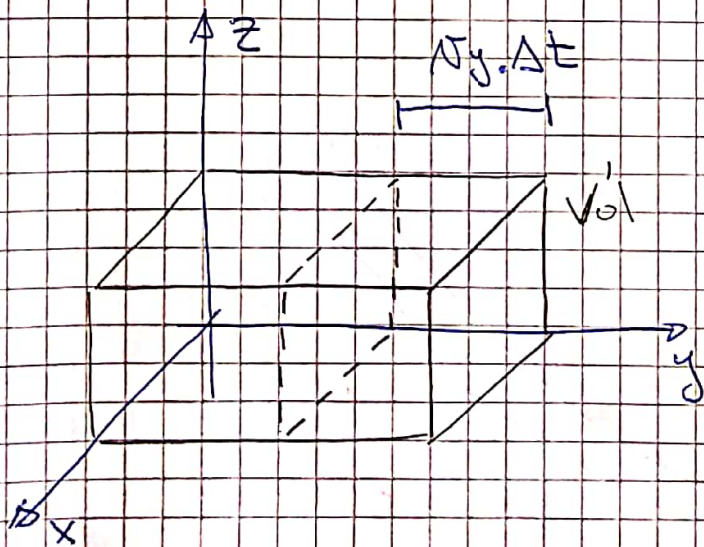


Termodinámica

- 1º el gas es un gran número de moléculas que chocan elásticamente (el sí y con las paredes)
- 2º las moléculas están separadas por dist. que son mucho mayores que su diámetro y no interactúan (salvo cuando chocan)
- 3º Se puede despreciar la gravedad, no hay posiciones preferenciales y no hay preferencia en las direcciones de las velocidades.

Los choques e/moléculas NO ALTERAN la cantidad de movimiento total



N moléculas con velocidad N_y . Queremos saber la fuerza que hacen sobre la pared de la derecha

Ya vimos que en la dirección y antes del choque $P_y^{(i)} = m N_y$ y después $P_y^{(f)} = -m N_y$

$$\Delta P = -2 m N_y$$

habrá que sumar sobre TODAS las que

Termodinámica

Chocan durante un tiempo Δt que son las que están a una distancia menor que $v_y \cdot \Delta t$ de la pared.
es decir

$$N = \frac{N_{\text{total}}}{\text{Vol}} \cdot \frac{\text{Vol}'}{\text{Vol}} = \frac{N_{\text{total}}}{V} \cdot v_y \cdot \Delta t \cdot A \cdot \frac{1}{2}$$

o en promedio la mitad van hacia la derecha y la otra mitad a la izquierda.

Entonces

$$\Delta P_y = N(-2m v_y) = \frac{N_{\text{total}}}{V} v_y \Delta t \cdot A \cdot \frac{1}{2} (-2m v_y)$$

$$\Delta P_y = -\frac{N_{\text{total}}}{V} m v_y^2 \cdot A \cdot \Delta t$$

$$\frac{\Delta P_y}{\Delta t} = -\frac{N_{\text{total}}}{V} m v_y^2 A$$

Fuerza por unidad de tiempo que la pared le hace al gas.

$$\frac{\Delta P_y}{\Delta t} = \frac{N_{\text{total}}}{V} m v_y^2 A$$

Fuerza que el gas le hace a la pared por unidad de tiempo.

$$\text{Presión} = \frac{F}{A} = \frac{N_{\text{total}}}{V} m v_y^2 \frac{A}{A}$$

$$\text{Presión} \cdot V = N_{\text{total}} m v_y^2$$

Termodinámica

Para tener en cuenta que no todas las moléculas tienen la misma velocidad hay que usar $(v_y^2)_{\text{media}}$

$$P \cdot V = Z N \left(\frac{1}{2} m v_y^2 \right)_{\text{media}} = N k T$$

ecuación de estado

entonces

$$\left(\frac{1}{2} m v_y^2 \right)_{\text{media}} = \frac{1}{2} k T \Rightarrow (v_y^2)_m = \frac{k T}{m}$$

energía cinética media asociada al movimiento en el eje y

Se pueden encontrar resultados análogos para X y para Z, además

$$(v_y^2)_m = (v_x^2)_m = (v_z^2)_m$$

entonces

$$(v^2) = (v_x^2)_m + (v_y^2)_m + (v_z^2)_m = 3 (v_y^2)_m$$

y la energía cinética total

$$\overline{E_c} = \left(\frac{1}{2} m v^2 \right)_m = 3 \cdot \left(\frac{1}{2} m v_y^2 \right)_m = 3 \cdot \frac{1}{2} k T$$

$$\overline{E_c} = \frac{3}{2} k T$$

La temperatura absoluta es una medida de la energía cinética de traslación.

Termodinámica

Distribución de Maxwell-Boltzmann

$$dN = N f(v) dv \quad f(v) \text{ función de dist.}$$

↑
nº de moléculas con velocidades comprendidas entre v y $v+dv$

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

$$v_{\text{mas Probable}} \Rightarrow \frac{df(v)}{dv} = 0 \quad v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Con esta distribución, la velocidad media cuadrática es

$$(v^2)_m = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 N f(v) dv = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv$$

es decir

$$(v^2)_m = \int_0^{\infty} v^2 \left[\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right] dv$$

$$(v^2)_m = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \cdot \int_0^{\infty} v^4 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$
$$\frac{3}{8} \sqrt{\pi} \cdot \left(\frac{2kT}{m} \right)^{5/2}$$

$$(v^2)_m = \frac{3kT}{m}$$

coincido con lo hallado en Teoría cinética de gases

Termodinámica

Sabiendo como se distribuyen las velocidades podemos ver como lo hace la energía

si $dN = N f(E) dE$ es el nº de moléculas con energía E y $E+dE$

$$\text{Pero } E = \frac{1}{2} m v^2 \Rightarrow v = \left(\frac{2E}{m} \right)^{1/2}$$

$$dE = m v dv \Rightarrow \frac{dE}{m} = v dv$$

$$dN = C \cdot v^2 e^{-\frac{m v^2}{2kT}} dv = C \cdot v \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot \underbrace{v dv}_{\frac{dE}{m}}$$

entonces

$$dN = C \left(\frac{2E}{m} \right)^{1/2} \cdot e^{-E/kT} \frac{dE}{m}$$

$$dN = \underbrace{\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2}{m} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{m} E^{1/2} e^{-E/kT}}_{f(E)} dE$$

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

La energía mas probable $\frac{df(E)}{dE} = 0$

$$E_m = \int_0^{\infty} E f(E) dE \neq \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

Termodinámica

Calor \equiv Energía

Se transfiere espontáneamente desde cuerpos con mayor T a cuerpos con menor T

Cuando se le suministra calor a un cuerpo aumenta su temperatura (y viceversa)

$$Q = C \Delta T = mc \Delta T$$

↑
Capacidad
Térmica

↑
calor
específico

} energía necesaria
p/ elevar 1° la T
de 1 kg de sust.

Históricamente el calor se mide en calorías pero, también se puede medir en Joules

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ Joules}$$

El calor específico del agua es MUY grande!

calorímetros

$$Q_M^S = M_M C_M \Delta T_M = M_M C_M (T_e - T_0^M)$$

$$Q_{H_2O}^E = M_{H_2O} C_{H_2O} \Delta T_{H_2O} = M_{H_2O} C_{H_2O} (T_e - T_0^{H_2O})$$

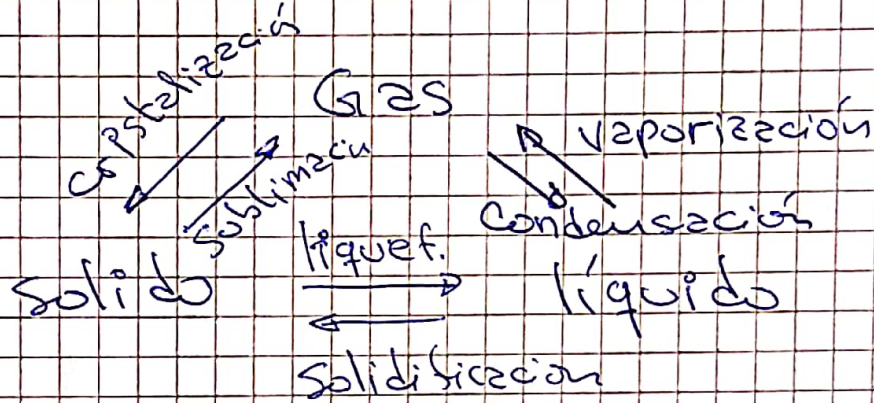
Si el Metal se enfría $Q_M^S < 0$ si el agua se calienta $Q_{H_2O}^E > 0$, si no hay pérdidas

$$Q_{H_2O}^E + Q_M^S = 0$$

Termodinámica

Cambios de fase $\Rightarrow T = cte$

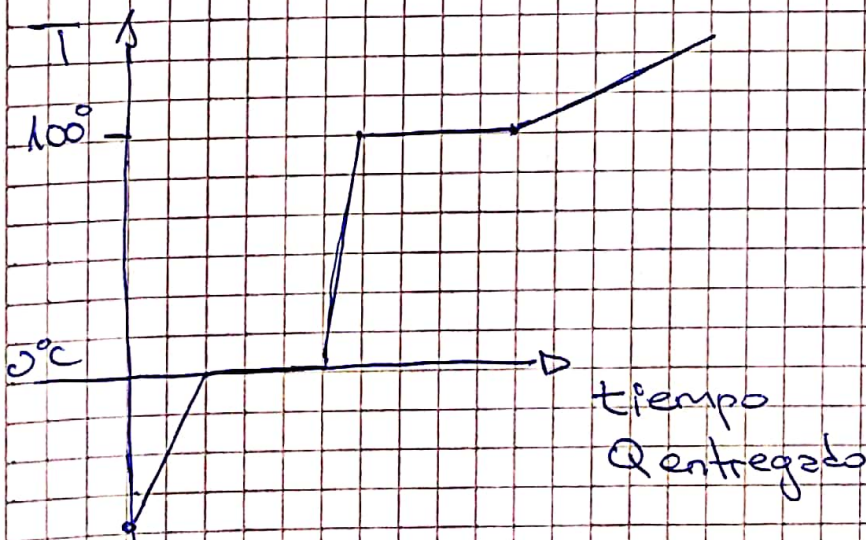
Todo la energía (calor) entregada se use para cambiar el estado de la materia



Cada sustancia se caracteriza por su calor latente necesario para el cambio de estado

$$Q = mL$$

- L_v (vaporización / condensación)
- L_s (solidificación / licuefacción)
- L_c (sublimación / cristalización)



Termodinámica

Primer principio de la Termodinámica
conservación de la energía.

$$\Delta U = \delta Q + \delta W$$

$$\delta Q = dU + \delta W$$

El cambio de energía interna es igual al calor absorbido (cedido) más el trabajo realizado.

U es una función de Estado

ΔU es independiente del camino

En un gas Ideal solo puede ser energía cinética, de modo que

$$U = \bar{E}_c = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

El experimento de Joule confirma la independencia con V y P



$$P^f \neq P^i$$

$$V^f \neq V^i$$

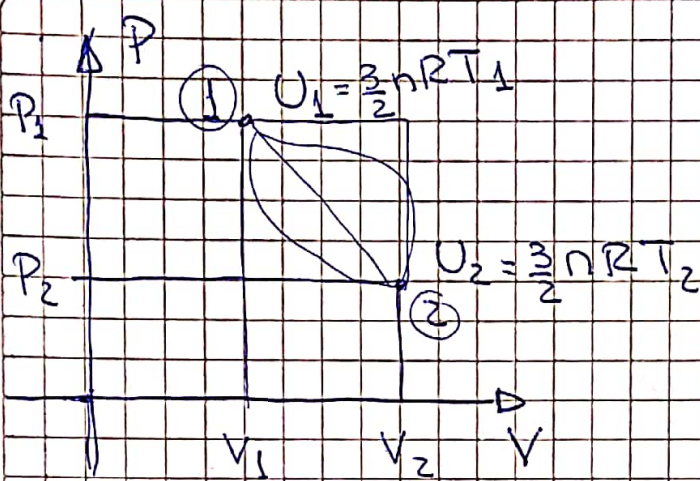
$$T^f = T^i$$

$$\delta W = 0$$

$$\delta Q = 0$$

$$\Delta U = 0$$

Termodinámica



$$P \cdot V = nRT$$

La energía interna es función de Estado de EQUILIBRIO

Procesos Cuasiestáticos

La definición de Trabajo es

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

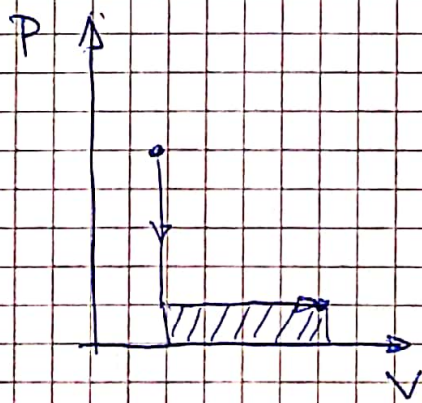
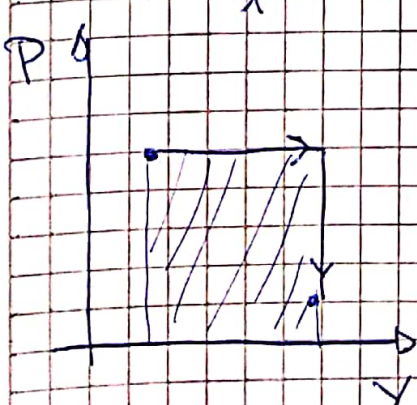
En el caso de un gas en un cilindro con un embolo móvil

$$dW = P \cdot A \cdot dx = P dV$$

Convención de signos!

Si se expande "gasta" su energía interna

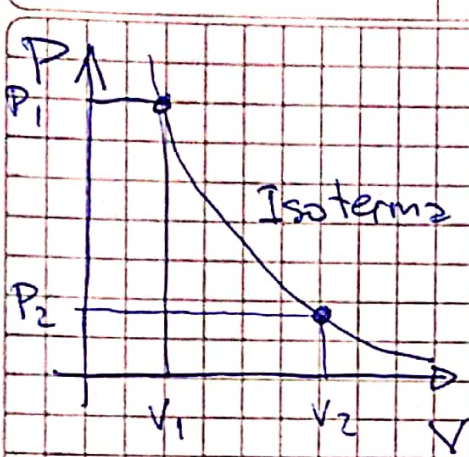
$$W = - \int_i P dV$$



No es independiente del camino

Tampoco debe serlo δQ ya que debe compensar δW

Termodinámica



$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$P \cdot V = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V}$$

$$W = nRT [\ln V_2 - \ln V_1] = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Como se calcula el calor?

En el caso de los gases hay que distinguir entre procesos a $V = \text{cte}$ y $P = \text{cte}$

Si el proceso es a $V = \text{cte}$ el trabajo es cero y el calor es igual al cambio de energía interna U

$$\left. \begin{array}{l} V = \text{cte} \quad \Delta Q|_V = \Delta U \\ nC_V \Delta T = \frac{3n}{2} R \Delta T \end{array} \right\} C_V = \frac{3}{2} R$$

$P = \text{cte}$

$$\Delta Q|_P = nC_P \Delta T = \Delta U + \Delta W$$

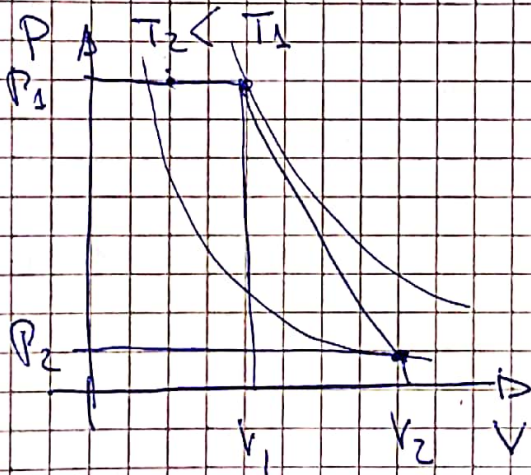
Primer
Principio

$$nC_P \Delta T = nC_V \Delta T + P \Delta V = nC_V \Delta T + nR \Delta T$$

Ecuación
de estado

$$\left. \begin{aligned} n C_p \Delta T &= n C_v \Delta T + n R \Delta T \\ n C_p \Delta T &= n (C_v + R) \Delta T \end{aligned} \right\} \begin{aligned} C_p &= C_v + R \\ C_p &= \frac{5}{2} R \end{aligned}$$

Procesos Adiabáticos $\Delta Q = 0$



$$\Delta U = \int -\delta W$$

$$dU = -P dv$$

$$n C_v dT + \frac{nRT}{V} dv = 0$$

$$n C_v \frac{dT}{T} + n R \frac{dv}{V} = 0$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_v} \frac{dv}{V} = 0$$

$$C_p - C_v = R$$

$$\frac{C_p - C_v}{C_v} = (\gamma - 1)$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \longrightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dv}{V} = 0$$

$$\ln(T) + (\gamma - 1) \ln V = \text{cte}$$

Usando propiedades de los logaritmos

$$\ln [T \cdot V^{\gamma-1}] = \text{cte}$$

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{cte}' \neq$$

Usando la ec de estado

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$\frac{PV}{nR} = T$$

$$\frac{P \cdot V}{nR} \cdot V^{\gamma-1} = \text{cte}$$

Termodinámica

$$P \cdot V^\gamma = \text{cte} \Rightarrow P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

El Trabajo en una adiabática es igual al cambio de U

$$\Delta W = -n C_v \Delta T = -n C_v (T_2 - T_1) = n C_v (T_1 - T_2)$$

$$\Delta W = n C_v \left(\frac{P_1 V_1}{nR} - \frac{P_2 V_2}{nR} \right) = \frac{(P_1 V_1 - P_2 V_2)}{\frac{R}{C_v}}$$

$$\Delta W = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}$$