

1 Teoría Cinética de los gases

- Todos los materiales de la Naturaleza están compuestos por moléculas y átomos.
- Las componentes microscópicas obedecen las leyes de Newton.
- Sus movimientos son aleatorios.

2 Gas Ideal

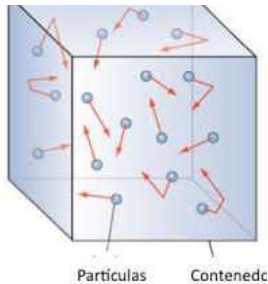


Figura 1.

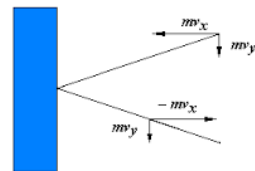


Figura 2.

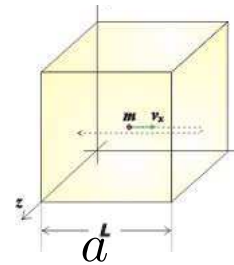


Figura 3.

Consideremos N moléculas moviéndose libremente en un recipiente cúbico de lado a , orientado a lo largo de los ejes cartesianos.

Al chocar una molécula con una pared perpendicular al eje x cambia su momentum en:

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

El tiempo que demora la molécula en chocar con la misma pared es

$$\Delta t = \frac{2a}{v_x}$$

Por lo tanto, la fuerza ejercida por la molécula sobre la pared, de acuerdo a la Tercera Ley de Newton, es:

$$F = \frac{m v_x^2}{a}$$

Dado que hay N moléculas y que la presión es $P = \frac{F}{A}$, tenemos que:

$$PV = Nm \bar{v}_x^2$$

donde \bar{v}_x es el promedio del cuadrado de la componente x de la velocidad de una molécula en el gas. Dado que las moléculas se mueven aleatoriamente, debe ser que

$$\bar{v}_x^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2 \quad (1)$$

donde \bar{v} es la velocidad cuadrática media de una molécula en el gas.

Esto es:

$$PV = \frac{1}{3} m N \bar{v}^2$$

Comparando con la ecuación de estado del gas ideal, $PV = Nk_B T$ obtenemos la importante relación:

$$\bar{K} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

Esta relación permite interpretar la temperatura como la energía cinética media de una molécula en el gas. Esta interpretación es general y se aplica a sólidos y líquidos también.

Recordando (1), se tiene que:

$$\frac{1}{2}m\bar{v}_x^2 = \frac{1}{2}m\bar{v}_y^2 = \frac{1}{2}m\bar{v}_z^2 = \frac{1}{2}k_B T$$

Esto se conoce como el **Teorema de Equipartición de la Energía**: La contribución a la energía interna de un gas de cada grado de libertad de sus moléculas es $\frac{1}{2}k_B T$

3 Calor Específico Molar de un gas ideal

Se define:

$$Q = nC_V \Delta T \text{ (volumen constante)} ; Q = nC_P \Delta T \text{ (presión constante)}$$

Consideremos un proceso a volumen constante. Por lo tanto $W = 0$. La Primera Ley da:

$$\Delta U = Q = nC_V \Delta T$$

Si C_V es constante tenemos que:

$$U = nC_V T$$

Esta relación se aplica a todos los gases ideales, sean monoatómicos o no. Para cambios infinitesimales de temperatura se tiene:

$$C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Para un gas monoatómico se encuentra:

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

Esta predicción calza bien con los gases reales monoatómicos. Consideremos un proceso a presión constante. Se tiene:

$$\Delta U = n C_V \Delta T = Q - P \Delta V = n C_P \Delta T - n R \Delta T$$

Esto es:

$$C_P - C_V = R$$

Esta conclusión se aplica a cualquier gas ideal. Para un gas ideal monoatómico se tiene:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1.67$$

4 Procesos adiabáticos para un gas ideal

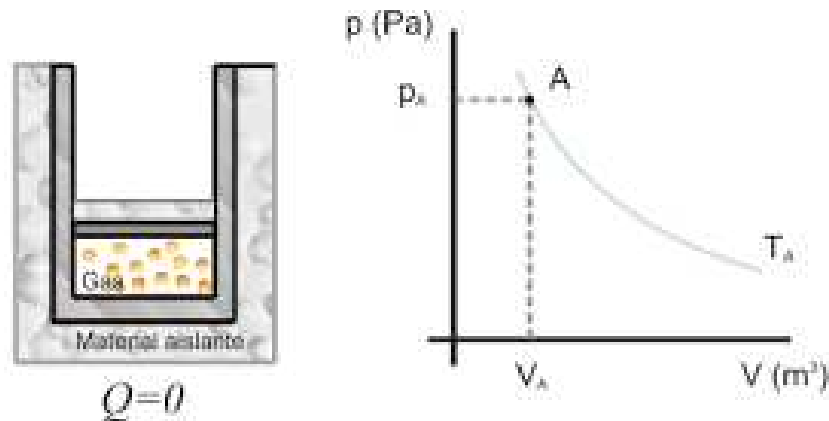


Figura 4.

En un proceso adiabático no hay intercambio de calor. De la primera ley:

$$dU = nC_V dT = -W = -PdV$$

pero:

$$PdV + VdP = nRdT$$

Despejando dT y recordando que $C_P - C_V = R$, tenemos:

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

Por lo tanto:

$$PV^\gamma = \text{constante}$$

5 La equipartición de la energía

Se puede mostrar que como consecuencia de la Física clásica, es válido el teorema de Equipartición de la energía mencionado anteriormente. Veamos ahora como se aplica a gases ideales:

i) Molécula monoatómica: 3 grados de libertad(traslación). $U = 3 \times \frac{1}{2}k_B T$. $C_V = \frac{3}{2}R$.

ii) Molécula biatómica: 3 grados de libertad(traslación)+ 2 grados de libertad (rotación con un eje invariante), $U = 5 \times \frac{1}{2}k_B T$. $C_V = \frac{5}{2}R$

iii) Molécula poliatómica: 3 grados de libertad(traslación)+ 3 grados de libertad (rotación arbitraria), $U = 6 \times \frac{1}{2}k_B T$. $C_V = 3R$

iv) Molécula diatómica con energía vibracional(resorte): $3(t)+2(r)+2(v)=7$. Esto implicaría $U = 7 \times \frac{1}{2}k_B T$. $C_V = \frac{7}{2}R$, lo que no concuerda con los experimentos.

Además C_V depende de la temperatura, lo que implica que los diferentes grados de libertad se van excitando a diferentes energías. Esto se puede entender sólo en el marco de la Mecánica Cuántica.

-**Cuantización de la energía:** Se requiere un quantum de energía adecuado para excitar los grados de libertad. Si la temperatura es muy baja sólo los grados de libertad traslacionales contribuyen al calor específico.

v) Para sólidos a altas temperaturas: Los átomos vibran en torno a sus posiciones de equilibrio. Cada uno tiene una energía: $E = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2)$. Esto es 6 grados de libertad. Esto da $C_V = 3R$ (Ley de Dulong-Petit). Esto falla a bajas temperaturas donde se requiere la Mecánica Cuántica.

6 Ley de las atmósferas

Determinemos como varía la presión con la altura sobre la superficie de la Tierra. Suponemos que es un gas ideal y que la temperatura es constante.

Sea y la altura sobre la superficie de la Tierra y n_V el número de moléculas por unidad de volumen. Se tiene:

$$dP = -m g n_V dy$$

pero

$$P = n_V k_B T$$

Lo que implica:

$$n_V(y) = n_0 e^{-\frac{m g y}{k_B T}}$$

Esta última fórmula se llama [ley de las atmósferas](#).

Para la presión se tiene

$$P = P_0 e^{-\frac{m g y}{k_B T}}$$

Se define el valor promedio

$$\langle A(y) \rangle = \frac{\int_0^\infty dy A(y) n_V(y)}{\int_0^\infty dy n_V(y)}$$

Ejemplo:

$$-\langle y \rangle = \frac{k_B T}{m g}$$

-Energía potencial gravitacional media: $\langle U \rangle = k_B T$

7 La distribución de Boltzmann

$$n_V(E) = n_0 e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

Esto es el número de moléculas por unidad de volumen que tienen energía E . Es válido también en Mecánica Cuántica.

Ejercicio:

Excitación térmica en un átomo con dos niveles.

8 Distribución de velocidades

En 1860 J.C. Maxwell descubrió la ley de distribución de velocidades de las moléculas de un gas.

Sea N_v tal que el número de moléculas del gas con módulo de la velocidad entre v y $v + dv$ es:

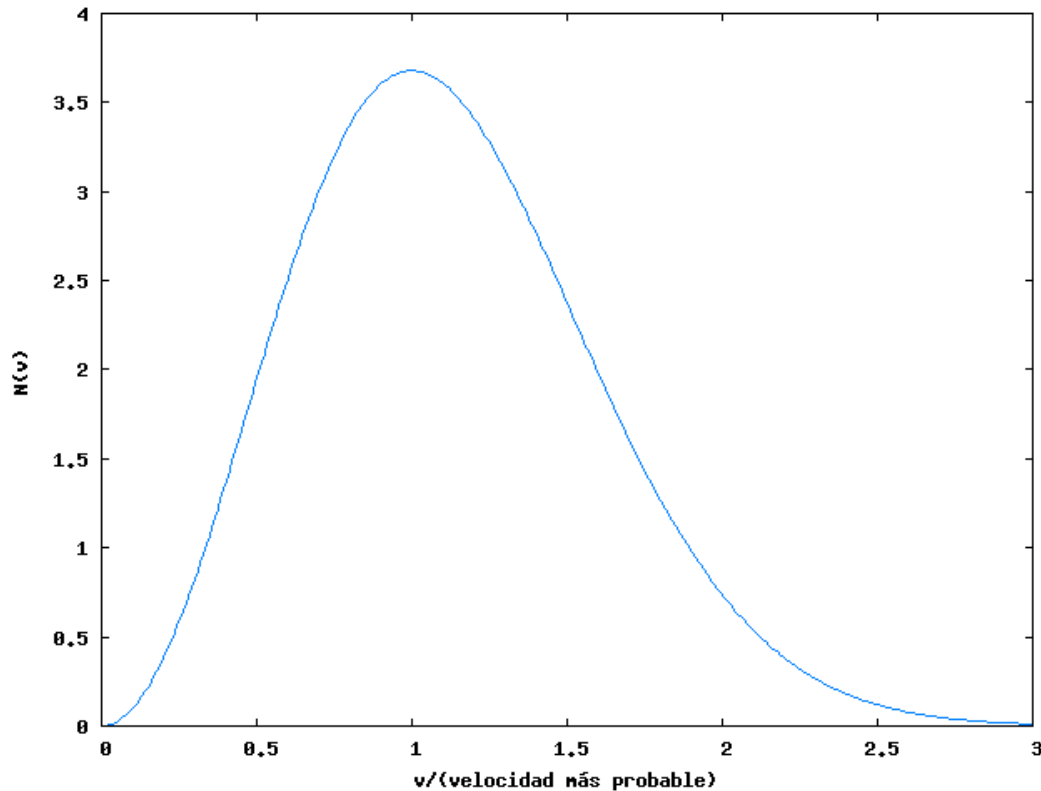
$$dN = N_v dv$$

De la Ley de Boltzmann, el número de moléculas (por unidad de volumen) que tiene energía (cinética), entre E y $E + dE$ es:

$$dN = N_0 e^{-\frac{m v^2}{2 k_B T}} d^3 v$$

Escribiendo la última expresión en coordenadas esféricas para v y recordando que hay N moléculas de gas, lo que fija N_0 , se tiene la distribución de Maxwell:

$$N_v = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m v^2}{2 k_B T}}$$



Ejercicio:

-Encontrar la velocidad más probable. R: $v_{\text{mp}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$

-La rapidez promedio. R: $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$

-La velocidad cuadrática media. R: $v_{\text{cm}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$

9 Trayectoria libre media

Las velocidades promedio de las moléculas que calculamos más arriba son grandes. Entonces por qué los olores en una pieza demoran un tiempo relativamente largo en detectarse? La razón es que las moléculas chocan entre sí. No se propagan en línea recta.

La distancia promedio recorrida por la molécula entre dos choques sucesivos se llama recorrido libre medio l . Para calcularlo imaginemos que las moléculas tienen diámetro d . Se puede ver que dos moléculas chocarán solamente si la distancia entre sus centros es menor a $2d$. En forma equivalente podemos pensar que el choque ocurre entre una molécula de radio $2d$ y otra puntual.

Consideremos el movimiento de la molécula más grande. Su rapidez promedio es $\langle v \rangle$. En un tiempo t recorre una distancia $\langle v \rangle t$. Durante este tiempo chocará con un número de moléculas:

$$N = n_V \langle v \rangle t d^2 \pi$$

Por lo tanto la distancia entre choques sucesivos es:

$$l = \frac{\langle v \rangle t}{N} = \frac{1}{\pi d^2 n_V}$$

-frecuencia de choque $f = \text{choques por unidad de tiempo} = \pi d^2 n_V \langle v \rangle$.

-tiempo libre medio $= \frac{1}{f}$.

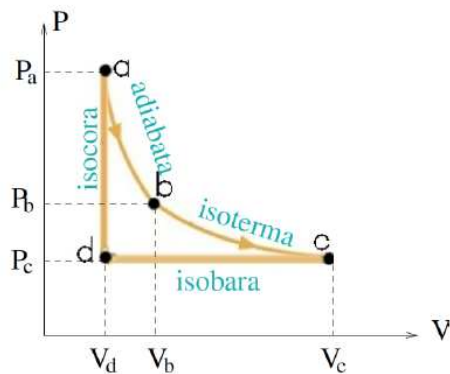
Hemos supuesto que las moléculas que chocan con la grande son estacionarias. Si incluimos su movimiento se tiene:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n_V}, \quad f = \sqrt{2} \pi d^2 n_V \langle v \rangle$$

1 Ejercicios

Ejercicio 1. 10 moles de un gas ideal diatómico se encuentran inicialmente a presión $P_a = 5 \times 10^5 \text{Pa}$, ocupando un volumen $V_a = 249 \times 10^{-3} \text{m}^3$. El gas se expande adiabáticamente hasta ocupar un volumen $V_b = 479 \times 10^{-3} \text{m}^3$. Luego el gas experimenta una transformación isotérmica hasta alcanzar la presión $P_c = 1 \times 10^5 \text{Pa}$. En seguida, el gas se comprime isobáricamente hasta un volumen $V_d = 249 \times 10^{-3} \text{m}^3$. Finalmente el gas experimenta una transformación a volumen constante, que lo devuelve al estado inicial.

- 1- Represente gráficamente, en un diagrama P-V, el proceso experimentado por el gas.
- 2- Encuentre los valores de las variables termodinámicas desconocidas en los puntos a, b, c y d del proceso.
- 3- Encuentre el flujo de calor, el trabajo realizado por el gas y la variación de energía interna en cada etapa del proceso, explicando el sentido físico de los signos asociados a los valores encontrados.



Las energías están en joules. $\gamma = \frac{7}{5}$, $U = n c_V T$, $c_V = \frac{5}{2} R$, $R = 8.314 \text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

Vértice	p (Pa)	V (m ³)	T (K)
a	$5 \cdot 10^5$	$249 \cdot 10^{-3}$	1497.5
b	$2 \cdot 10^5$	$479 \cdot 10^{-3}$	1152.7
c	$1 \cdot 10^5$	$958.3 \cdot 10^{-3}$	1152.7
d	$1 \cdot 10^5$	$249 \cdot 10^{-3}$	299.5

Tabla 1.

Proceso	ΔU (J)	Q (J)	W (J)
$a \rightarrow b$	-71 667	0	71 667
$b \rightarrow c$	0	66 458	66 458
$c \rightarrow d$	-177 338	-248 273	-70 930
$d \rightarrow a$	249 004	249 004	0
Total	0		67 278

Tabla 2.

$a \rightarrow b, PV^\gamma = \text{constante} = P_a V_a^\gamma, Q = 0$

$$W = \int_{V_a}^{V_b} PdV = P_a V_a^\gamma \int_{V_a}^{V_b} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_a V_a^\gamma}{1-\gamma} (V_b^{1-\gamma} - V_a^{1-\gamma}) = \frac{P_a}{1-\gamma} \left(V_b \left(\frac{V_a}{V_b} \right)^\gamma - V_a \right) =$$

$$\frac{P_a V_a}{1-\gamma} \left(\left(\frac{V_a}{V_b} \right)^{\gamma-1} - 1 \right) = 71667 J, \quad \Delta U = -W$$

$b \rightarrow c, P = \frac{nRT_b}{V}, \Delta U = 0$ (T es constante)

$$W = nRT_b \ln\left(\frac{V_c}{V_b}\right) = P_b V_b \ln\left(\frac{V_c}{V_b}\right)$$

$$P_b V_b = P_c V_c, \quad P_a V_a^\gamma = P_b V_b^\gamma$$

$$P_b = P_a \left(\frac{V_a}{V_b} \right)^\gamma, \quad V_c = \frac{P_b}{P_c} V_b$$

$$W = P_a V_b \left(\frac{V_a}{V_b} \right)^\gamma \ln\left(\frac{P_b}{P_c}\right) = 66458 J$$

$$Q = W$$

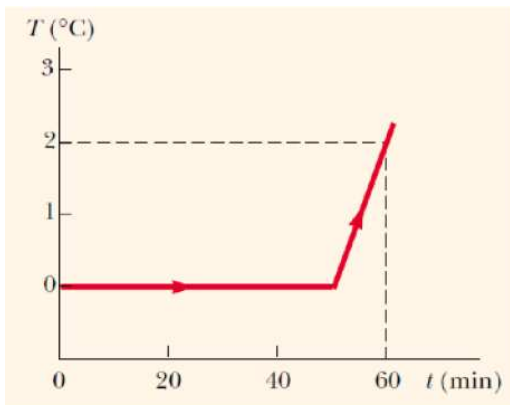
$c \rightarrow d$, $V_d = V_a$, proceso isobárico

$$W = P_c(V_a - V_c) = -70930 J$$
$$\Delta U = n c_P \Delta T = 10 \times \frac{7}{2} R(T_d - T_c) = -248273 J$$
$$Q = \Delta U + W$$

$d \rightarrow a$, proceso isócoro, $W = 0$,

$$\Delta U = n c_v \Delta T = 10 \times \frac{5}{2} R(T_a - T_d), Q = \Delta U$$

Ejercicio 2. Un recipiente para cocinar sobre un quemador lento contiene 10 kg de agua líquida y una masa desconocida de hielo, ambos en equilibrio a 0°C en $t = 0$. La temperatura de la mezcla se mide en varios instantes y el resultado se grafica como se muestra. Durante los primeros 50 min, la mezcla permanece a 0°C . Desde los 50 min a los 60 min la temperatura aumenta linealmente hasta 2°C . Sin hacer caso de la capacidad calorífica del recipiente, calcule la masa de hielo inicial.



R: $m_h = 1.44\text{kg}$, Potencia = Calor suministrado/tiempo = $Q/t = \text{constante}$.

Primeros 50 min: hielo se transforma en agua: $Q = m_h L_f, tP = m_h L_f$,

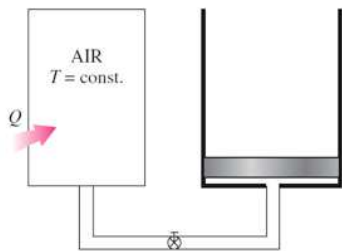
Ultimos 10 minutos: el agua se calienta: $Q = (m_a + m_h)C \Delta T = Pt'$

$$(m_a + m_h)C \Delta T / t' = m_h L_f / t$$

$$L_f = 333 \text{ kJ/kg}, C_{\text{agua}} = 4190 \text{ J/kg}$$

$$m_h = m_a \frac{C \Delta T / t'}{L_f / t - C \Delta T / t'} = 1.44\text{kg}$$

Ejercicio 3. Un tanque rígido contiene 0.4m^3 de aire (gas ideal) a 400 kPa y 30°C y está conectado por una válvula a un sistema pistón cilindro sin espacio, es decir, el pistón está en el fondo del cilindro. La masa del pistón es tal que se requiere 200 kPa para levantarlo. La válvula se abre lentamente y se deja pasar aire hasta que su presión baja a 200 kPa . Durante este proceso se intercambia calor con el entorno de modo que el aire permanece a 30°C . Calcule el calor transferido al tanque.



	Vértice	p (Pa)	V (m^3)	T (K)	n		Vértice	p (Pa)	V (m^3)	T (K)	n
R:	a	$4 \cdot 10^5$	0.4	303	63.51	}	a	$4 \cdot 10^5$	0.4	303	63.51
	b	$2 \cdot 10^5$	V_b	303			b	$2 \cdot 10^5$	$.8$	303	

Proceso isotérmico aplicado al volumen tanque + cilindro

$$n = \frac{P_a V_a}{RT_a}, P_a V_a = P_b V_b, V_b = V_a \frac{P_a}{P_b} = 0.8$$

$$W_{a \rightarrow b} = n_a R T_a \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) = 63.51 \times 8.314 \times 303 \times \ln(2) = 110897.1J, Q = 110897.1J$$

Ejercicio 4. Un cilindro contiene gas Oxígeno(diatómico)($c_p = 29.4J \text{ mol}^{-1}K^{-1}, c_v = 21.1J \text{ mol}^{-1}K^{-1}$, inicialmente a 100kPa, en un volumen de 10L, y se encuentra en equilibrio térmico con el exterior, que está a 27 °C. El gas es comprimido cuasiestáticamente, pero muy rápido, de modo que el proceso es adiabático, hasta que el volumen es 8L, y se le mantiene en ese volumen, hasta que nuevamente alcanza el equilibrio térmico con el exterior.

- Encuentre la temperatura y la presión más altas que alcanza el oxígeno en el proceso.
- Represente el proceso en diagramas P-V y T-V.
- Encuentre el trabajo realizado por el Oxígeno en todo el proceso.
- Encuentre el calor cedido por el Oxígeno en todo el proceso.

$$\gamma = 1.4$$

Vértice	p (Pa)	V (m ³)	T (K)
a	10^5	10^{-2}	300
b	P_b	$.8 \cdot 10^{-2}$	T_b
c	P_c	$.8 \cdot 10^{-2}$	300

}

Vértice	p (Pa)	V (m ³)	T (K)
a	10^5	10^{-2}	300
b	$1.37 \cdot 10^5$	$.8 \cdot 10^{-2}$	328
c	$1.25 \cdot 10^5$	$.8 \cdot 10^{-2}$	300

$a \rightarrow b$, adiabata: $Q = 0, PV^\gamma = P_a V_a^\gamma, P_b = P_a \left(\frac{V_a}{V_b}\right)^\gamma = 1.37 \times 10^5, n = \frac{P_a V_a}{RT_a}$ (número de moles), $\frac{T_b}{T_a} = \frac{P_b V_b}{P_a V_a}, T_b = T_a \frac{P_b V_b}{P_a V_a} = 328 \text{ K}$

$b \rightarrow c$, isocora, $\frac{P_c}{P_b} = \frac{T_c}{T_b}, P_c = P_b \frac{T_c}{T_b} = 1.25 \times 10^5 \text{ Pa}$

Proceso	ΔU (J)	Q (J)	W (J)
$a \rightarrow b$	233	0	-233
$b \rightarrow c$	-233	-233	0
Total	0	-233	-233

$$\Delta U = n \frac{5}{2} R \Delta T = \frac{P_a V_a}{T_a} \frac{5}{2} \Delta T, \Delta U_{a \rightarrow b} = 233 J, \Delta U_{b \rightarrow c} = -233 J$$

$$W_{a \rightarrow b} = \frac{P_a V_a}{1 - \gamma} \left(\left(\frac{V_a}{V_b} \right)^{\gamma - 1} - 1 \right) = -233 J,$$

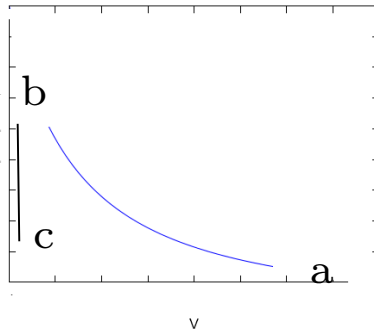


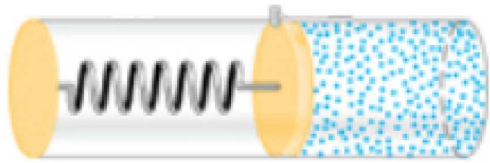
Figura 5.

La temperatura más alta es 328K

Ejercicio 5. Un gas ideal llena la porción derecha de un cilindro horizontal de 5 cm de radio. La presión inicial es de 101kPa. Un pistón movable y sin roce separa el gas de la porción izquierda del cilindro, la cual no tiene gas y contiene un resorte ideal, como muestra la figura. El pistón inicialmente está fijo y el resorte está relajado. La porción que llena el gas es de 20cm de largo. Al liberar el pistón, el gas se expande y alcanza el doble del volumen inicial. Si las temperaturas inicial y final son iguales, determine:

i) la constante del resorte,

- ii) el trabajo realizado por el gas,
- iii) el calor transferido, especificando si entra o sale del gas.



R: proceso isotérmico. $P_a V_a = P_b V_b, P_b = P_a \frac{V_a}{V_b} = \frac{1}{2} P_a = 50.5 \text{kPa}$

- i) $kx = P_b \pi r^2, (x + x_0) \pi r^2 = 2x_0 \pi r^2, x = x_0, k = \frac{P_b \pi r^2}{x_0}$
- ii) $W = nRT \ln(2) = P_a V_a \ln(2)$
- iii) $\Delta U = 0 = Q - W, Q = P_a V_a \ln(2)$ entra al sistema

Ejercicio 6. Un sistema consistente en 1kg de gas ideal a 500kPa de presión y 0.02m³ de volumen ejecuta un proceso cíclico que comprende las siguientes tres etapas: (i) expansión hasta 0.08m³ de volumen y 150kPa de presión, bajo la condición de que la presión varía linealmente con el volumen ($P = aV + b$), (ii) enfriamiento a presión constante y (iii) compresión de acuerdo a la ley $PV = \text{constante}$ que lleva al sistema de vuelta a las condiciones iniciales.

- 1) Determinar las constantes a y b de la relación $P(V)$ durante la primera etapa del ciclo.
- 3) Dibujar el ciclo termodinámico planteado en el diagrama $P - V$, indicando (sobre los ejes coordenados) los valores de las variables termodinámicas en puntos representativos del ciclo.
- 4) Calcular el trabajo realizado en cada una de las etapas e indicar si el trabajo es hecho por el sistema o por el entorno.

Ejercicio 7. S20.6 Suponga que 1.00 g de agua se vaporiza isobáricamente a presión atmosférica (1.0133×10^5 Pa). Su volumen en el estado líquido es $V_i = V_{\text{liq}} = 1.00$ cm³, y su volumen en el estado de vapor es $V_f = V_{\text{vapor}} = 1671$ cm³.

Encuentre el trabajo hecho en la expansión y el cambio en la energía interna del sistema. Ignore la mezcla del vapor de agua con el aire; imagine que el vapor simplemente expelle el aire.

$$\text{Sol: } W = P_0(V_f - V_i) = 1.0133 \times 10^5 \times 1670 \times 10^{-6} = 169.2\text{J},$$

$$Q = mL_v = 10^{-3} \times 2.26 \times 10^6 = 2260\text{J}$$

$$\Delta U = Q - W = 2.09\text{kJ}$$

Ejercicio 8. S20.7 A 1.0-kg bar of copper is heated at atmospheric pressure so that its temperature increases from 20<degree>C to 50<degree>C.

- (A) What is the work done on the copper bar by the surrounding atmosphere?
- (B) How much energy is transferred to the copper bar by heat?
- (C) What is the increase in internal energy of the copper bar?