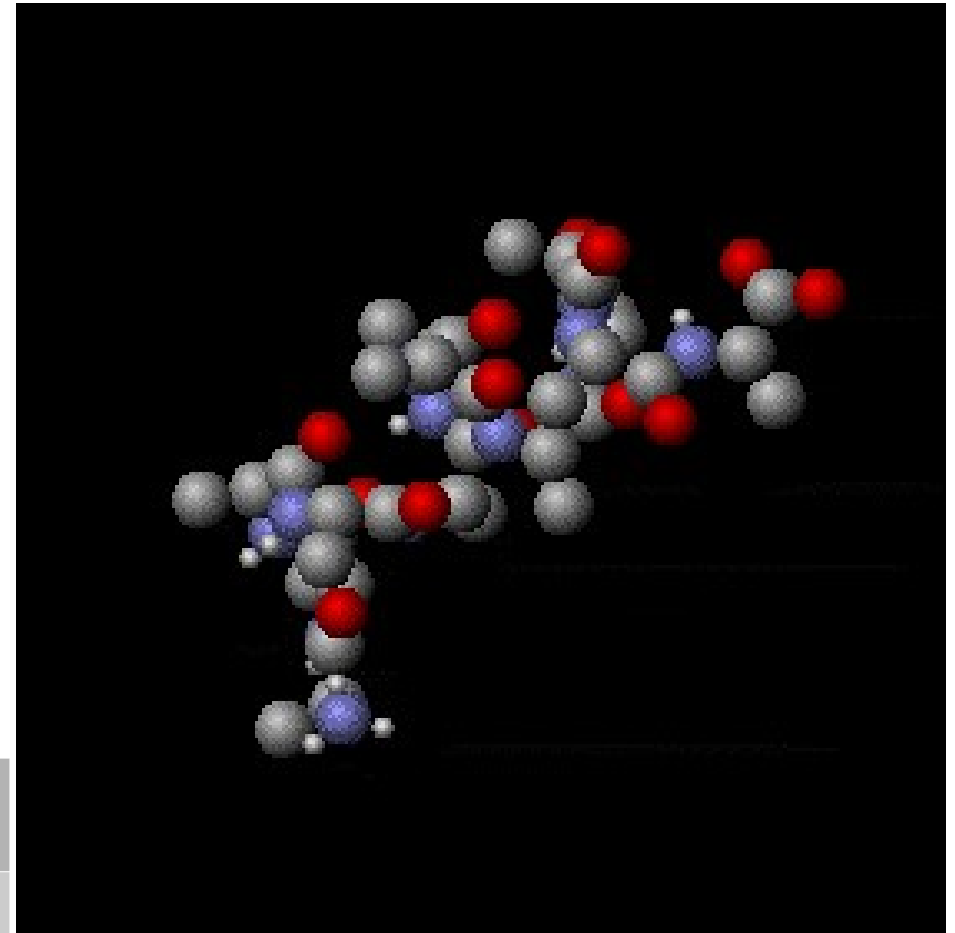
$$C_V = \frac{Z}{2} R$$

$$C_P = C_V + R$$

- Índice adiabático:

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

Atomicidad	$C_V$	$C_P$	$\gamma$
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**

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

Atomicidad	$C_v$	$C_p$	$\gamma$
Monoatómico	$3/2 R$	$5/2 R$	$5/3$
Biatómico	$5/2 R$	$7/2 R$	$7/5$
Triatómico	$6/2 R$	$8/2 R$	$4/3$

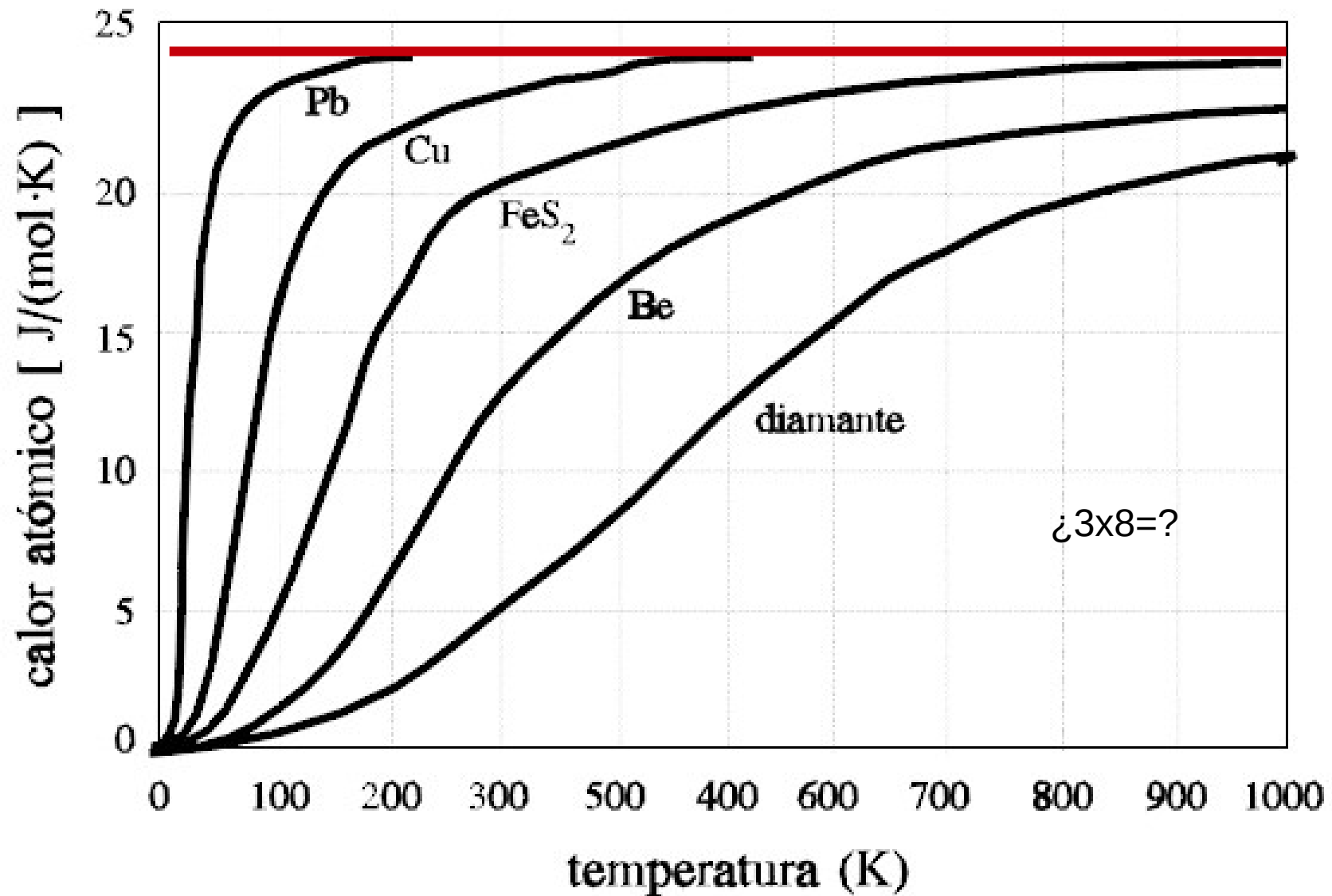
**El signo de  $Q$  coincide con  $\Delta T$**   
 $Q > 0 \rightarrow$  Calor entregado por el medio al sistema  
 $Q < 0 \rightarrow$  Calor entregado por el sistema al medio



# Calores específicos de algunos gases

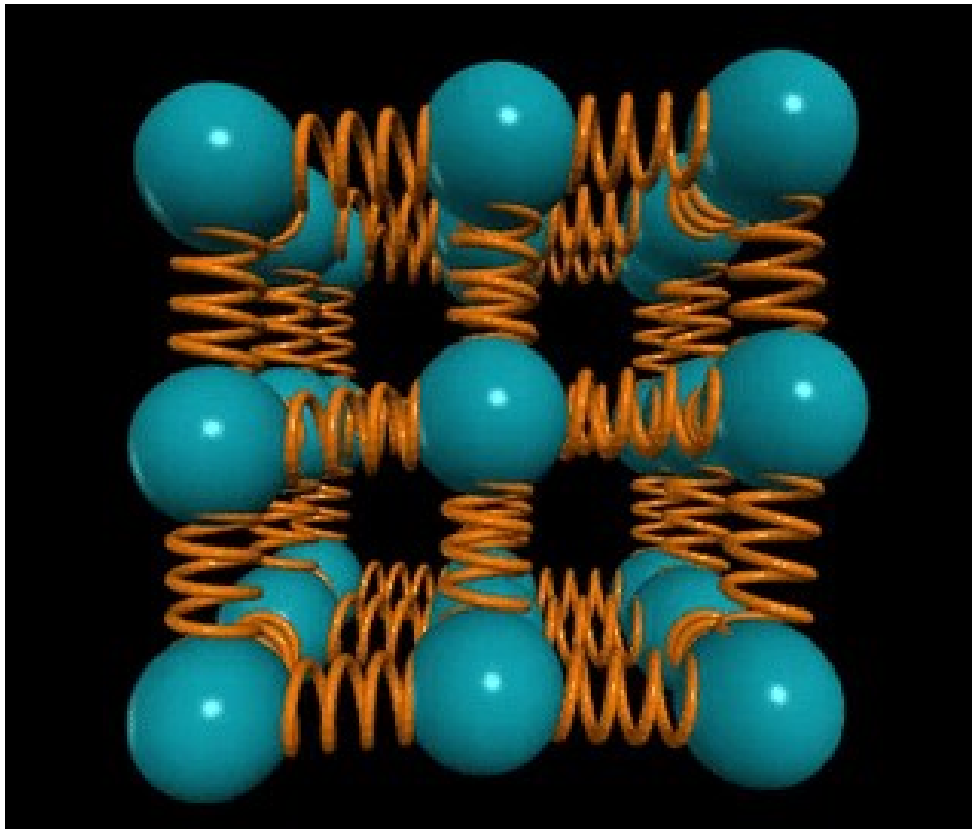
Sustancia	Fase	$C_p$	$C_v$
<b>Gas monoatómico (Ideal)</b>	<b>gas</b>	<b><math>(5/2)R = 20.8</math></b>	<b><math>(3/2)R = 12.5</math></b>
Helio	gas	20,8	12,5
Argón	gas	20,8	12,5
Neón	gas	20,7862	12,47
<b>Gas diatómico (Ideal)</b>	<b>gas</b>	<b><math>(7/2)R = 29.1</math></b>	<b><math>(5/2)R = 20.8</math></b>
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
<b>Gas triatómico (ideal)</b>	<b>gas</b>	<b><math>8/2R = 33.33</math></b>	<b><math>(6/2)R = 25</math></b>
Agua	gas	37,47	28,03
Agua	líq (25 °C)	75,33	74,53
Agua	sól (0 °C)	38,09	

# ¿Y el calor específico en los sólidos?



# Ley de Dulong-Petite

$$E_K = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{2} m (v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2) + \frac{1}{2} k_{ef} (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2) \right]$$



- ¿Grados de libertad?

- $v_x, v_y, v_z, x, y, z \leftarrow 6$

- Equipartición:  $\frac{1}{2} kT$

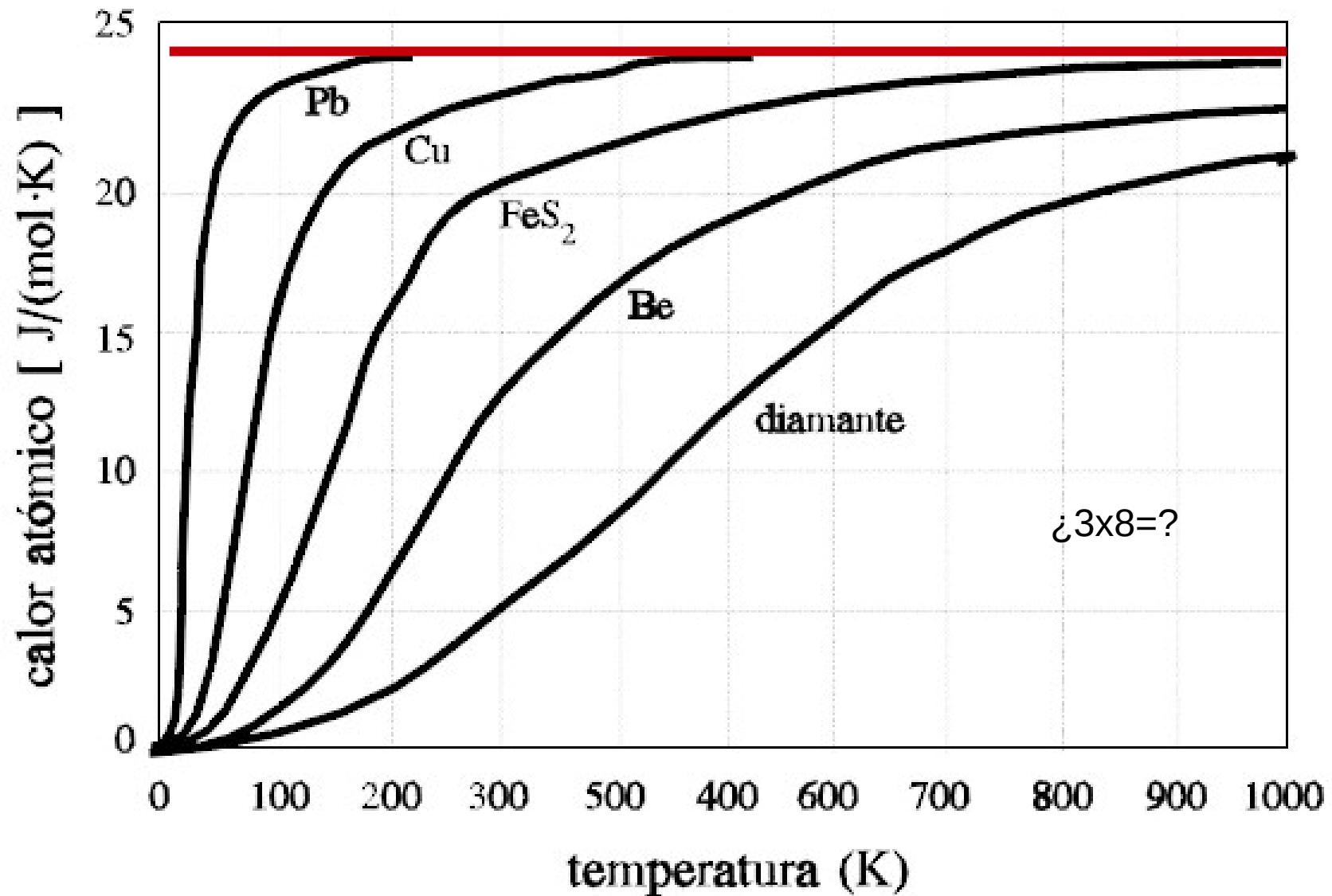
- Energía interna:

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

- 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

$$C = 3R \rightarrow Q = nC\Delta T$$

$$Q = 3\text{ mol} (3 \times 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})) 100 \text{ K} \rightarrow Q = 7482,6 \text{ J}$$

# Notar que es calor específico y es por “mol”

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

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

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

$$Q = 39250,3 \text{ J}$$

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

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

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

$$Q = 12037,65 \text{ J}$$

# ¿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?