

FISICA 1 (PALEONTOLOGÍA)

2DO CUATRIMESTRE 2020

CLASE 8

RODOLFO SASSOT

CLASE 8: TERMODINAMICA

Temas: Teoría cinética, gases ideales.

termodinámica → mecánica estadística

gases ideales: todos los gases $f(p, V, T)$ para $\rho \rightarrow 0$

en equilibrio térmico $T = cte$ $p_1 V_1 = p_2 V_2$ Boyle

$p = cte$ $T_2 V_1 = T_1 V_2$ Charles Gay-Lussac



$$\frac{pV}{T} = cte \quad (\text{para una masa fija de gas})$$

"Ec. de estado del gas ideal" $\frac{pV}{T} = nR$ n número de moles
 R constante universal $R = 8.314 \frac{J}{mol K} = 1.986 \frac{cal}{mol K}$

como todas las cosas ideales, no existen!, pero...

CLASE 8: TERMODINAMICA

trabajo por mol de un gas ideal que se dilata a $T = cte$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV \quad p = \frac{nRT}{V}$$

$$W = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\frac{W}{n} = RT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

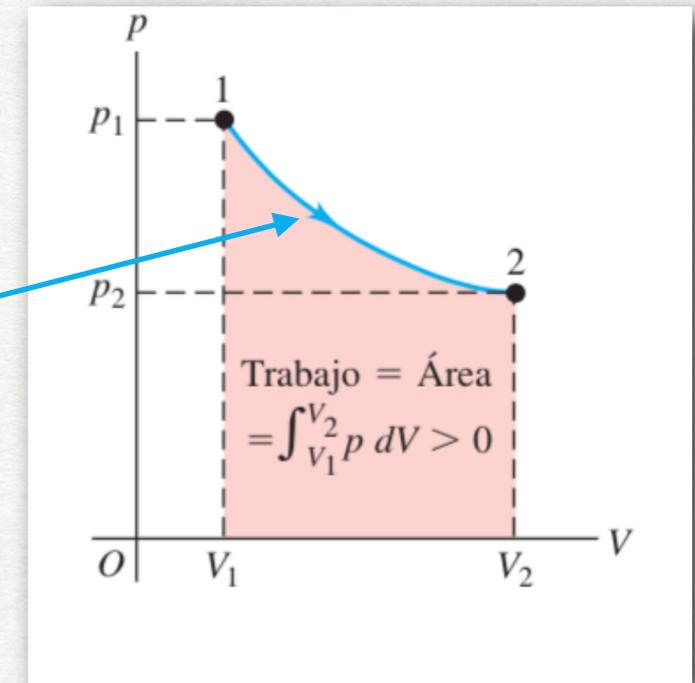
~si el gas se dilata ($V_f > V_i$) entonces $W > 0$

como $T = cte$ $p_i V_i = p_f V_f$

$$\frac{p_i}{p_f} = \frac{V_f}{V_i}$$

$$\frac{W}{n} = RT \ln \frac{p_i}{p_f}$$

~si el gas se comprime ($p_f > p_i$) entonces $W < 0$



CLASE 8: TERMODINAMICA

definición microscópica del gas ideal:

1. está constituido por "moléculas", idénticas si el gas es un elemento o compuesto estable
2. las moléculas obedecen las leyes de Newton y están distribuidas al azar
3. el número total de moléculas es grande
4. el volumen ocupado por las moléculas es despreciable comparado con el de gas
5. no actúan fuerzas apreciables sobre las moléculas salvo durante las colisiones
6. las colisiones son elásticas y su duración es despreciable

CLASE 8: TERMODINAMICA

cálculo cinético de la presión: interpretar la presión (macro) en términos de la velocidad (micro)

gas dentro de un cubo con paredes elásticas

l longitud de los lados

v_x^2, v_y^2, v_z^2 vel. mol. en direccion de los ejes

$$\Delta p = p_f - p_i = -mv_x - mv_x = -2mv_x \quad \sim \text{en cada choque contra la pared}$$

$$\Delta t = \frac{2l}{v_x} \quad \sim \text{tiempo para volver}$$

$$F = m \frac{d^2x}{dt^2} = m \frac{dv}{dt} = \frac{dp}{dt}$$

$$F = -2mv_x \frac{v_x}{2l} \quad \sim \text{sobre la molécula}$$

$$p = \frac{-F}{A_1} = \frac{mv_x^2}{l^3} \quad \sim \text{presión sobre la pared}$$

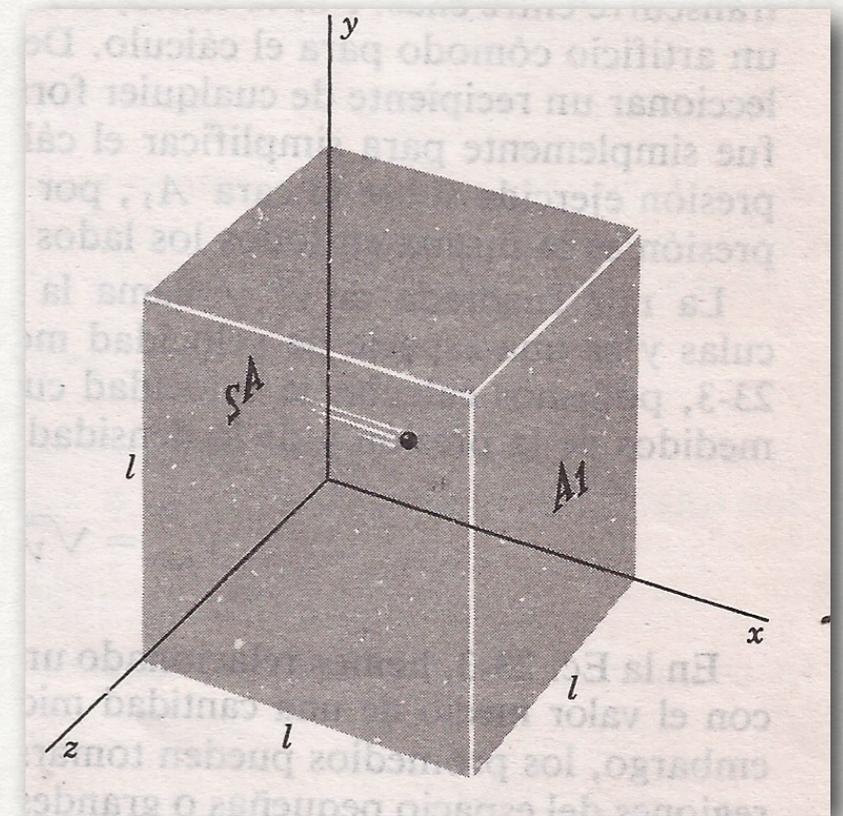
$$p = \frac{m}{l^3} (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2) \quad \sim N \text{ moléculas}$$

$$n_v \equiv \frac{N}{l^3}$$

$$p = m n_v \left(\frac{v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2}{N} \right) = \rho \overline{v_x^2}$$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$v_x^2 = \frac{1}{3} v^2$$



$$p = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}$$

CLASE 8: TERMODINAMICA

Ejemplo: velocidad cuadrática media en un gas

$$p = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2} \quad v_{rcm} \equiv \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} \quad \text{velocidad cuadrática media}$$

hidrógeno 0° C y 1 atm $\rho = 8.99 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^3$
 1 atm = $1.01 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$

$$v_{rcm} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = 1840 \text{ m/s} = 6624 \text{ km/h}$$

| Gas | Peso molecular* g/mol | V_{rcm} (a 0°C) m/s | Energía cinética traslacional por mol (a 0°C) $\frac{1}{2} M v_{rcm}^2$, J/mol |
|------------------|--------------------------|--------------------------|---|
| H ₂ | 2.02 | 1 838 | 3 370 |
| He | 4.0 | 1 311 | 3 430 |
| H ₂ O | 18 | 615 | 3 400 |
| Ne | 20.1 | 584 | 3 420 |
| N ₂ | 28 | 493 | 3 390 |
| CO | 28 | 493 | 3 390 |
| Air | 28.8 | 485 | 3 280 |
| O ₂ | 32 | 461 | 3 400 |
| CO ₂ | 44 | 393 | 3 400 |

~velocidad del sonido en hidrógeno= 1286 m/s

~velocidad del sonido en aire= 331m/s

CLASE 8: TERMODINAMICA

interpretación cinética de la temperatura:

$$p = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2} \longrightarrow p V = \frac{1}{3} \rho V \overline{v^2}$$

$$p V = \frac{1}{3} n M \overline{v^2}$$

n número de moles

M peso molecular

$$n R T = \frac{1}{3} n M \overline{v^2}$$

mult. x $\frac{3}{2n}$

$$\frac{3}{2} R T = \frac{1}{2} M \overline{v^2}$$

~energía cinética traslacional por mol \rightarrow Tabla

div. x N_0

$$\frac{3}{2} (R/N_0) T = \frac{1}{2} (M/N_0) \overline{v^2}$$

N_0 Avogrado: número de moléculas por mol

$$\frac{3}{2} k T = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

k constante de Boltzmann

$\frac{1}{2} m \overline{v^2}$ energía cinética traslacional por molécula

CLASE 8: TERMODINAMICA

calor específico de un gas ideal:

si las moléculas solo chocan elásticamente entre si, toda su energía interna es cinética

$$U = \frac{3}{2} n k T = \frac{3}{2} n R T \quad \rightarrow \quad \text{proporcional a la temperatura Kelvin}$$

calor específico: calor por unidad de masa necesario para sufrir un cambio de temperatura

si la unidad de masa es el mol, se lo llama capacidad calorífica molar: C (C_V V =cte., C_p p =cte.)

C_V : gas ideal en un cilindro a V =cte ($a \rightarrow c$)

$$\Delta U = Q - W \quad \text{a } V=\text{cte} \quad W = p \Delta V = 0$$

$$\Delta U = n C_V \Delta T \quad Q = n C_V \Delta T$$

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

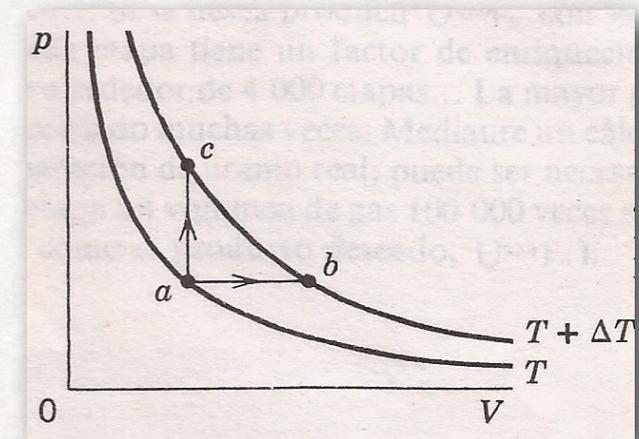
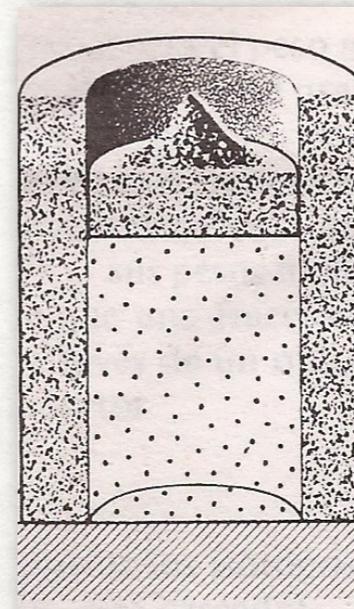
C_p : gas ideal en un cilindro a p =cte ($a \rightarrow b$)

$$\Delta U = n C_p \Delta T - p \Delta V$$

$$n C_V \Delta T = n C_p \Delta T - p \Delta V$$

$$n C_V \Delta T = n C_p \Delta T - n R \Delta T$$

$$C_p - C_V = R \quad C_p = \frac{5}{2} R$$



CLASE 8: TERMODINAMICA

proceso adiabático para un gas ideal:

$$Q = 0 \quad \Delta U = -W \quad \frac{3}{2} n R \Delta T = -p \Delta V \quad n C_V \Delta T = -p \Delta V \quad \Delta T = -\frac{p \Delta V}{n C_V}$$

$$pV = nRT \quad p \Delta V + V \Delta p = nR \Delta T \quad \Delta T = \frac{p \Delta V + V \Delta p}{nR}$$

$$\frac{p \Delta V + V \Delta p}{nR} = \frac{-p \Delta V}{n C_V}$$

$$C_V p \Delta V + C_V V \Delta p = -p \Delta V (C_p - C_V)$$

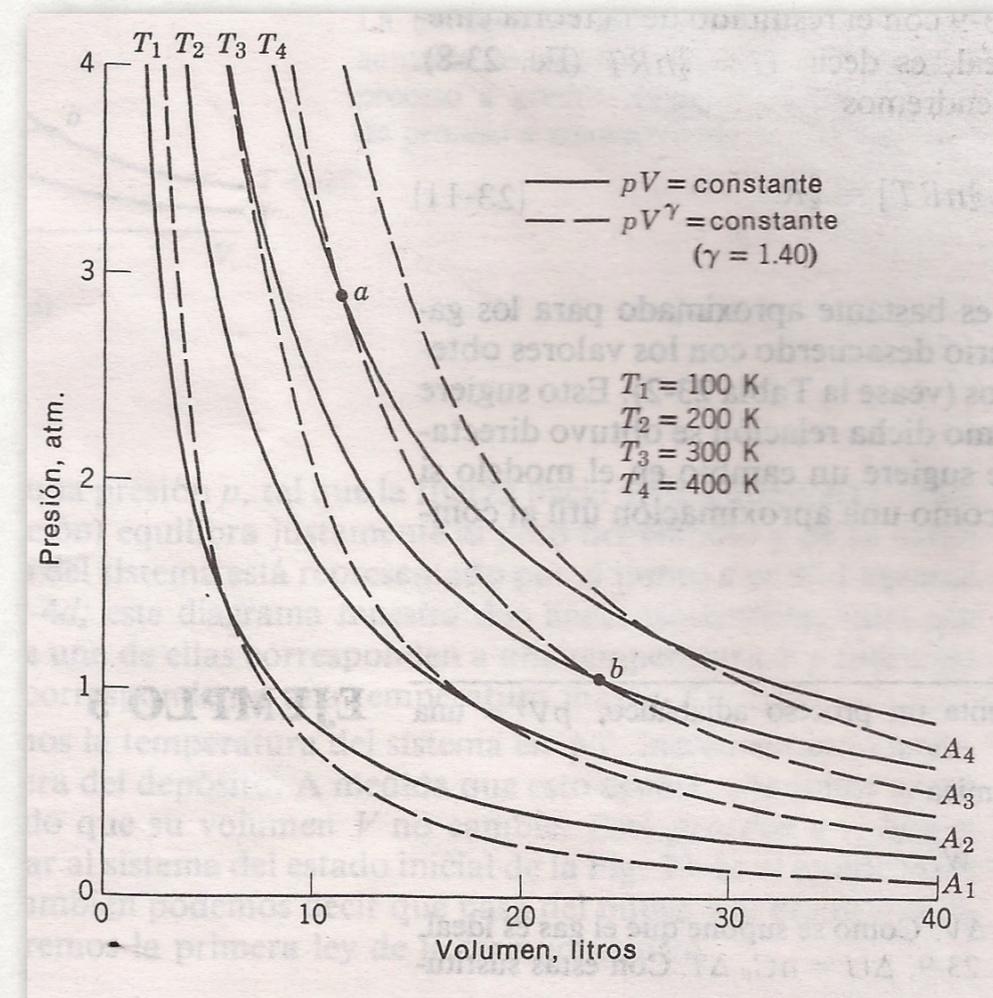
$$C_V V \Delta p = -p \Delta V C_p$$

$$\text{div. x } p V C_V \quad \frac{\Delta p}{p} = -\frac{\Delta V}{V} \frac{C_p}{C_V}$$

$$\frac{C_p}{C_V} \equiv \gamma \quad \frac{\Delta p}{p} = -\gamma \frac{\Delta V}{V}$$

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V} \longrightarrow \ln p + \gamma \ln V = cte$$

$$\ln(pV^\gamma) = cte$$



$$pV^\gamma = cte$$

CLASE 8: TERMODINAMICA

equipartición de energía: toda la discusión suponiendo solo energía cinética traslacional

$$U = \frac{3}{2}nRT \quad \sim \text{buena aproximación para gases monoatómicos}$$

$$C_V = \frac{3}{2}R \quad \gamma = \frac{5}{3} = 1.67$$

$$C_p = \frac{5}{2}R$$

$$U = 3n\left(\frac{1}{2}RT\right) + 2n\left(\frac{1}{2}RT\right) \quad \sim \text{gases diatómicos}$$

$$C_V = \frac{5}{2}R \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1.40$$

$$C_p = \frac{7}{2}R$$

$$U = 3n\left(\frac{1}{2}RT\right) + 3n\left(\frac{1}{2}RT\right) \quad \sim \text{gases poliatómicos}$$

$$C_V = 3R \quad \gamma = \frac{4}{3} = 1.33$$

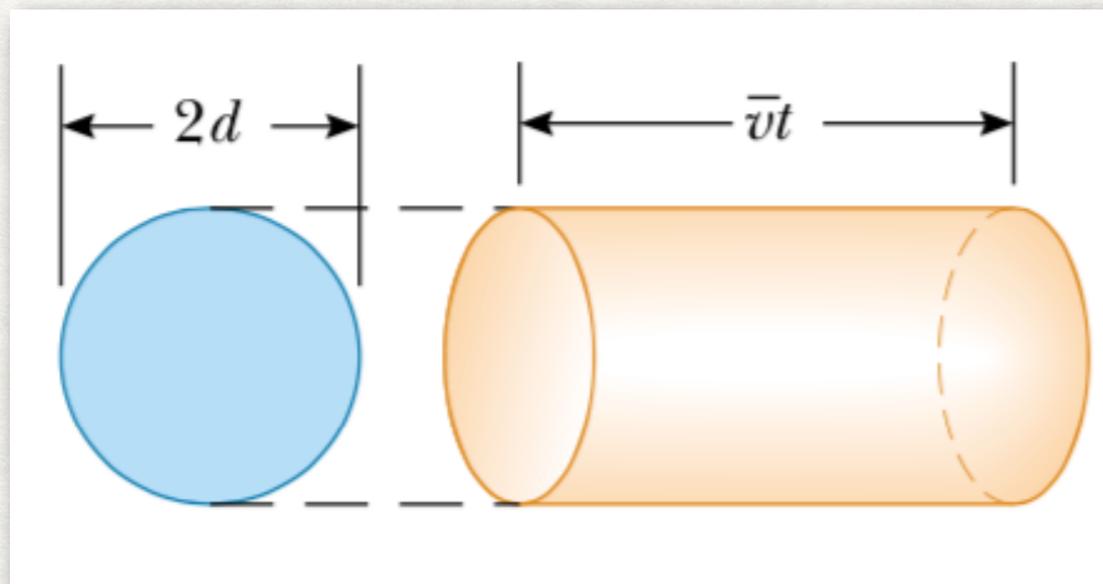
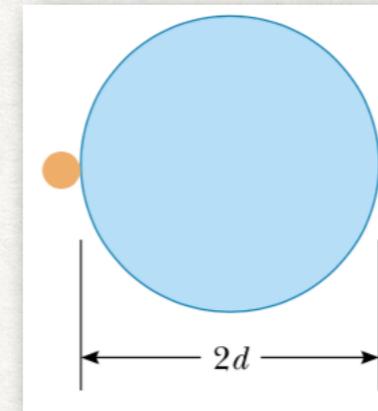
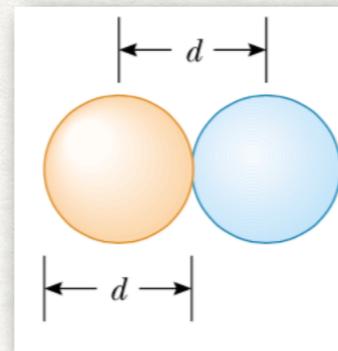
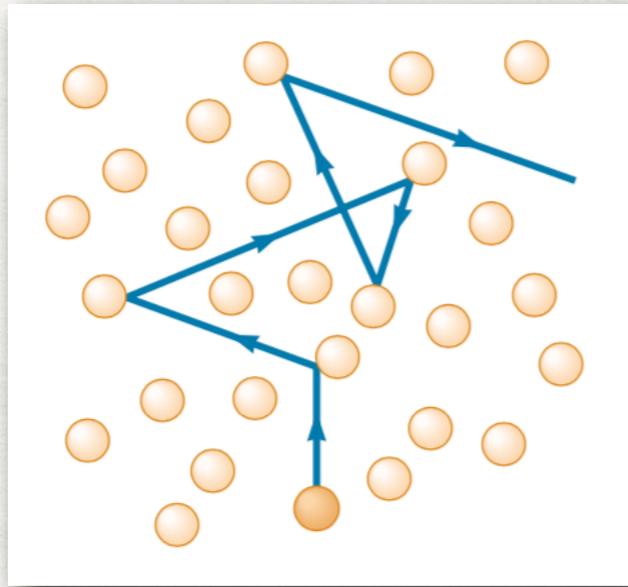
$$C_p = 4R$$

| Tipo de gas | Gas | C_p , cal/mol·K | C_v , cal/mol·K | $C_p - C_v$ | $\gamma = C_p/C_v$ |
|-------------|-------------------------------|----------------------|----------------------|-------------|--------------------|
| Monoatómico | He | 4.97 | 2.98 | 1.99 | 1.67 |
| | A | 4.97 | 2.98 | 1.99 | 1.67 |
| Diatómico | H ₂ | 6.87 | 4.88 | 1.99 | 1.41 |
| | O ₂ | 7.03 | 5.03 | 2.00 | 1.40 |
| | N ₂ | 6.95 | 4.96 | 1.99 | 1.40 |
| | Cl ₂ | 8.29 | 6.15 | 2.14 | 1.35 |
| Poliatómico | CO ₂ | 8.83 | 6.80 | 2.03 | 1.30 |
| | SO ₂ | 9.65 | 7.50 | 2.15 | 1.29 |
| | NH ₃ | 8.80 | 6.65 | 2.15 | 1.31 |
| | C ₂ H ₆ | 12.35 | 10.30 | 2.05 | 1.20 |

CLASE 8: TERMODINAMICA

camino libre medio: distancia promedio recorrida entre colisiones sucesivas

~depende del tamaño de las moléculas y del número de moléculas por unidad de volumen



n_v número de moléculas por unidad de volumen
 $n_v (\pi d^2 \bar{v} t)$ número de choques

$$\bar{l} = \frac{\bar{v} t}{n_v (\pi d^2 \bar{v} t)} = \frac{1}{n_v \pi d^2} \quad \text{camino libre medio}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2} n_v \pi d^2} \quad (\text{corrección por movimiento})$$

CLASE 8: TERMODINAMICA

camino libre medio:

moléculas de aire (0° C 1 atm):

$$d = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$v = 1 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$$

$$n_v = 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} n_v \pi d^2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm} \quad \sim \text{mil diámetros moleculares}$$

frecuencia de colisiones:

$$\frac{v}{\bar{l}} = 5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \quad \sim \text{cinco mil millones de colisiones por segundo!}$$

a 100 km de altura (10⁻³ mmHg)

$$\bar{l} = 2 \text{ mm}$$

a 300 km de altura (10⁻⁶ mmHg)

$$\bar{l} = 15 \text{ cm}$$