



Universidad  
Rey Juan Carlos

**Grado en Ciencias  
Experimentales**

**Diapositivas clases Termodinámica y Física  
Estadística, Tems 1-6 (curso 2022-2023)**

**Profesor: Rubén Capeáns**

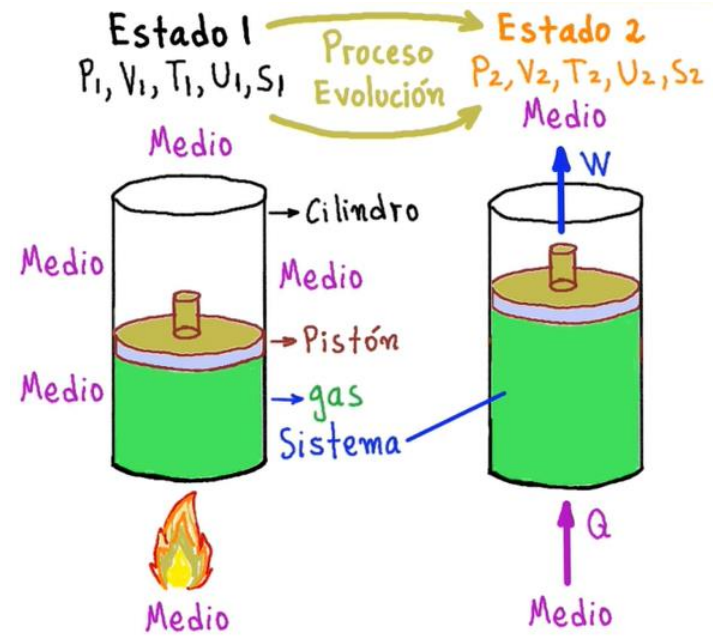
# TEMA 1: Introducción a la Física Térmica

**Nota:** tenéis una excelente introducción de este tema en el libro “Termodinámica Fundamental” (Tema 2).

El libro se encuentra disponible para su descarga gratuita en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/libro?codigo=267968>

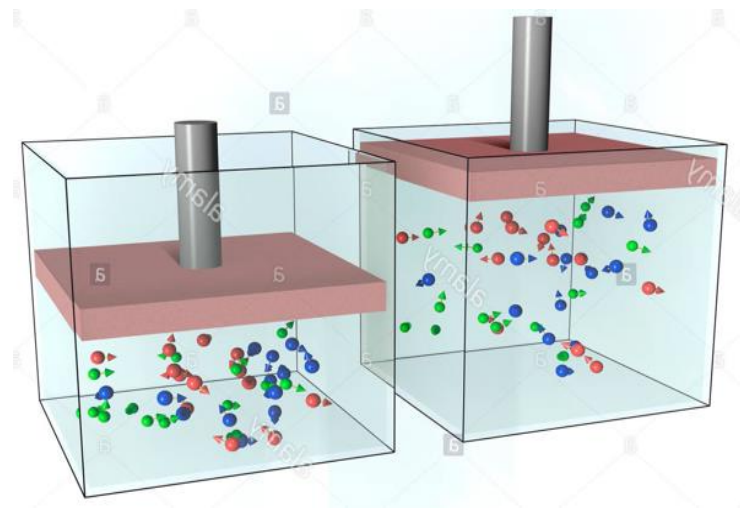
# Termodinámica:

Rama de la física que estudia las transformaciones de la materia asociada con sus variaciones de temperatura, así como la energía intercambiada en esas transformaciones. Su objeto de estudio es el sistema termodinámico: región del espacio que contiene un gran número de átomos /moléculas etc. Desconoce las variables microscópicas de las que emergen.



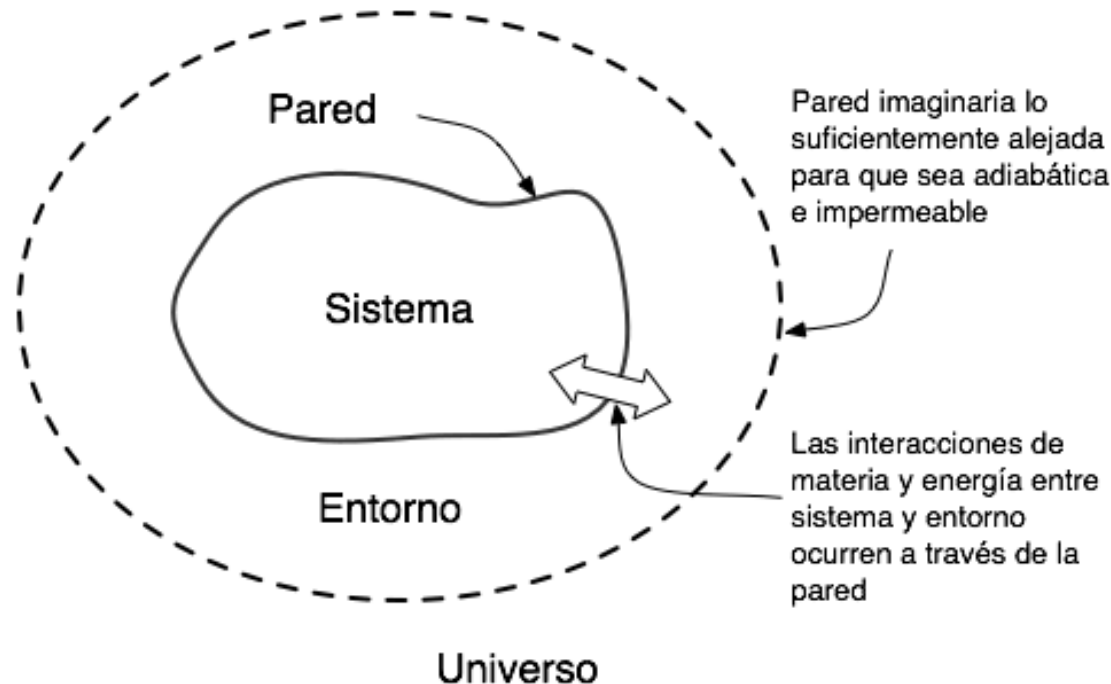
# Física Estadística:

Establece la conexión entre mundo microscópico y macroscópico.



## Definiciones:

**Sistema termodinámico:** cualquier región del espacio físico que contiene en su interior un gran número de individualidades (átomos, moléculas, fotones etc).

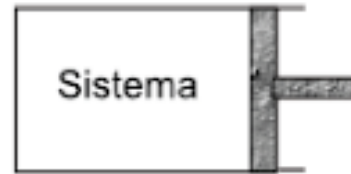


Un **sistema se dice aislado** si no intercambia nada con el entorno

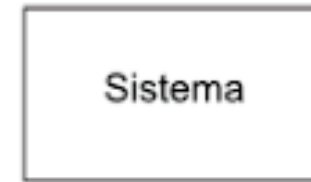
## Tipos de fronteras :

- En relación al movimiento:

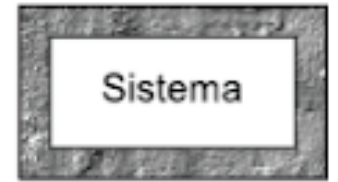
- Rígidas
- Móviles



Pared Móvil



Pared Rígida



Pared Adiabática

Figura 1.4: Tipos de Paredes en Sistemas Termodinámicos

- En relación al intercambio de energía :

- Adiabáticas**: no hay intercambio de calor  $Q$  entre sistema y entorno
- Diatérmanas**: sí puede haber intercambio de  $Q$ .

- En relación al intercambio de materia :

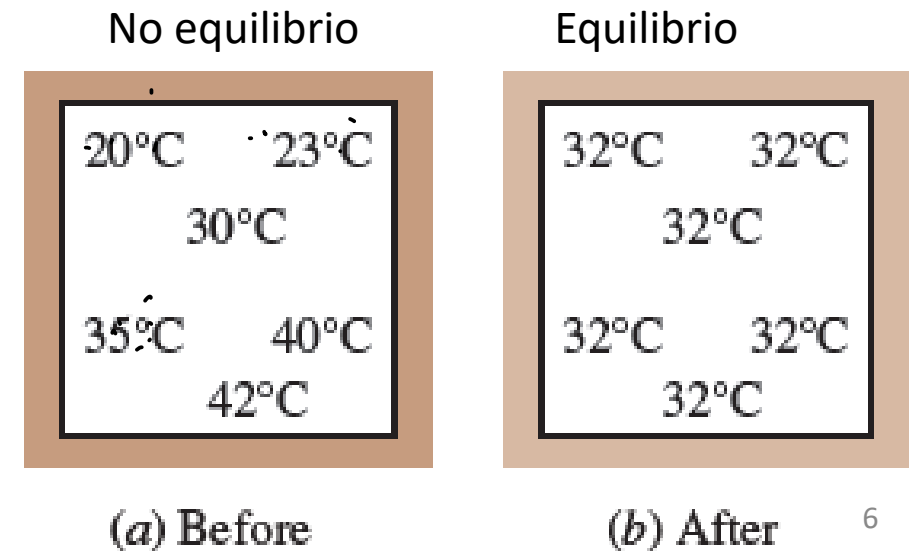
- Impermeables**: no dejan pasar materia
- Permeables**: dejan pasar materia
- Semipermeables**: dejan pasar alguna/s especie/s de materia

## Descripción de sistemas termodinámicos

- **Estado de un sistema:** condiciones en las que se encuentra un sistema
- **Descripción microscópica** → microestado  
Se especifican las variables individuales de cada partícula del sistema como, por ejemplo, posición y velocidad. Para sistemas con muchas partículas esto es inviable.
- **Descripción macroscópica** (cuando sea posible) → macroestado  
Se especifican variables macroscópicas del sistema. Éstas son variables que dependen del conjunto de partículas como por ejemplo el volumen, la presión y la temperatura.

## Descripción de sistemas termodinámicos

- En termodinámica clásica la descripción macroscópica solo se admite cuando el sistema alcanza un estado de **equilibrio termodinámico**.
- Se dice que un sistema está en equilibrio termodinámico cuando alcanza un estado (macroestado) que no cambia con el tiempo, y además no existe ningún flujo neto de energía o materia a través de su frontera. Para identificarlo, aislamos el sistema, y su estado(macroestado) no debe cambiar.
- Subequilibrios: mecánico, térmico, químico



# Descripción de sistemas termodinámicos

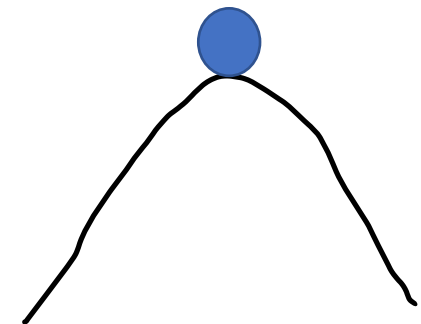
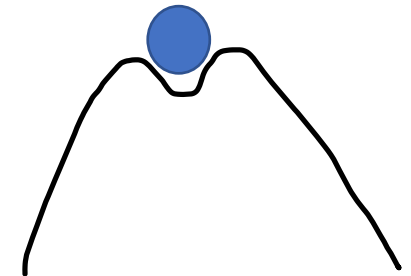
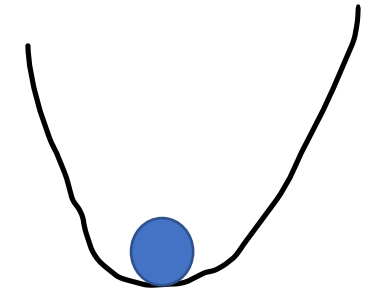
- Tipos de equilibrios:

- Estable (vuelve a su estado bajo perturbaciones)

- Metaestable (es localmente estable, pero una perturbación grande lo mueve de estado.)

<https://www.youtube.com/watch?v=kEHdyiBMgAg>

- Inestable (cualquier perturbación lo desplaza de su estado)

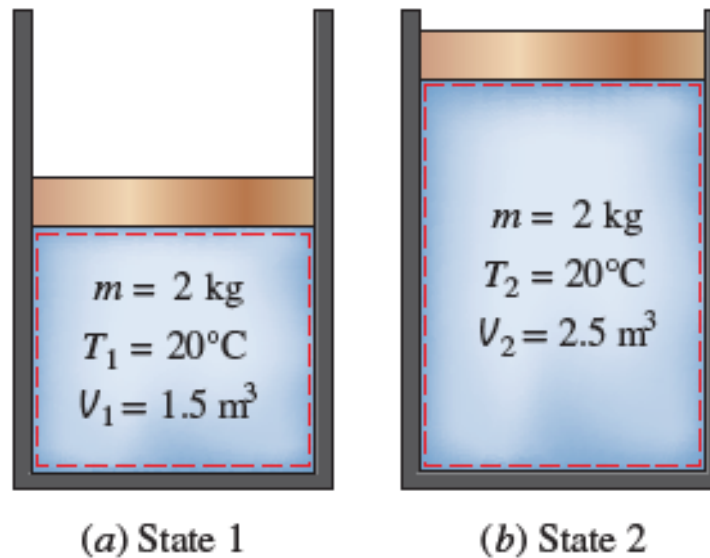




# Descripción de sistemas termodinámicos

- Variables de estado:

Variables de estado (macroestado): conjunto de parámetros macroscópicos que especifican el estado (macroestado) del sistema. Ej:  $P$ ,  $V$ ,  $n$ ,  $T$ .



## Descripción de sistemas termodinámicos

Dentro de las variables de estado podemos distinguir:

- Variables extensivas:  
Aquellas que son proporcionales a la masa (extensión) del sistema. Masa, Volumen, Carga eléctrica..
- Variables intensivas:  
Aquellas que no dependen de la masa (extensión) del sistema. Temperatura, Presión, Densidad..

Regla: extensiva/extensiva= intensiva.

Se usa mucho extensiva/(masa del sistema) → valor específico.

Ej: Volumen específico.

También se usa extensiva/(moles del sistema) → valor molar.

Ej: Volumen molar

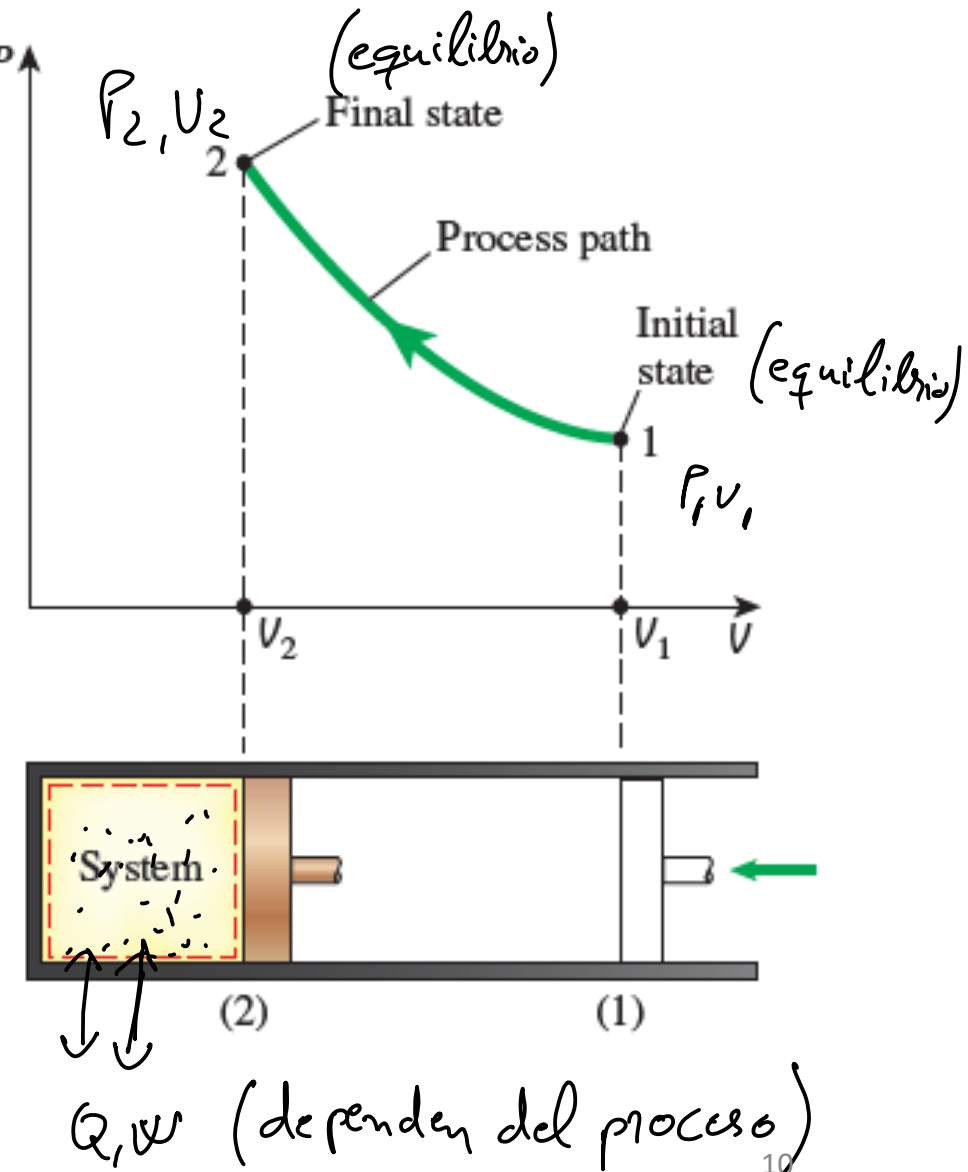
## Proceso termodinámico

Un sistema experimenta un proceso termodinámico cuando pasa de un estado de equilibrio a otro estado de equilibrio. Este cambio será debido a una interacción con el medio exterior o por la modificación de alguna ligadura del sistema.

Nota: para describir un sistema y su evolución no es suficiente con conocer algunas variables de estado, puede ser necesario conocer otras cantidades que no son variables de estado (como el calor o el trabajo que se intercambia a través de la frontera).

$Q, W$

no son variables de estado

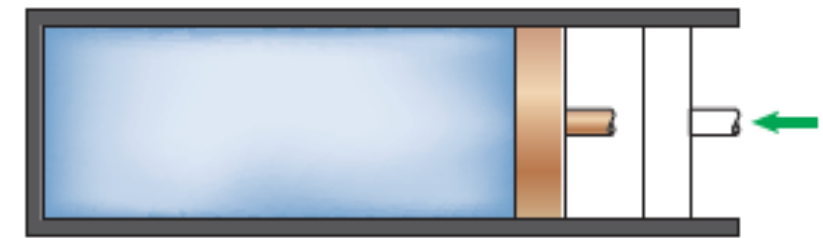


## Clasificación procesos termodinámicos

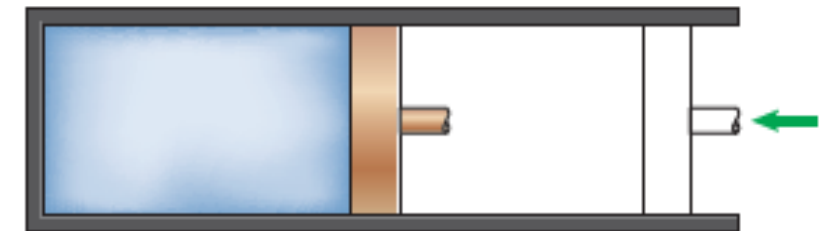
Por su rapidez:

-**Proceso cuasiestático** : suficientemente lento para que los estados intermedios sean de equilibrio o muy cerca del equilibrio. Aunque son procesos idealizados, son muy importantes porque permiten un estudio “sencillo” y pueden aproximar el comportamiento de muchos sistemas reales. Son los que mayoritariamente veamos en la asignatura. Link con reversibilidad.

-**Proceso no cuasiestático**: suficientemente rápido como para impedir que el sistema alcance durante el proceso estados intermedios de equilibrio.



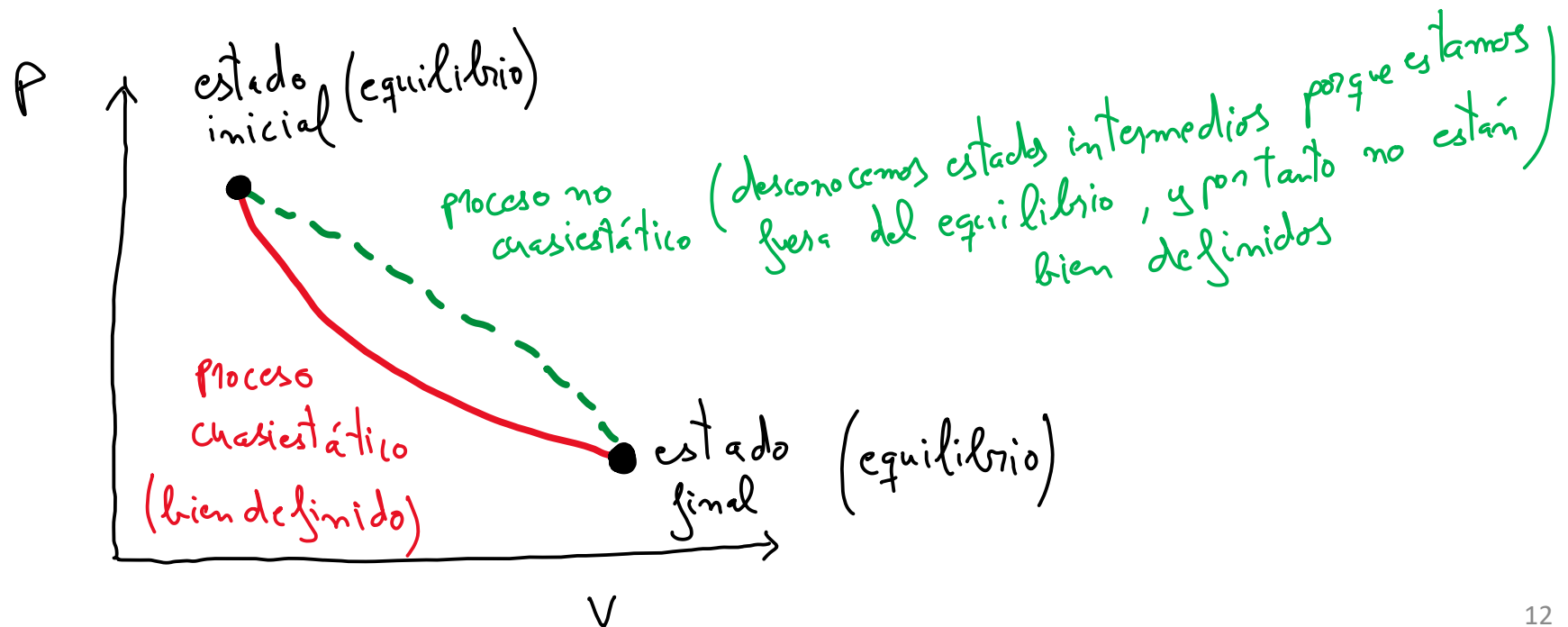
(a) Slow compression  
(quasi-equilibrium)



(b) Very fast compression  
(nonquasi-equilibrium)

## Proceso termodinámico

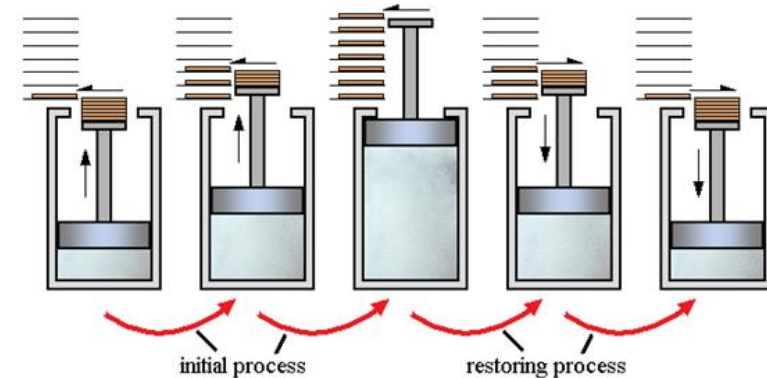
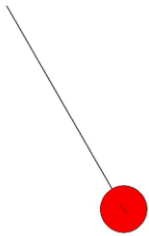
- Si el proceso es cuasiestático, se dibuja línea continua. Trabajaremos en la mayoría con estas representaciones.
- Si el proceso no es cuasiestático, se dibuja línea discontinua.



# Clasificación procesos termodinámicos

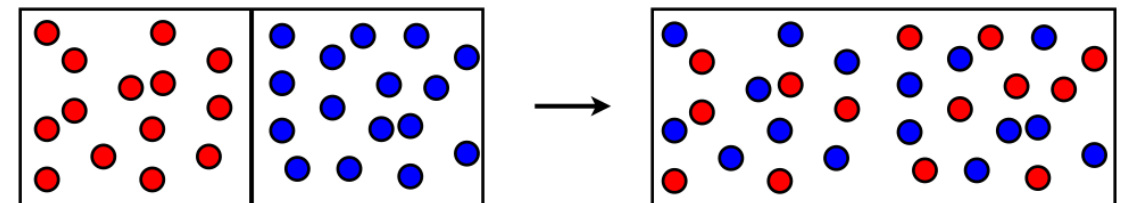
**-Proceso reversible:** Idealización. Podemos restaurar el estado inicial del universo. Debe ser cuasiestático y no disipativo. Muy importantes en termodinámica.

Animation of simple pendulum via DDFIS



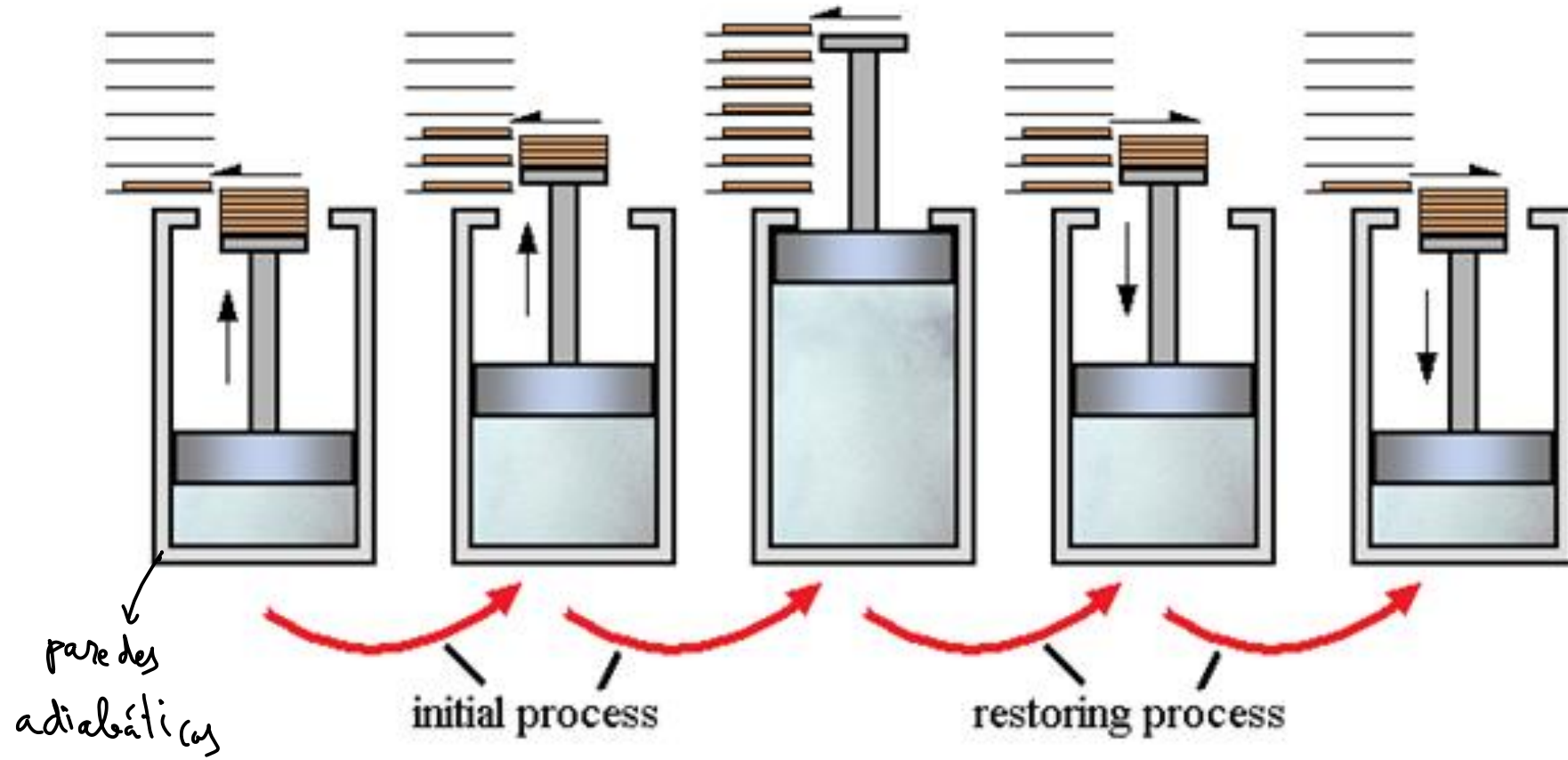
**-Proceso irreversible:** en la práctica todo proceso real será irreversible.

Motivos: rozamiento, turbulencia,  
ondas internas, difusión o mezcla.



Difusión: proceso irreversible

# Ejemplo de proceso reversible (idealizado)

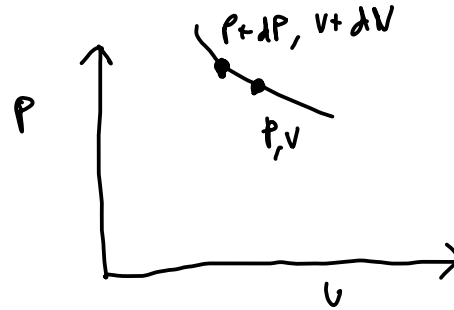


# Clasificación procesos termodinámicos

**-Proceso infinitesimal:** proceso en el que las variables de estado tienen una variación infinitesimal.

$$P \rightarrow P+dP$$

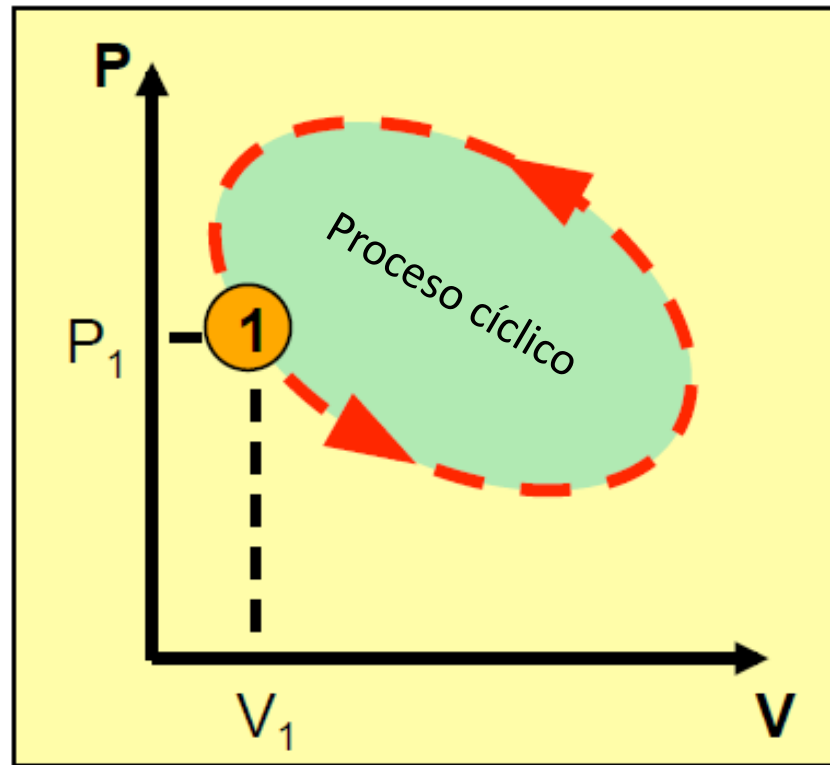
$$V \rightarrow V+dV$$



Todo proceso cuasiestático es una sucesión de procesos infinitesimales. Por tanto, la variación de las variables en el proceso se puede obtener por integración.

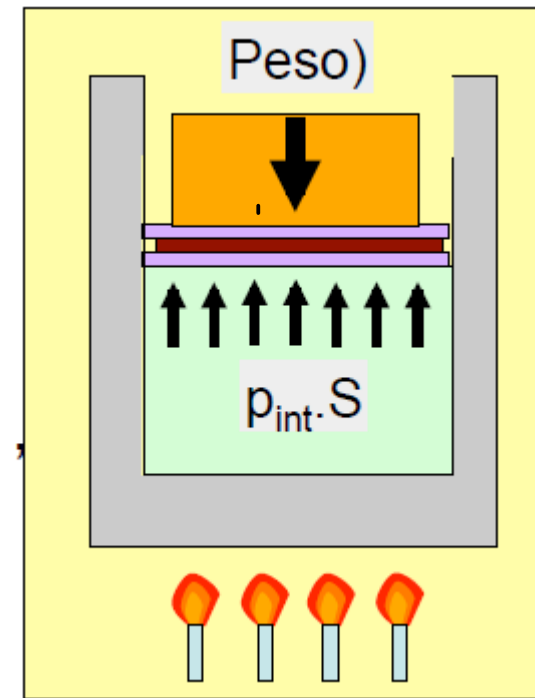
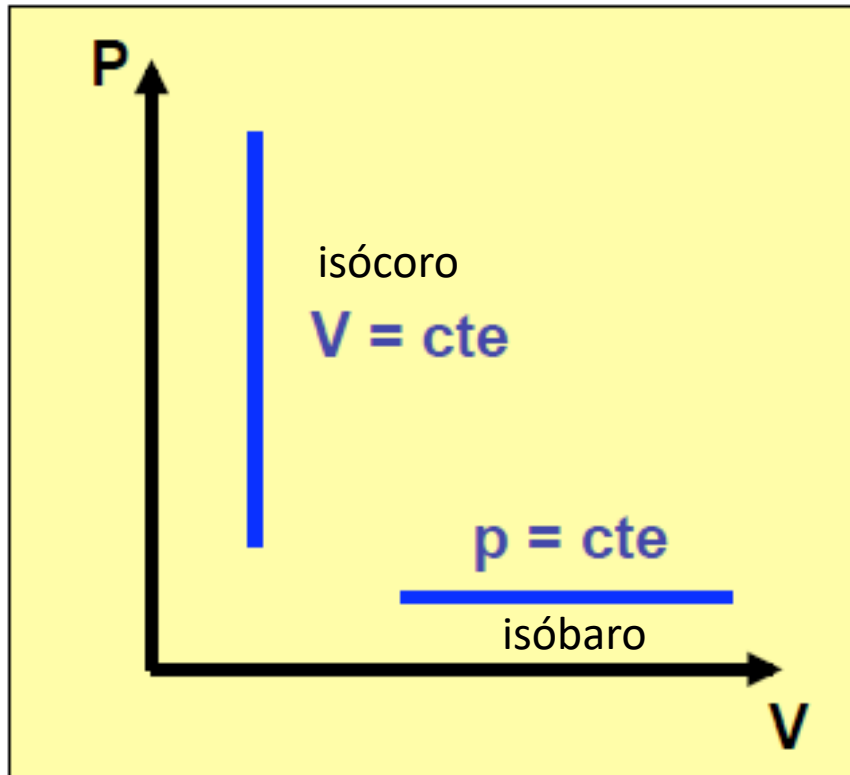


**Proceso Cíclico:** Proceso que vuelve al estado inicial después de pasar por algún estado intermedio.

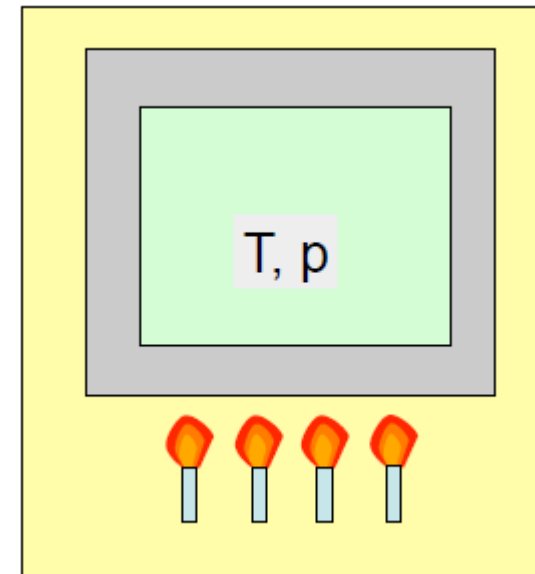


# Algunos procesos termodinámicos interesantes

Representación

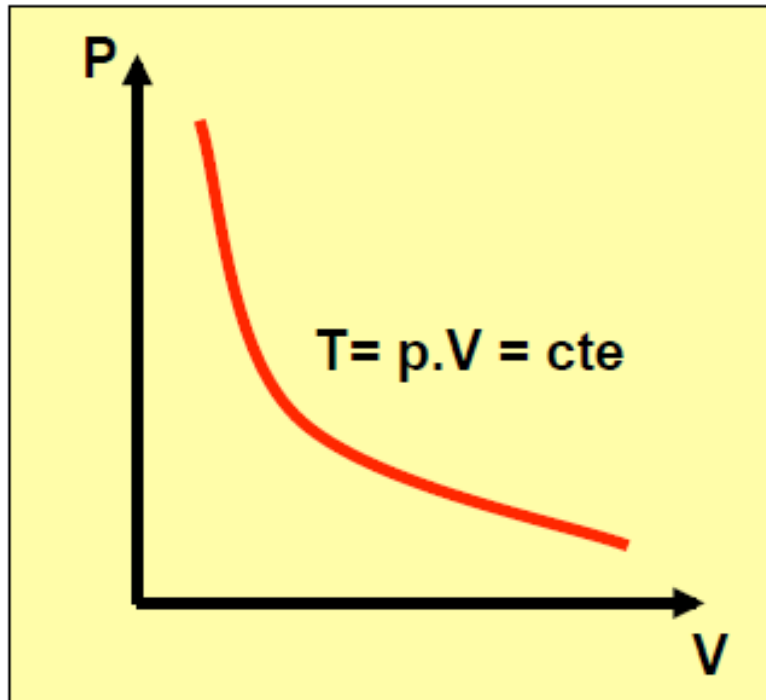


**Proceso isóbaro**  
( $P=cte$ )

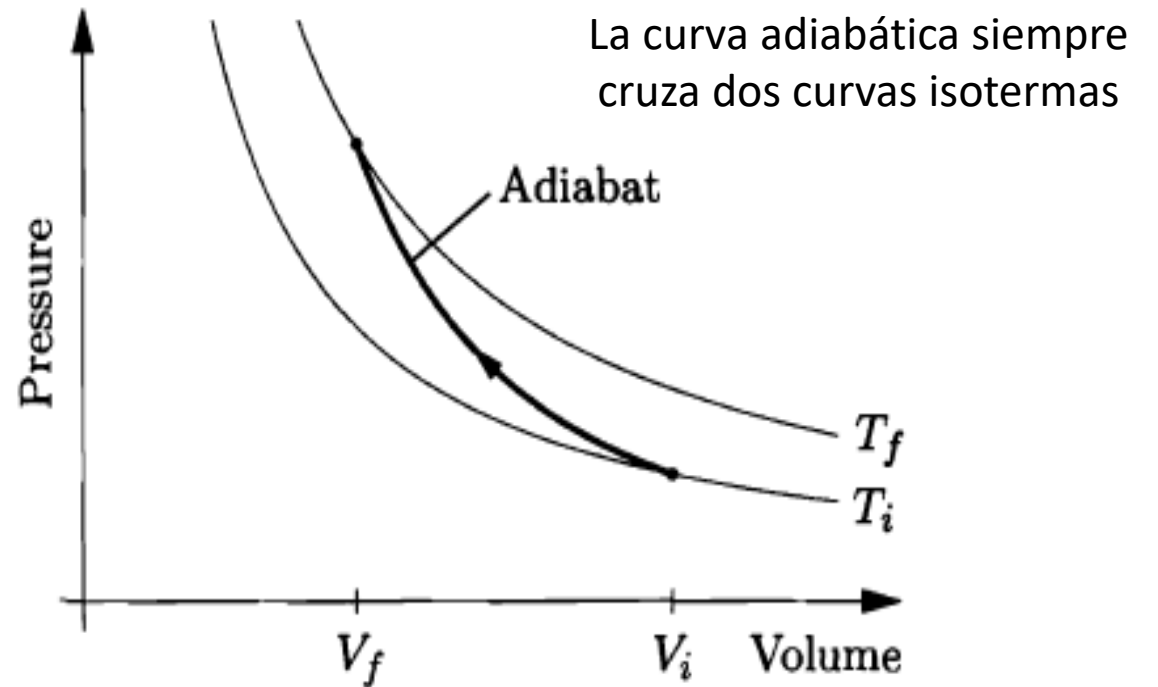


**Proceso isócoro**  
( $V=cte$ )

## Algunos procesos termodinámicos interesantes



**Proceso isoterma** ( $T = \text{cte}$ )



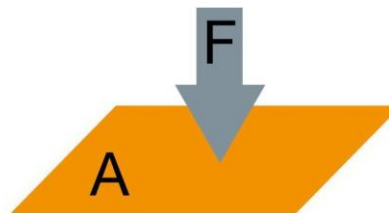
**Proceso adiabático** (no hay intercambio de calor  $Q$  entre sistema y entorno)

# Tema 2 :presión y temperatura

# Presión

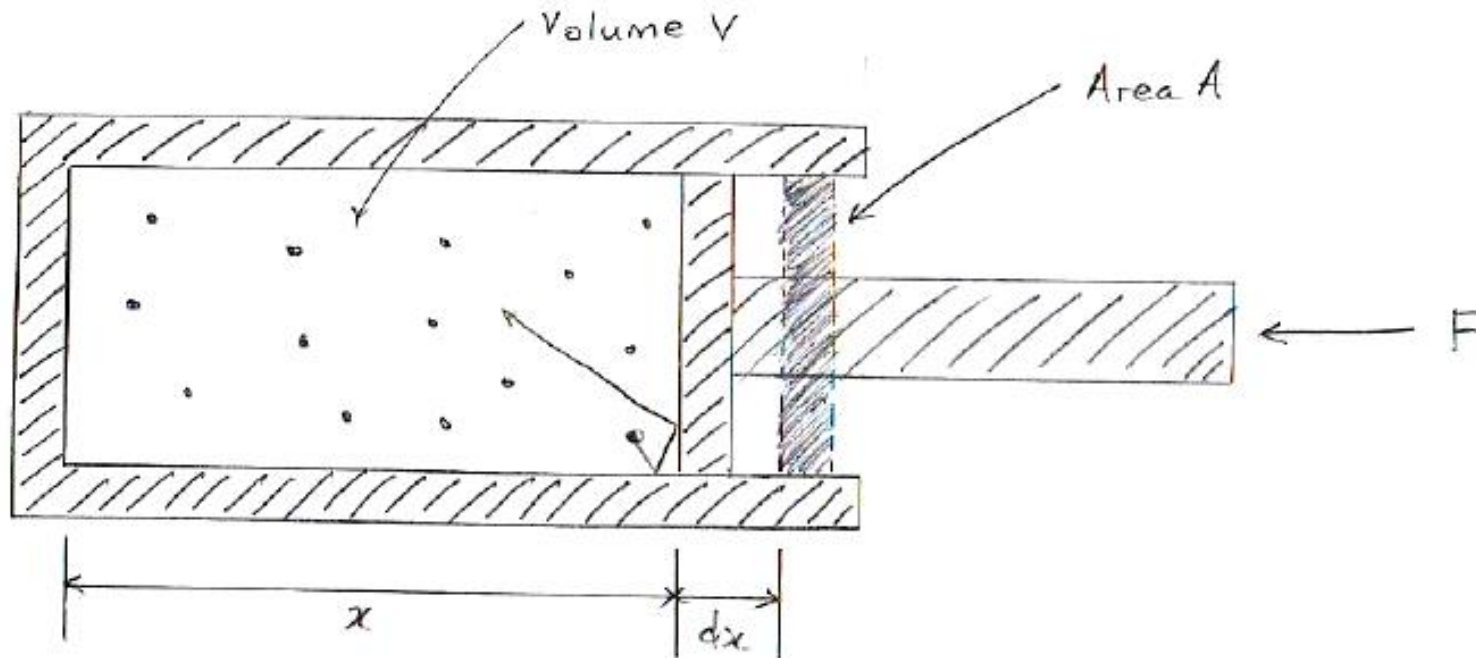
$$\text{Presión } (p) = \frac{\text{Fuerza } (F_n)}{\text{Área } (A)}$$

La presión se define como:



Cómo se relaciona la presión que ejerce el gas con el movimiento de sus componentes?

(visión microscópica)

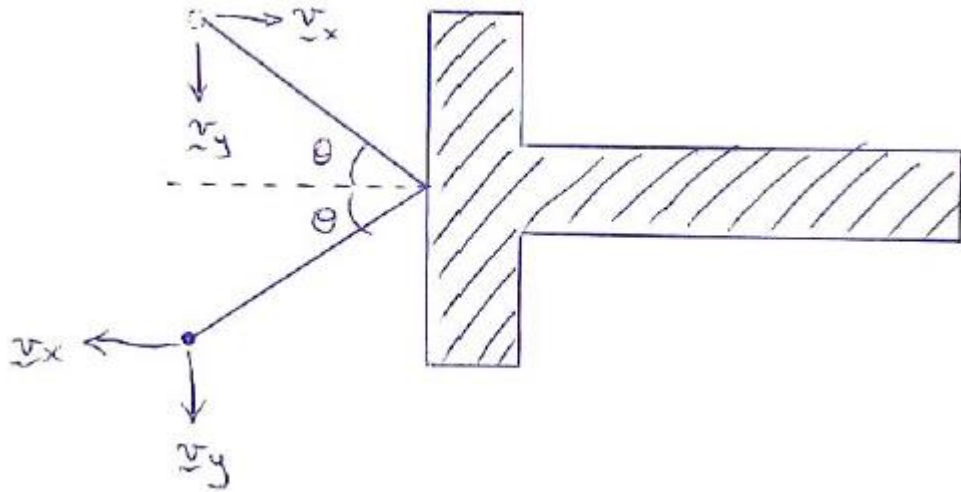


# Presión

$$P = \frac{F}{A}$$

Modelo simplificado:

Choques elásticos, paredes rectas y todo en equilibrio térmico (misma temperatura)



¿Qué fuerza hace cada partícula sobre la pared?

$$\vec{F} = m \cdot \vec{a} = m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{d\vec{p}}{dn_c} \cdot \frac{dn_c}{dt}$$

$$\approx \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta n_c} \cdot \frac{\Delta n_c}{\Delta t}$$

$n_c$  es el número de partículas que colisionan contra la pared

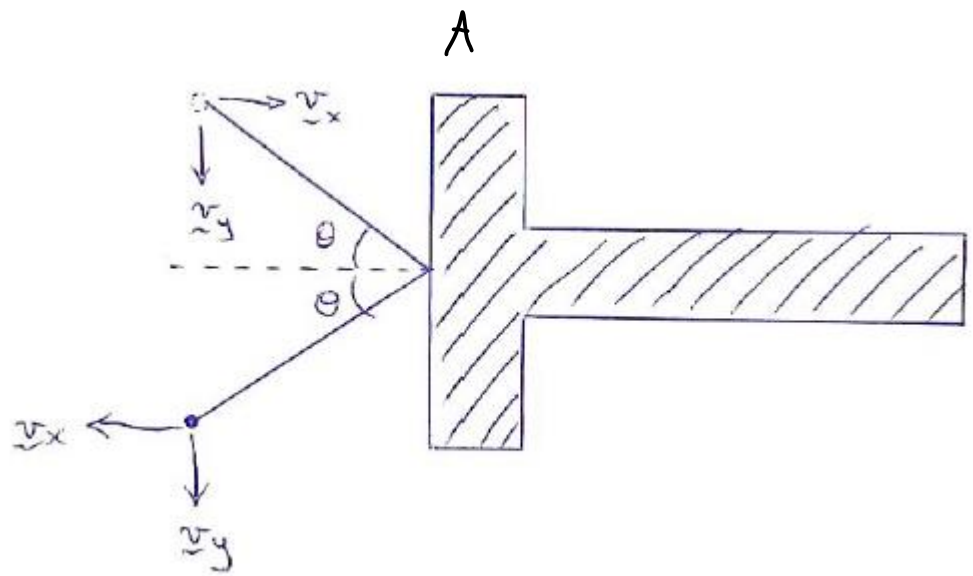
$$\vec{F} = \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta n_c} \cdot \frac{\Delta n_c}{\Delta t}$$

1º término      2º término

Vamos a desarrollar cada término por separado

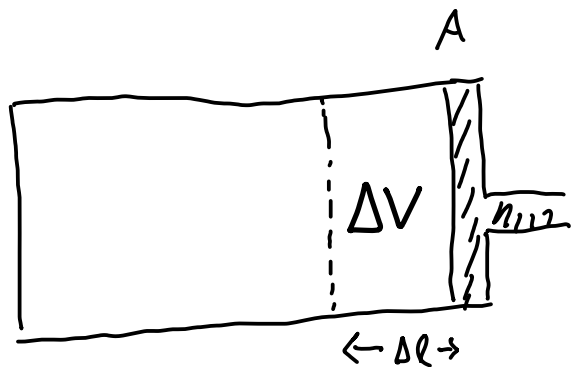
$$1^\circ \left[ \begin{array}{l} \Delta \vec{p} = \vec{p}_f - \vec{p}_i = m(-v_x, -v_y) - m(v_x, -v_y) = -2m v_x \\ \downarrow \\ 1 \text{ choque} \end{array} \right.$$

Para un choque  $\frac{\Delta p}{\Delta n_c} = 2m v_x$



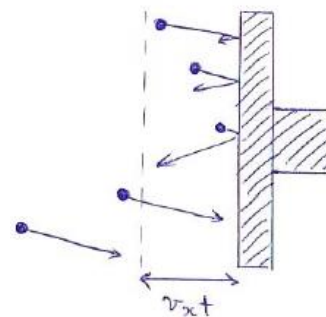
$$\frac{\Delta n_c}{\Delta t}$$

2º término



$$\Delta l = v_x \Delta t$$

$$\Delta V = \Delta l \cdot A = v_x \Delta t A$$



2º [ Si el cilindro tiene un área  $A$ , al cabo de un tiempo  $\Delta t$ , chocarán las partículas capaces de alcanzarlo, es decir, la porción de volumen  $\Delta V = v_x \Delta t A$

¿ Cuántas partículas hay en el volumen  $\Delta V$ ?

Si en todo el volumen  $V$  tenemos  $N$  partículas, la densidad de partículas será  $n = \frac{N}{V}$ . Por tanto, en el volumen habrá  $\Delta n_c = n \cdot \Delta V = n \cdot v_x \Delta t A$  partículas



Por tanto

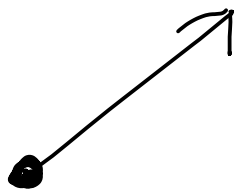
$$\frac{\Delta n_c}{\Delta t} = n v_x A$$

Juntando ambos términos tenemos que  $F = \frac{\Delta p}{\Delta n_c} \cdot \frac{\Delta n_c}{\Delta t} = 2 m n A v_x^2$

Tenemos que hacer una corrección

- En equilibrio, las partículas irán en ambas direcciones  
mitad para la izquierda y mitad para la derecha  $\Rightarrow F = m n A v_x^2$
- Además no todas las partículas tendrán la misma  $v_x^2$   
por lo que debemos trabajar con  $\langle v_x^2 \rangle$   $\Rightarrow F = m n A \langle v_x^2 \rangle$

en 3D



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

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

Dado que no hay ninguna dirección privilegiada  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$

Por lo tanto  $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \Rightarrow F = \frac{1}{3} m n A \langle v^2 \rangle$

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{3} m n \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{1}{2} m n \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left( \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right) =$$

$$= \frac{2}{3} \frac{U}{V} \Rightarrow \boxed{PV = \frac{2}{3} U}$$

energía interna  $U$   
válido solo para gas ideal  
monoatómico

Reto:

Dado un vector  $\vec{v} = (v_x, v_y)$  en 2D

$\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$  en 3D

Siendo  $|\vec{v}| = \text{cte} = v$ , y su orientación totalmente aleatoria.

Demstrar matemáticamente que:

- en 2D  $\langle v_x \rangle = 0$ ,  $\langle v_x^2 \rangle = \frac{v^2}{2}$

- en 3D  $\langle v_x \rangle = 0$ ,  $\langle v_x^2 \rangle = \frac{v^2}{3}$

## Unidades frecuentes de presión:

- Sistema internacional:

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2, \quad 1 \text{ kPa} = 10^3 \text{ Pa}, \quad 1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

- Sistema inglés

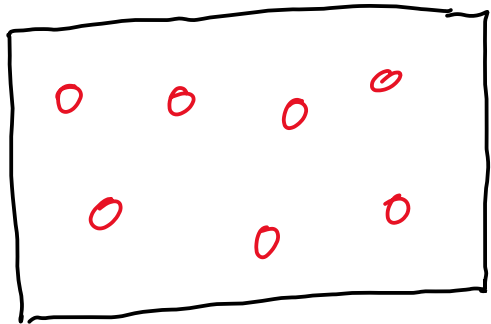
$$1 \text{ psi} = 1 \text{ lb/in}^2 = 6894 \text{ Pa}$$

- Otros

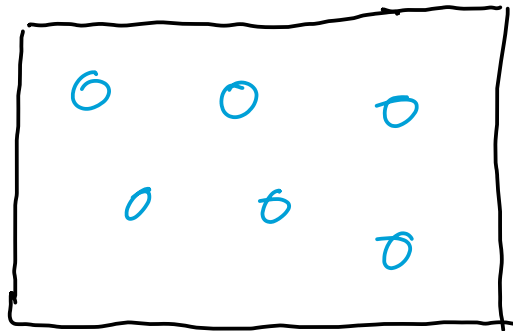
$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1.01325 \text{ bar} = 760 \text{ Torr (mmHg)}$$

# Ley de Dalton:

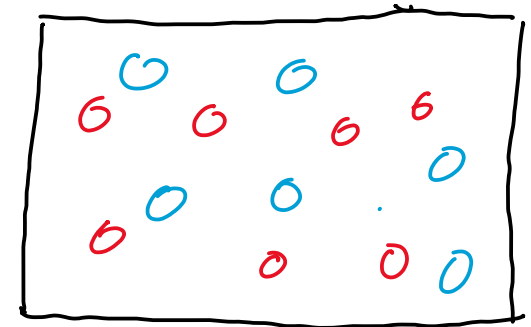
Si tenemos varios tipos de gases en un volumen, la presión total es igual a la suma de las presiones parciales.



$P_1$

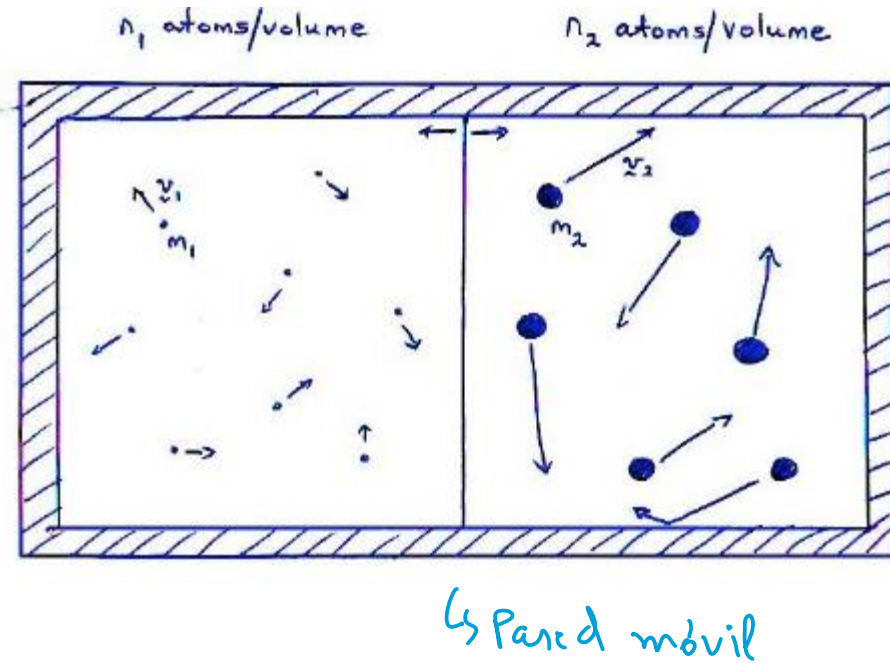


$P_2$



$$P_{\text{Total}} = P_1 + P_2$$

# Equilibrio mecánico entre dos sistemas



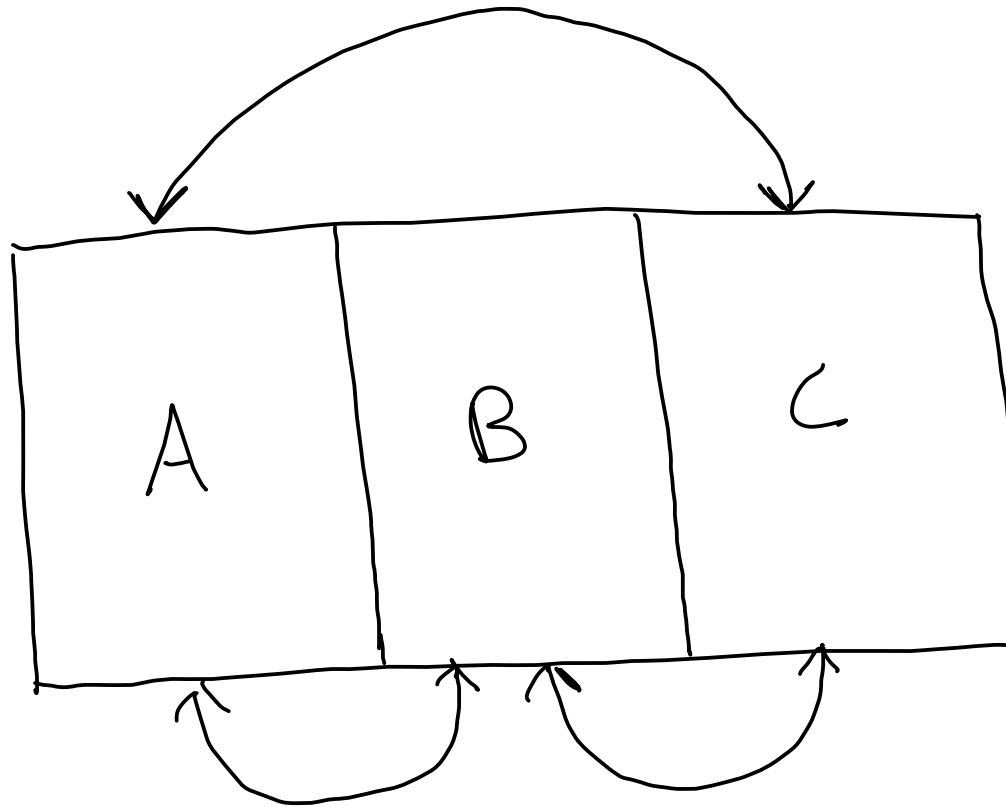
Equilibrio mecánico no implica equilibrio térmico (lo veremos más adelante en la descripción microscópica de la Temperatura)

$$P_1 = P_2 \Rightarrow \frac{2}{3} n_1 \frac{1}{2} m_1 \langle v_1^2 \rangle = \frac{2}{3} n_2 \frac{1}{2} m_2 \langle v_2^2 \rangle$$

# Temperatura

**Definición macroscópica de temperatura:** Si cogemos dos sistemas termodinámicos y los ponemos en contacto a través de una pared diatérmica (deja pasar calor), se producirá un trasvase de energía de un sistema a otro, hasta que se alcance el equilibrio térmico entre los dos (cesa el intercambio neto de calor). Asociamos por tanto una propiedad macroscópica a los sistemas (llamada temperatura) y decimos que esa propiedad se iguala cuando dos sistemas entran en contacto.

## Principio 0 de la termodinámica



Propiedad transitiva. Si el sistema A está en equilibrio térmico con B, y el sistema B está en equilibrio térmico con C, entonces A y C están también en equilibrio térmico. Es decir, si A y B están a la misma temperatura, y B y C están a la misma temperatura, entonces A y C están a la misma temperatura. **Esto permite definir los termómetros.**



# ¿cómo medimos la temperatura? Termómetros

Para medir la temperatura de un sistema necesitamos:

Una propiedad termométrica (es decir algo observable que varíe con la temperatura), longitud, resistencia, volumen..

Debe haber una correspondencia unívoca entre la propiedad termométrica y la temperatura.

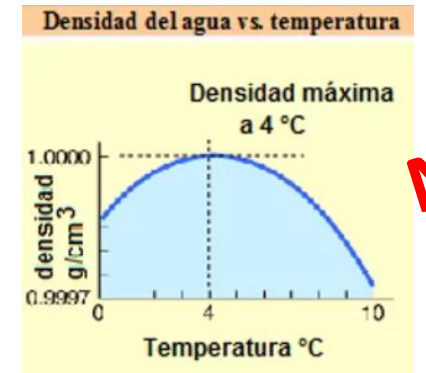
La propiedad termométrica debe ser muy sensible a la temperatura para tener buena precisión  
El termómetro no debe modificar el sistema (capacidad calorífica baja).

Procedimiento:

Escogemos 2 puntos fijos de nuestro sistema fácilmente identificables y reproducibles. Por ejemplo el punto de fusión y ebullición del agua.

Asignamos a esos puntos unos valores de temperatura. Por ejemplo 0 en el punto de fusión del agua y 100 en el punto de ebullición.

Elegimos la regla de interpolación entre los puntos fijos( lineal, cuadrática, logarítmica etc).



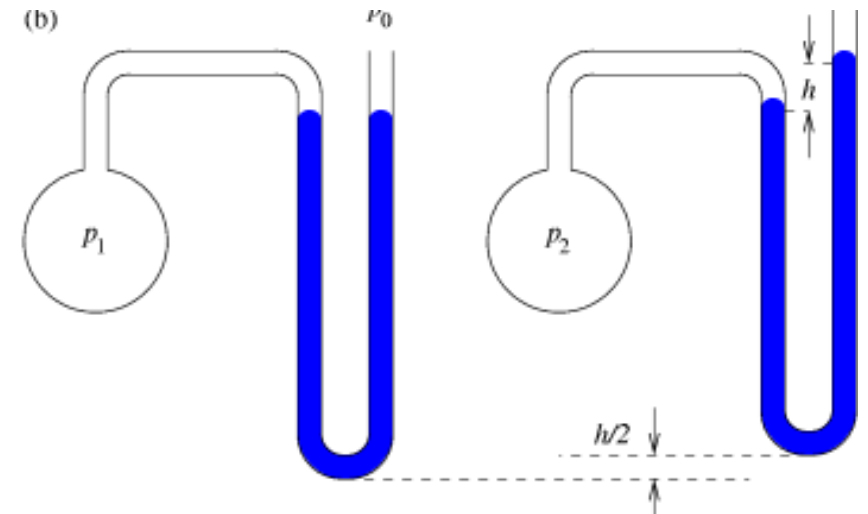
**NO**

## Problema: todo lo anterior es arbitrario.

Debido a la arbitrariedad del procedimiento anterior, las escalas de temperatura intermedias no tienen por qué coincidir.

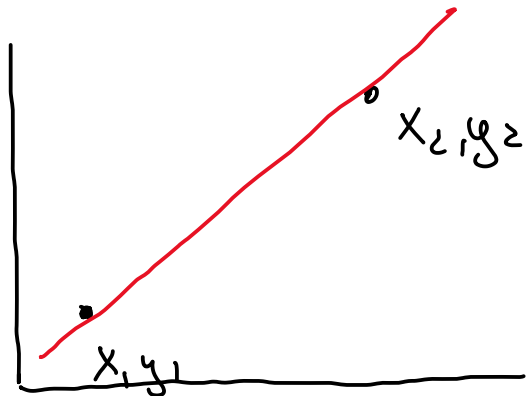
Podemos medir una temperatura con un termómetro y otra temperatura distinta con otro termómetro. Por eso hay que calibrar todos los termómetros respecto a uno de referencia. Típicamente se usó el termómetro de gas.

Siguen los problemas. Si el termómetro de referencia es a su vez un termómetro arbitrario, ¿cómo sabemos qué calibración es la buena?. Para ello hay que introducir una definición absoluta de temperatura. Lo veremos más adelante.



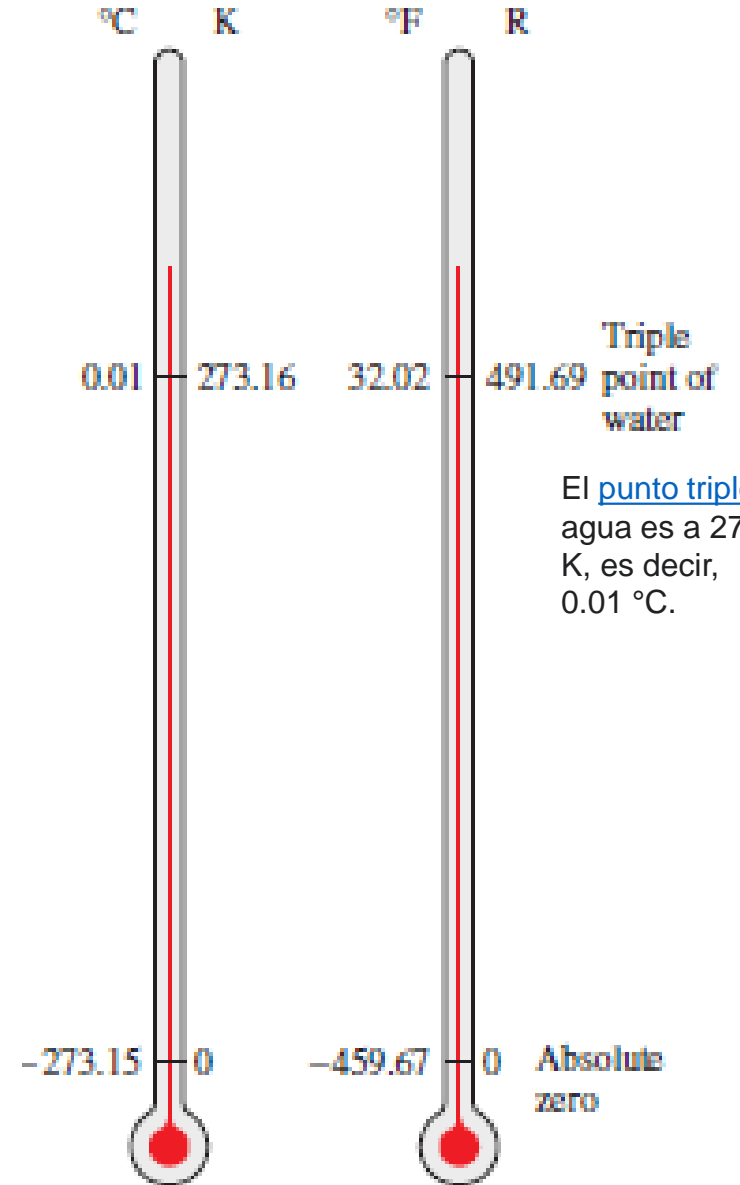
# Escalas termométricas

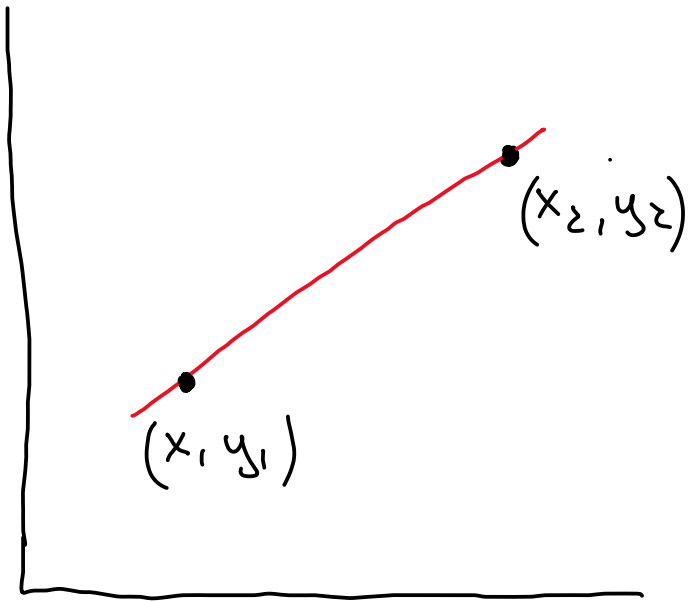
	fusión H <sub>2</sub> O	ebullición H <sub>2</sub> O
Celsius °C	0	100
Kelvin K	273	373
Fahrenheit °F	32	212
Rankine R	492	672



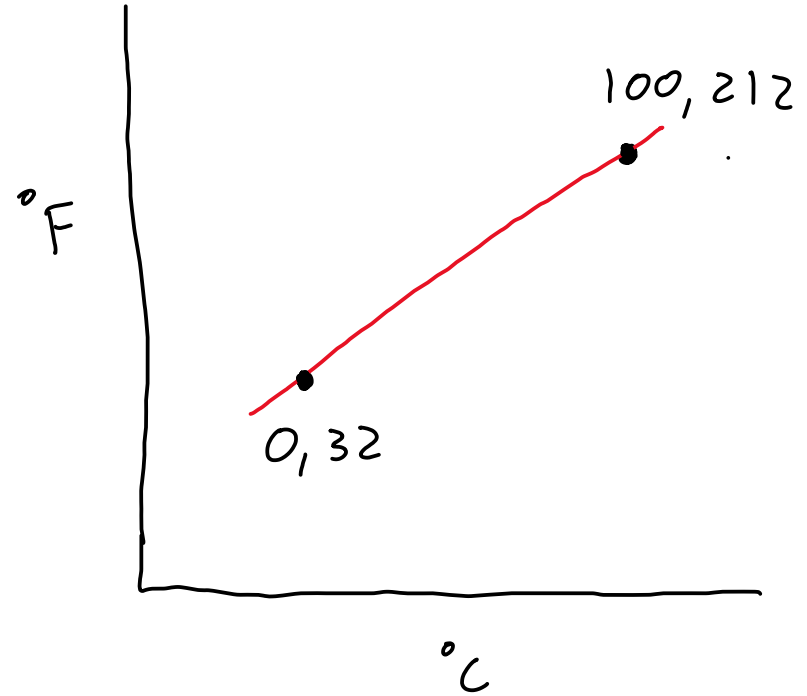
Rel lineal

$$\frac{y - y_1}{x - x_1} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$





$$\frac{y - y_1}{x - x_1} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$



$$\frac{T_F - 32}{T_C - 0} = \frac{212 - 32}{100 - 0}$$

$$T_F = \frac{9}{5} T_C + 32$$

$$T_K = T_C + 273$$

Kelvin

$$T_K = \frac{5}{9} T_R$$

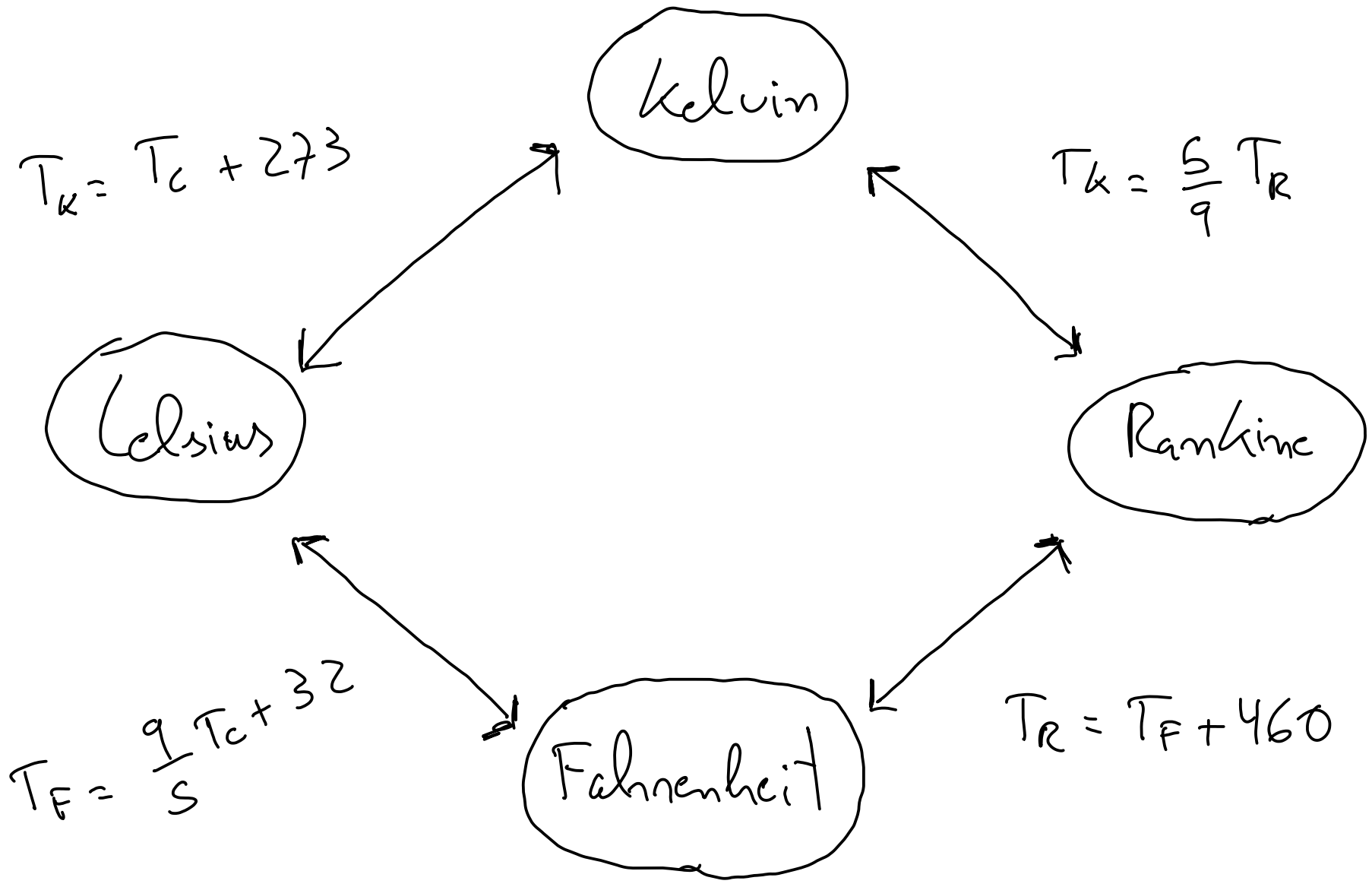
Celsius

Rankine

$$T_F = \frac{9}{5} T_C + 32$$

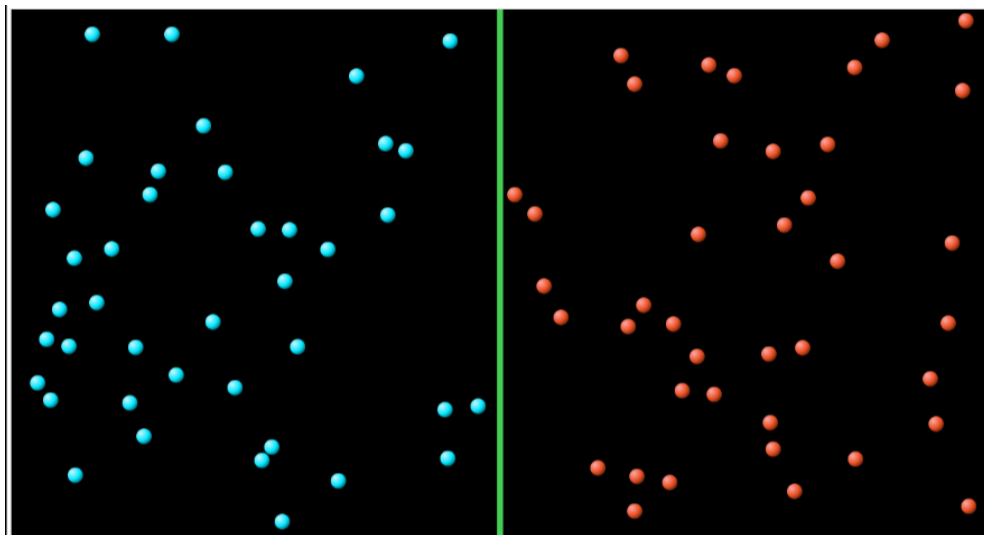
Fahrenheit

$$T_R = T_F + 460$$



¿Podemos definir la temperatura a partir de propiedades microscópicas?

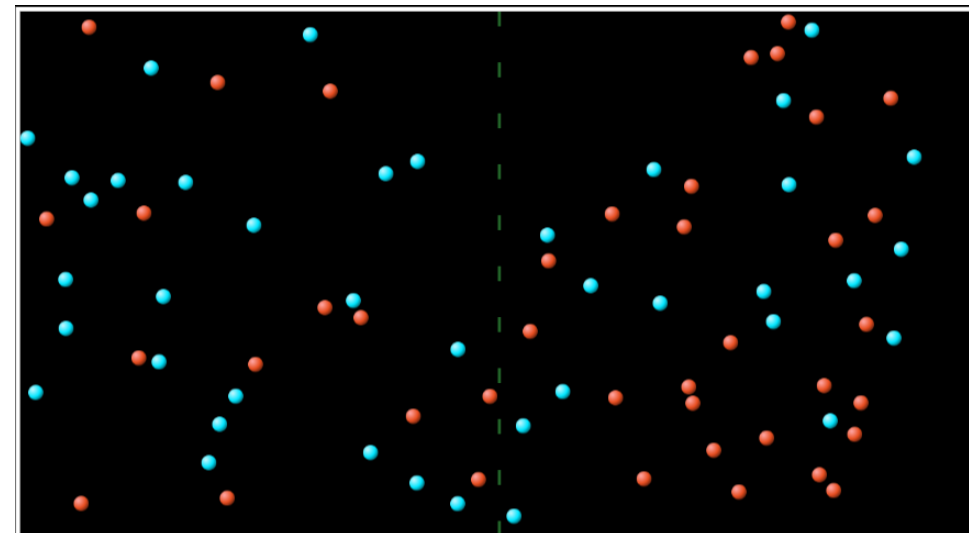
Vamos a juntar 2 gases distintos y ver cual es la condición microscópica para que lleguen a un equilibrio térmico



$m_1$   
 $\langle v_1^2 \rangle$



$m_2$   
 $\langle v_2^2 \rangle$



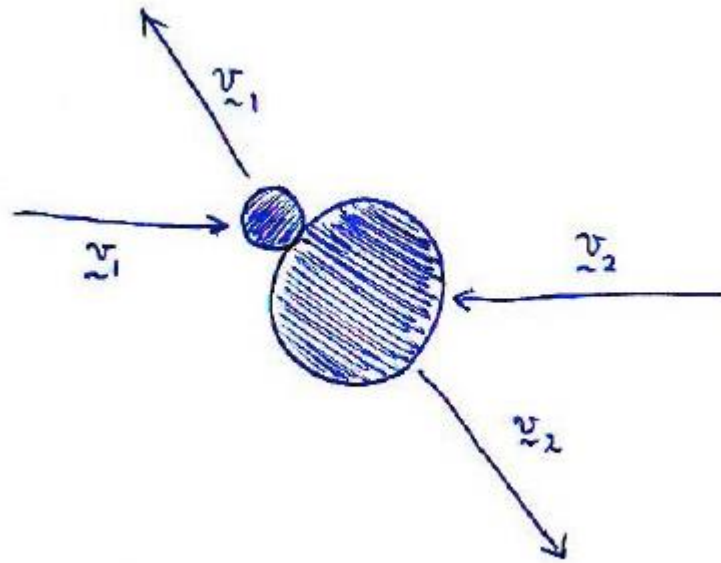
equilibrio térmico

Hay algo que se iguala, y a ese algo le llamamos temperatura.

# Deducción del concepto de temperatura a partir de variables microscópicas

Velocidad del centro de masas

Vector diferencia de velocidad



$$\mathbf{V}_{CM} = \frac{m_1 \mathbf{V}_1 + m_2 \mathbf{V}_2}{m_1 + m_2}$$

$$\mathbf{W} = \mathbf{V}_1 - \mathbf{V}_2$$

$$\langle \mathbf{V}_{CM} \cdot \mathbf{W} \rangle = 0$$

Es cero porque el producto escalar incluye el coseno del ángulo de choque. Como en un gas, todos los ángulos son equiprobables, en promedio el coseno del ángulo será 0, y por tanto el producto escalar también será cero.

Choque entre 2 partículas del gas

$$\mathbf{w} \cdot \mathbf{v}_{CM} = (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \left( \frac{m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2}{m_1 + m_2} \right)$$

Desarrollamos el producto escalar e igualamos a 0.

$$= \frac{m_1(\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_1) + m_2(\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2) - m_1(\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2) - m_2(\mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{v}_2)}{m_1 + m_2}$$

$$= \frac{(m_1 v_1^2 - m_2 v_2^2) + (m_2 - m_1)(\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2)}{m_1 + m_2}$$

[https://phet.colorado.edu/sims/html/gas-properties/latest/gas-properties\\_es.html](https://phet.colorado.edu/sims/html/gas-properties/latest/gas-properties_es.html)

Por el mismo argumento de antes, el coseno en promedio valdrá 0.

$$\langle \mathbf{w} \cdot \mathbf{v}_{CM} \rangle = \frac{2}{M} \left( \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \right\rangle - \left\langle \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \right\rangle + \frac{1}{2} (m_2 - m_1) \overbrace{\langle \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2 \rangle}^0 \right) = 0$$

$$\langle \mathbf{w} \cdot \mathbf{v}_{CM} \rangle = \frac{2}{M} \left( \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \right\rangle - \left\langle \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \right\rangle \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \right\rangle$$

En equilibrio térmico, la propiedad que se iguala entre los gases es la energía cinética promedio. Podemos por tanto identificar esta propiedad como proporcional a la temperatura.

$$\frac{3}{2} k_B T = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle$$

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

**Definición microscópica de la Temperatura.** Nos dice que la Temperatura es proporcional a la media de la energía cinética de las partículas del gas. Ver que ésta es una definición absoluta de la temperatura. Más adelante veremos de donde sale el factor 3/2.



<https://phet.colorado.edu/es/simulations/gas-properties>

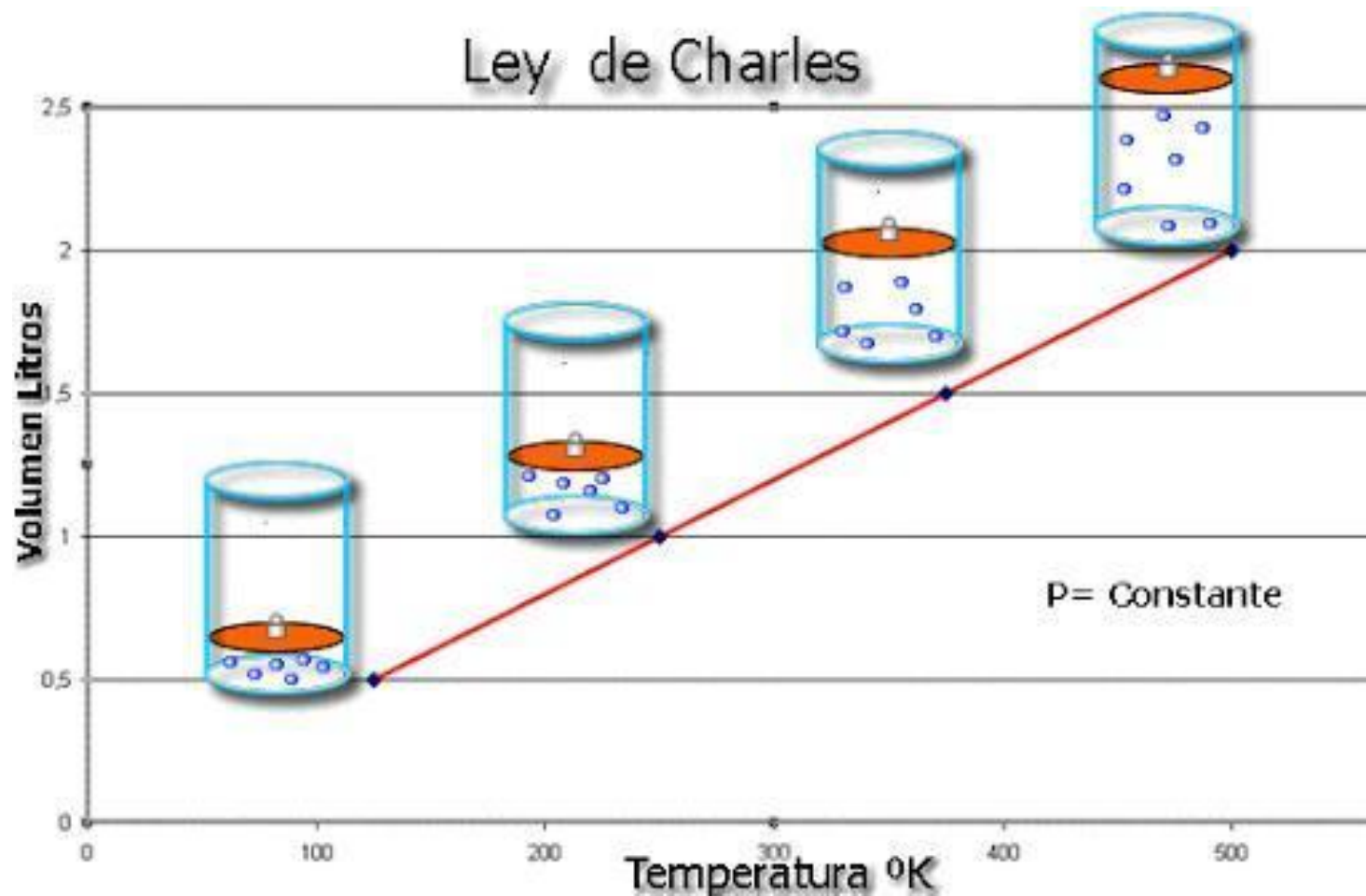
The screenshot displays the PhET Gas Properties simulation interface. The central area shows a rectangular container filled with blue and orange particles, with a large play button in the middle. To the left, a yellow control box contains 'Wall Collisions' (set to 622) and 'Sample Period' (set to 10 ps). Above the container, a thermometer shows a temperature of 298 K. To the right, a pressure gauge indicates 70.6 atm. Further right, a 'Hold Constant' panel lists options: 'Nothing' (selected), 'Volume (V)', 'Temperature (T)', 'Pressure ↓V', 'Pressure ↑T', 'Width', 'Stopwatch', and 'Collision Counter'. Below the container, there are controls for 'Heat' and 'Cool' (represented by a cylinder), a piston, and a 'Particles' button with a green plus sign. The bottom of the interface features a navigation bar with icons for 'Home', 'Ideal', 'Explore', 'Energy', and 'Diffusion', along with the PhET logo.

# TEMA 3: Leyes de los Gases

En el siglo XVII y XVIII se llevaron a cabo experimentos con gases para ver la relación que existía entre las propiedades macroscópicas ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ).

Aunque estas relaciones dependen del tipo de gas, se observó que muchos gases se comportaban de forma similar.

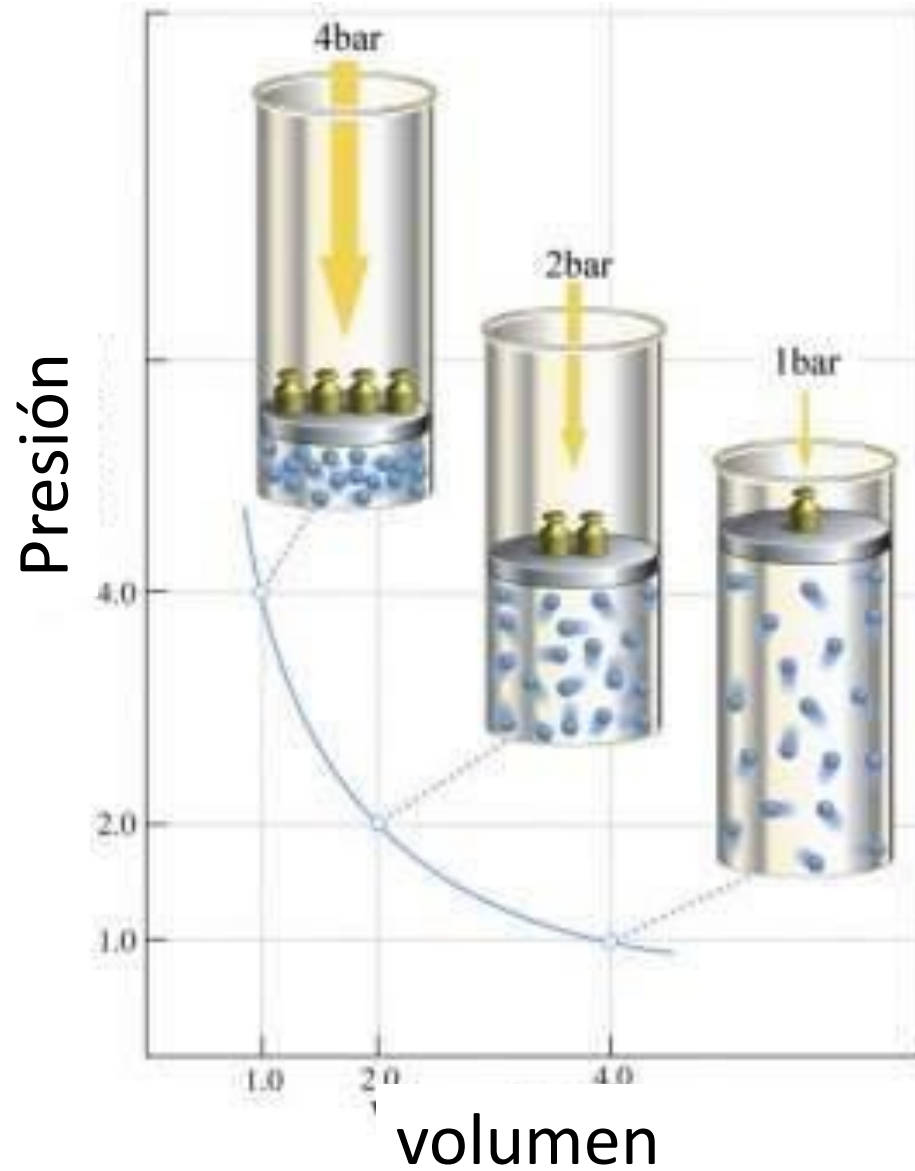
## Ley de Charles



a P=cte  
(isóbaro)

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

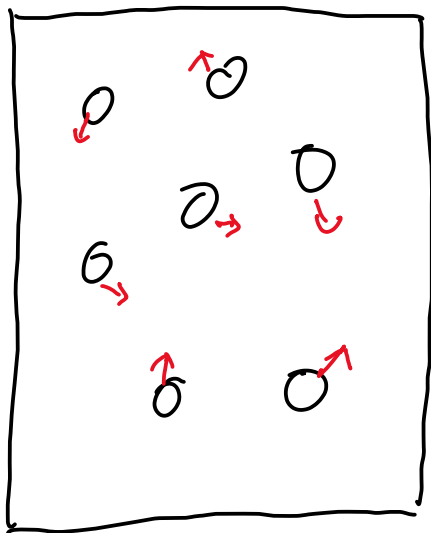
# Ley de Boyle



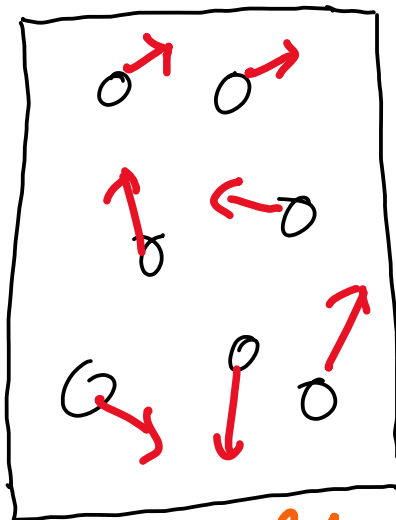
a  $T = \text{cte}$   
(isotermo)

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$P_1, T_1$



$P_2, T_2$



calentamos

a  $V = cte$   
(isócoro)

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

En resumen:

$$\left. \begin{array}{l} T_{cte} \rightarrow PV = cte \\ P_{cte} \rightarrow \frac{V}{T} = cte \\ V_{cte} \rightarrow \frac{P}{T} = cte \end{array} \right\}$$

Ecuación que las  
engloba a todas

$$\rightarrow \boxed{\frac{PV}{T} = cte}$$

para gas ideal

Un **gas ideal** es una idealización de gas a la cual se pueden aproximar muchos gases.

En un gas ideal se cumple:

- las partículas son puntuales (no tienen volumen)
- las partículas no interaccionan entre sí. Solo se permiten choques elásticos entre ellas y con las paredes del volumen.

Estas condiciones se dan en muchos gases a baja densidad (alta temperatura y baja presión).

El aire en condiciones estándar (presión atmosférica y temperatura ambiente) se comporta como un gas ideal.

$$\frac{PV}{T} = \text{cte}$$

¿ Cuánto vale esta cte ?

Análisis microscópico

Para gases ideales monoatómicos vimos que  $PV = \frac{2}{3} U$  energía interna del gas

También vimos que  $\frac{3}{2} k_B T = \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle$

Para gas ideal monoatómico  $U = N \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$

La energía  
interna de un  
gas ideal  
depende solo de  
su temperatura



Podemos deducir:

$$PV = \frac{2}{3} U = \frac{2}{3} \frac{3}{2} N k_B T = N k_B T$$

$$\rightarrow 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$PV = N k_B T$$

Ley de gas ideal

Si definimos  $n = n^{\circ}$  de moles =  $\frac{N}{N_A} \rightarrow$  Num. Avogadro ( $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$$PV = N k_B T = \frac{N}{N_A} \cdot N_A k_B T = n R T$$

con R constante de los gases

$$0.082 \frac{\text{atm.l}}{\text{K.mol}}$$

$$8.316 \frac{\text{J}}{\text{K.mol}}$$

$$PV = n R T$$

Ley de gas ideal

2 consecuencias interesantes de la ec de gas ideal:

$$N = \frac{PV}{k_B T}$$

$\Rightarrow$   $\geq$  sistemas con gases ideales distintos

$\uparrow$   
 $n =$  de partículas

pero con  $P, V, T$  iguales, tendrían el mismo  $N$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{P \overbrace{V/n}^{\text{volumen molar}}}{T}$$

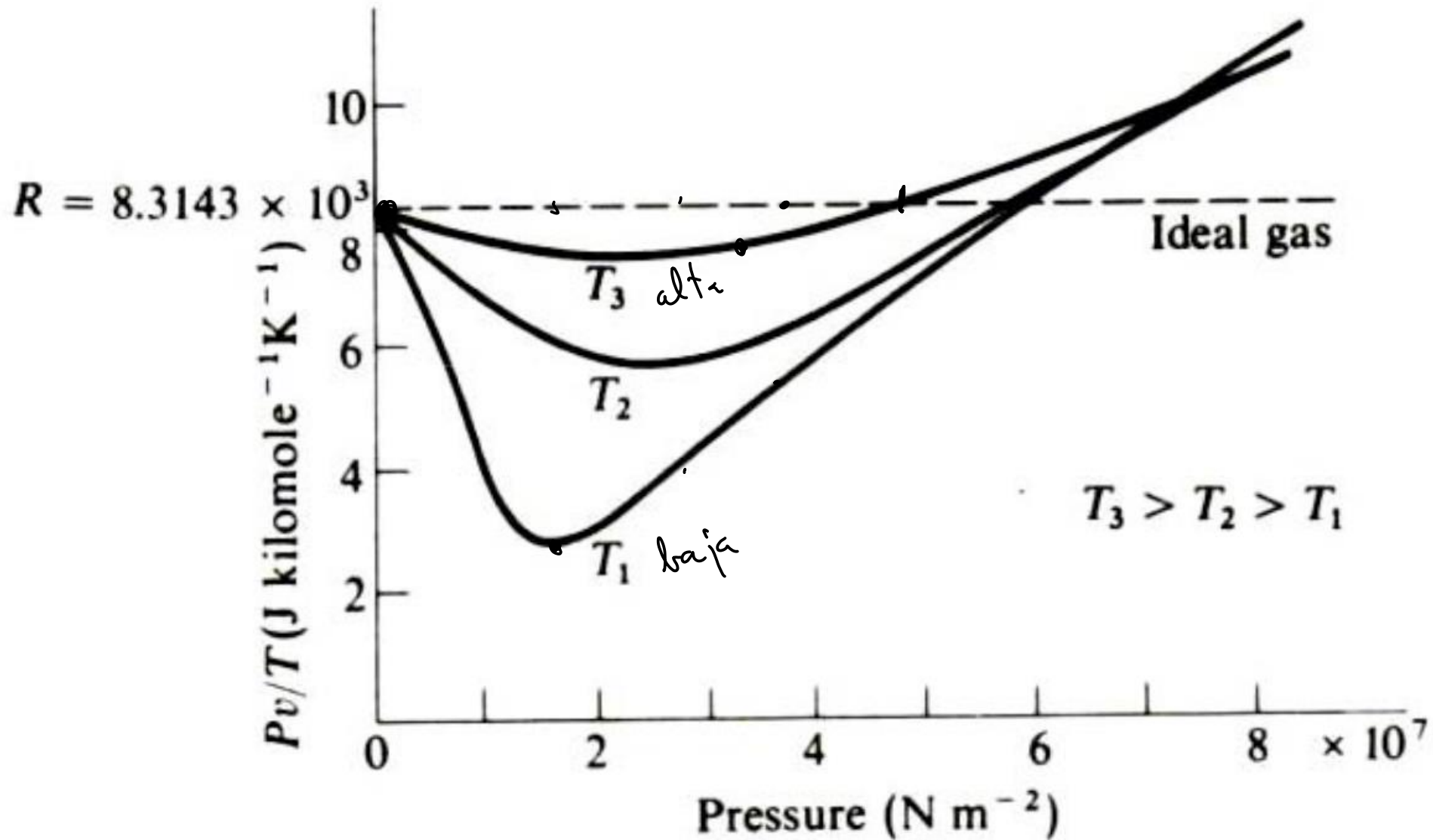
$\Rightarrow$  Para un gas ideal  $\frac{Pv}{T}$  es constante  $= R = 8.31$

Podemos ver que tan no ideal es un gas

representando  $\frac{PV}{T}$   y viendo cuanto

se desvía del valor  $R$ .

## Desvío de la idealidad con factor R



A bajas presiones o altas temperaturas, el comportamiento de los gases reales se aproxima al del gas ideal.

# Desvío de la idealidad con volumen molar

¿Es el vapor de agua un gas ideal?

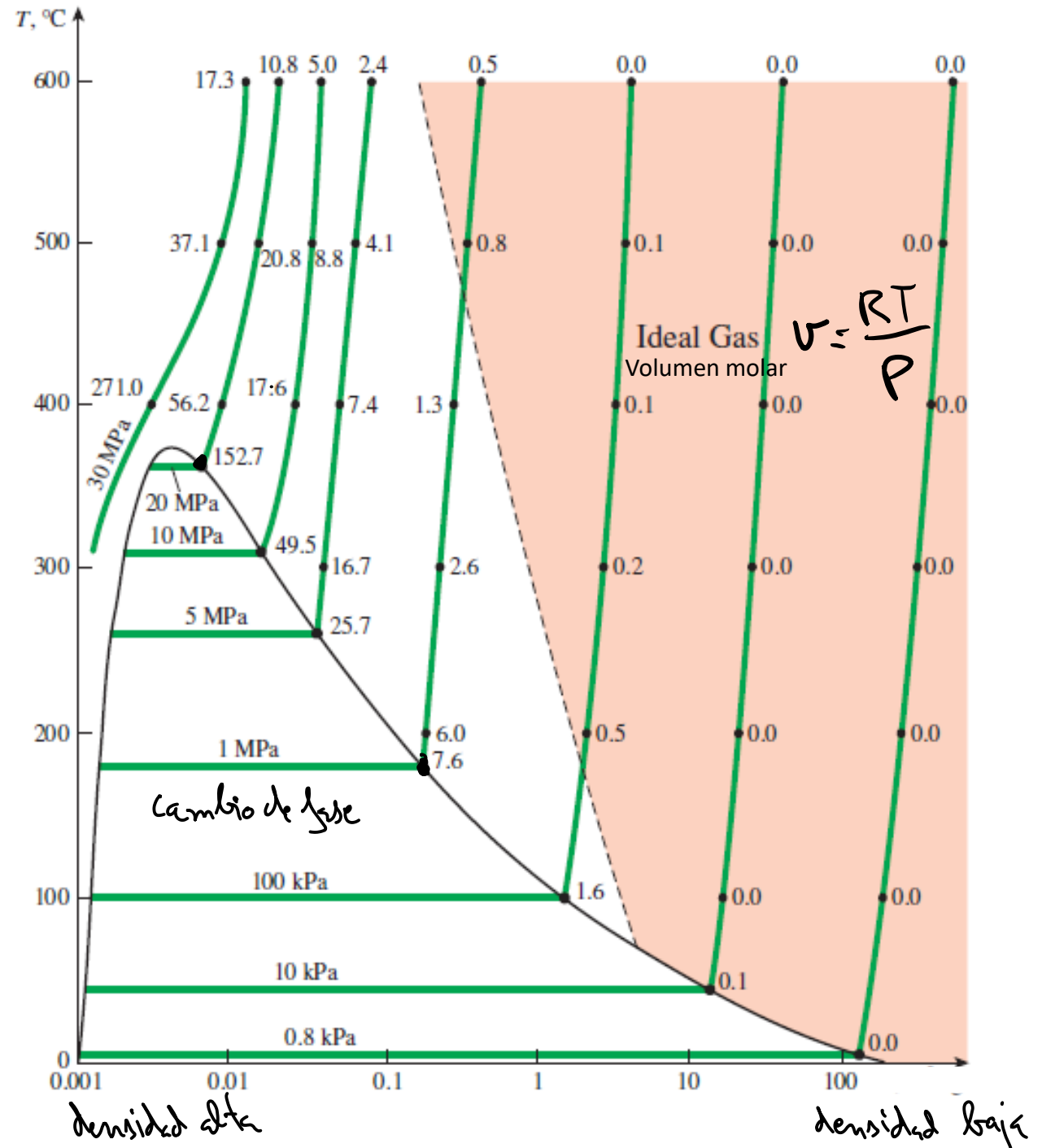
Depende de las condiciones del gas

Diagrama T-V para el vapor de agua. Se representa la fase líquida a la izquierda y la fase vapor a la derecha.

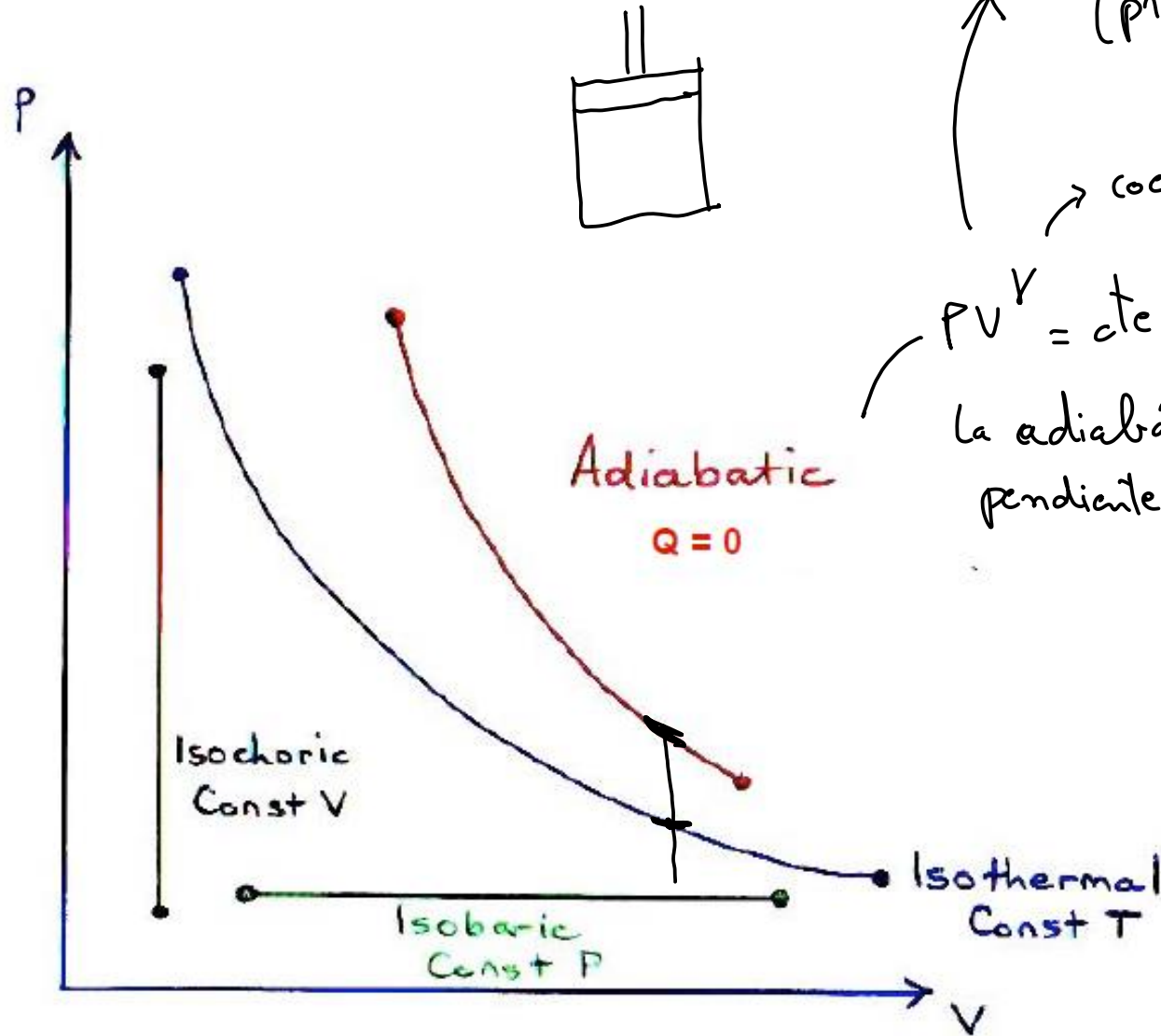
Las líneas verdes son líneas de presión constante.

Los números indican el porcentaje de error respecto al gas ideal.

$$\frac{|v_{real} - v_{ideal}|}{v_{real}} \times 100$$



# Diagramas P-V: Algunos procesos



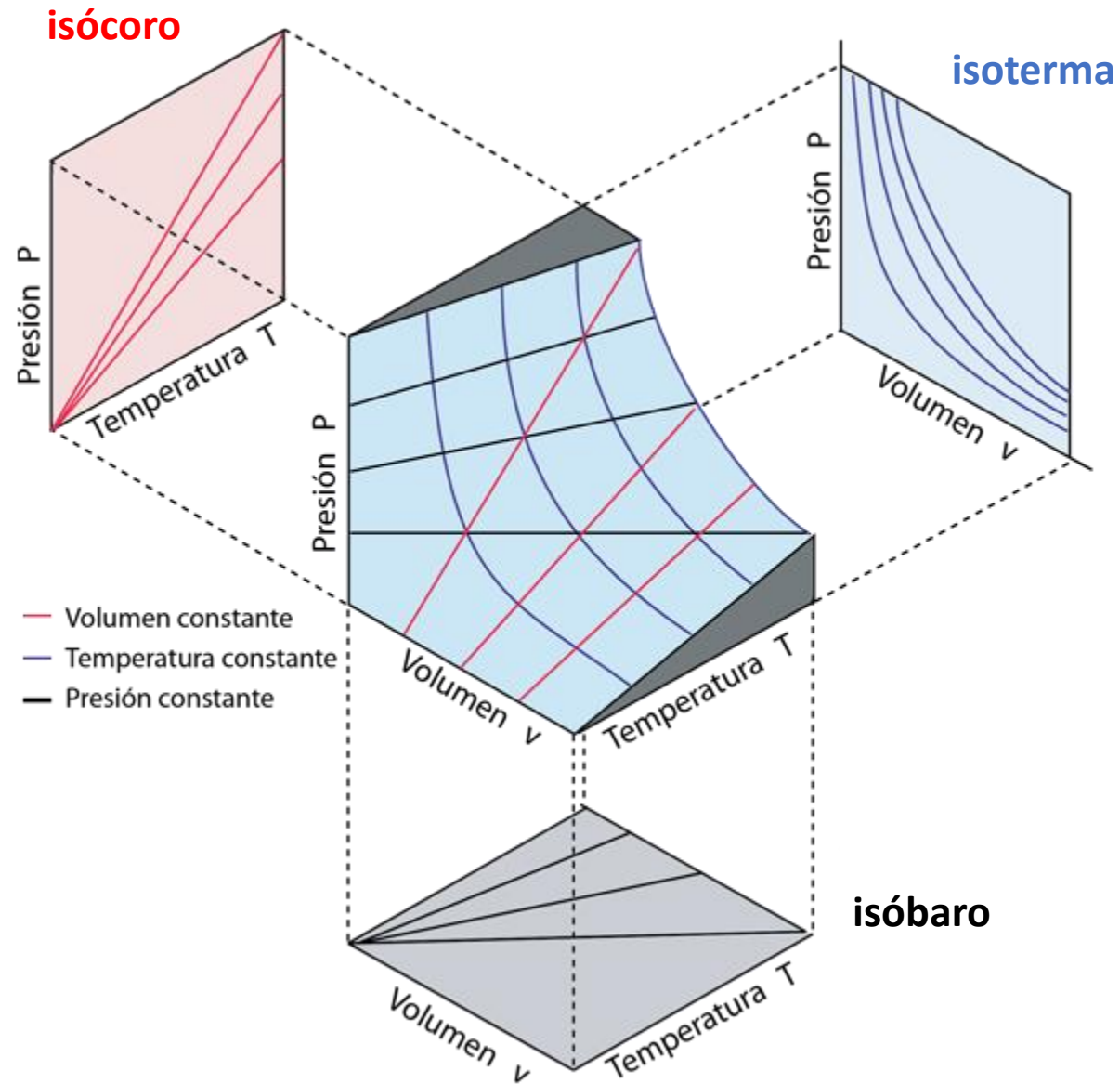
$E_c$  válida para gas ideal  
(proceso reversible)

→ coeficiente adiabático

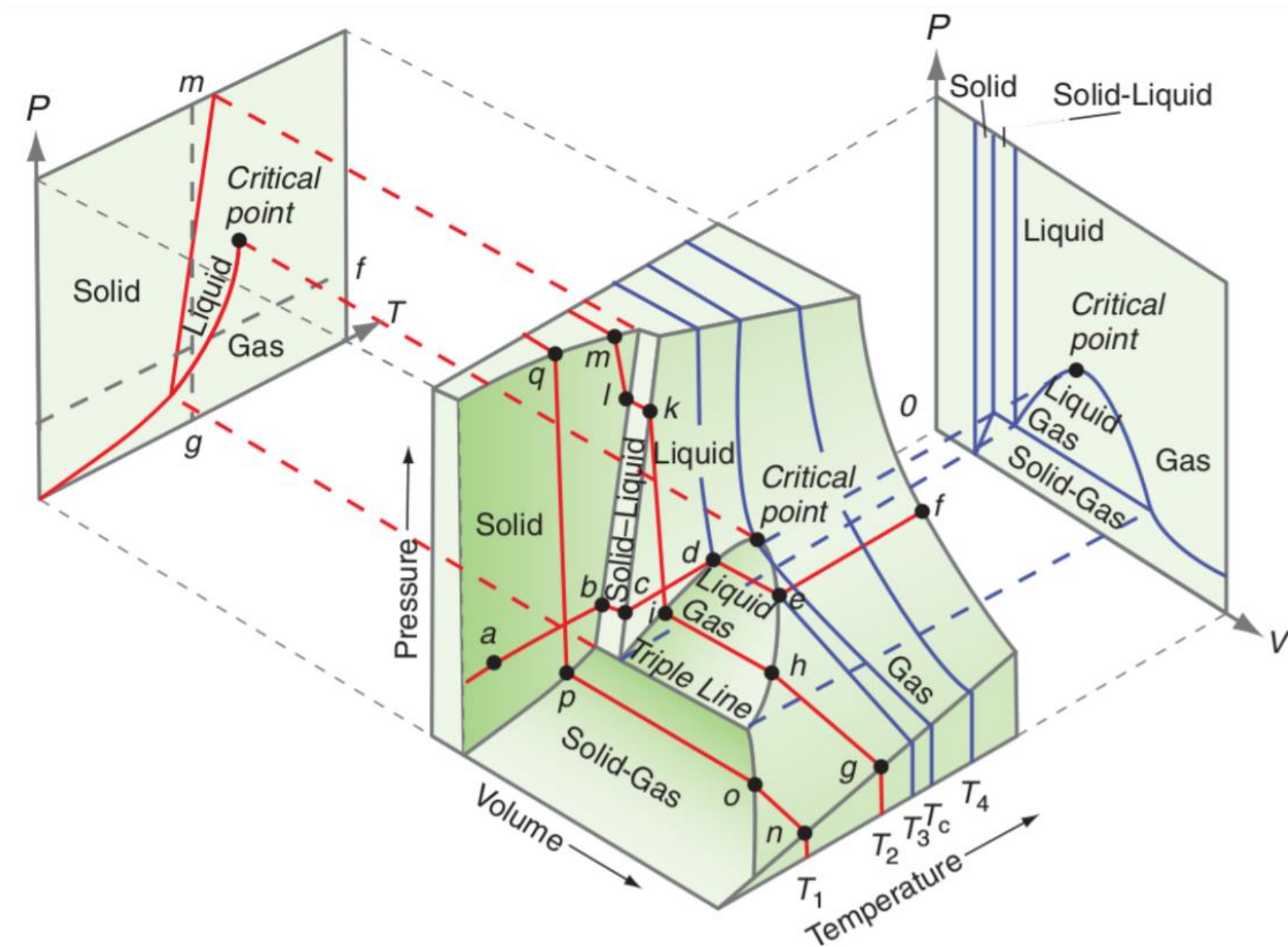
$$PV^\gamma = cte$$

La adiabática siempre tiene más pendiente que la isoterma.

# Diagramas P-V-T: Algunos procesos para gas ideal $PV=nRT$



Sistema real es mucho más complejo y pueden existir varias fases

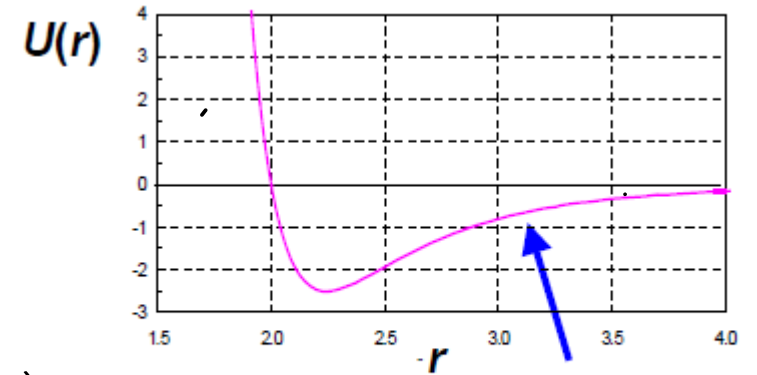


# Ecuaciones de estado más realistas:

Ecuación de Van der Waals



Tienen en cuenta que el volumen de las partículas es finito, y que las partículas pueden interactuar entre sí.

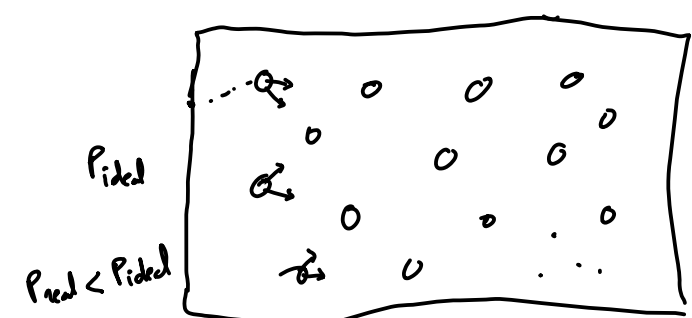


Gas ideal  $PV = nRT \rightarrow P \frac{V}{n} = RT$

Corrección en P  $\rightarrow \left( P + \frac{a}{v^2} \right)$   
 Corrección en V  $\rightarrow (v - b)$

$\left( P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$

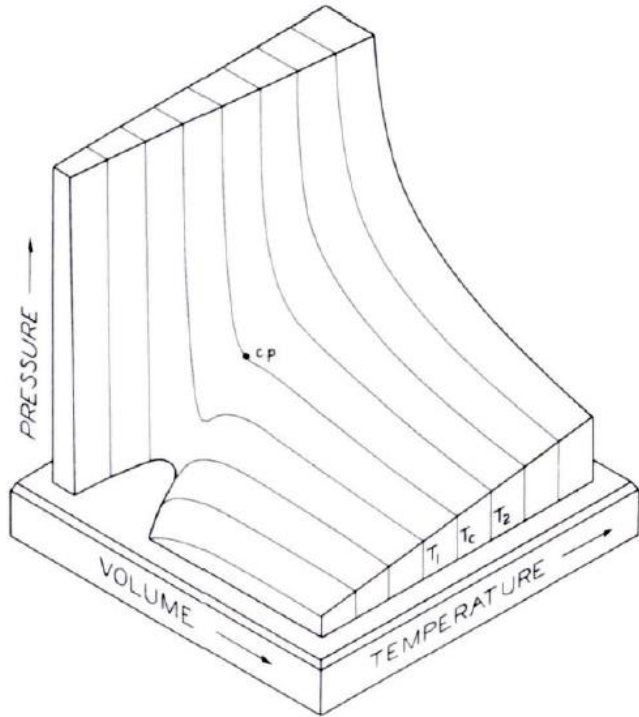
$\left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - bn) = nRT$



van der Waals attraction ( $\sim r^{-7}$ )



Las constantes  
vienen tabuladas.



Anexo: Tabla

[https://es.wikipedia.org/wiki/Anexo:Constantes\\_de\\_Van\\_der\\_Waals](https://es.wikipedia.org/wiki/Anexo:Constantes_de_Van_der_Waals)

	◆ $a$ (J m <sup>3</sup> /mol <sup>2</sup> ) ◆	$b$ (10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /mol) ◆
Ácido acético	1.782	0.1068
Anhídrido acético	2.016	0.1263
Acetona	1.409	0.0994
Acetonitrilo	1.781	0.1168
Acetileno	0.445	0.05136
Amoníaco	0.423	0.03707
Argón	0.136	0.03219
Benceno	1.824	0.1154
Bromobenceno	2.894	0.1539
Butano	1.466	0.1226
Dióxido de carbono	0.364	0.04267

⋮

Oxígeno	0.1378	0.03183
Pentano	1.926	0.146
Fosfina	0.4692	0.05156
Propano	0.8779	0.08445
Silano	0.4377	0.05786
Tetrafluoruro de silicio	0.4251	0.05571
Dióxido de azufre	0.6803	0.05636
Cloruro de estaño	2.727	0.1642
Tolueno	2.438	0.1463
Agua	0.5536	0.03049
Xenón	0.4250	0.05105

## Otras ecuaciones de estado para gases reales

### Beattie-Bridgeman Equation (1928)

$$P = \frac{R_u T}{\bar{v}^2} \left( 1 - \frac{c}{\bar{v} T^3} \right) (\bar{v} + B) - \frac{A}{\bar{v}^2}$$

### Benedict-Webb-Rubin Equation (1940)

$$P = \frac{R_u T}{\bar{v}} + \left( B_0 R_u T - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{b R_u T - a}{\bar{v}^3} + \frac{a \alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 T^2} \left( 1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2} \right) e^{-\gamma/\bar{v}^2}$$

### Virial Equation

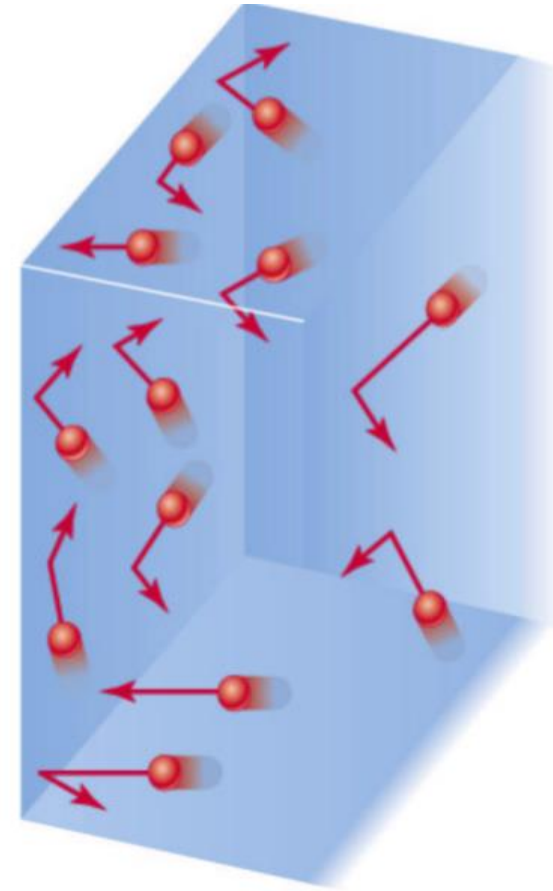
$$P = \frac{RT}{v} + \frac{a(T)}{v^2} + \frac{b(T)}{v^3} + \frac{c(T)}{v^4} + \frac{d(T)}{v^5} + \dots$$

Coeficientes se pueden obtener de forma experimental o teórica de la mecánica estadística. Cuantos más términos, más precisa.

# Tema 4: Principio de equipartición de la energía

Sistema termodinámico está compuesto por muchos elementos a una temperatura  $T$ .

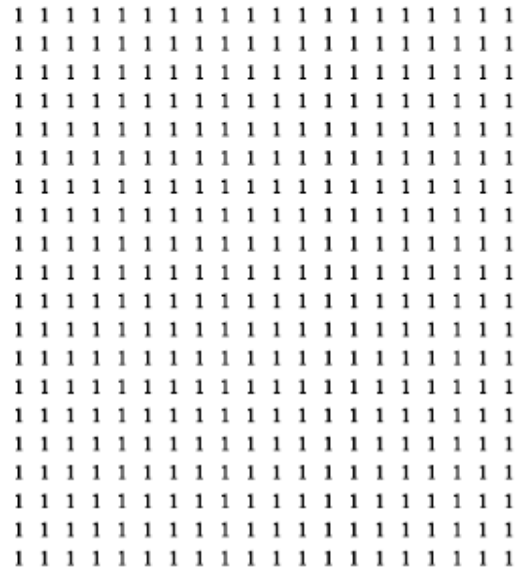
Cada elemento acumula parte de la energía que tiene el sistema pero ¿cómo se distribuye la energía entre los distintos elementos y sus grados de libertad?



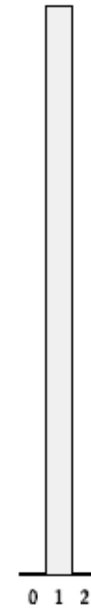
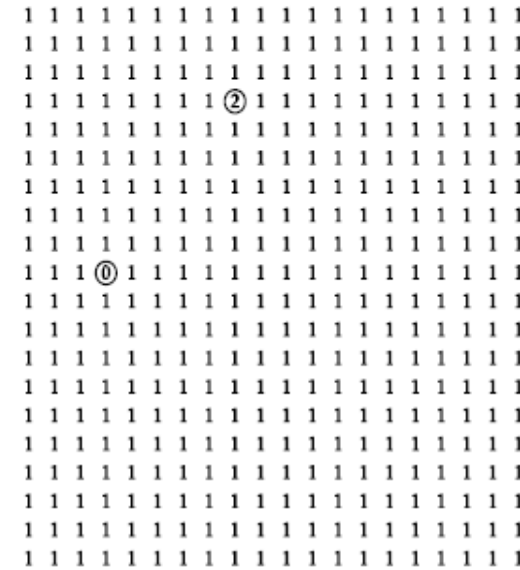
Podemos imaginar un sistema con elementos que intercambian energía entre sí de forma aleatoria.

Después de un tiempo se llega a una distribución de equilibrio final que es exponencial.

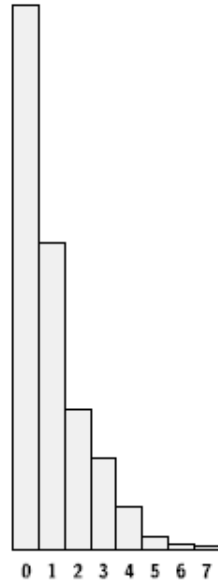
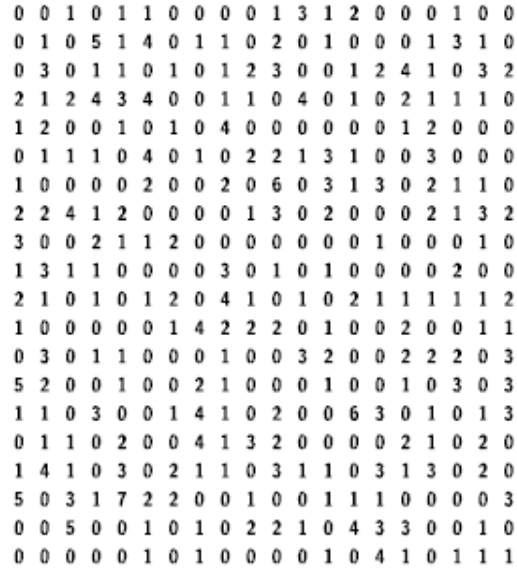
(a) Distribución inicial



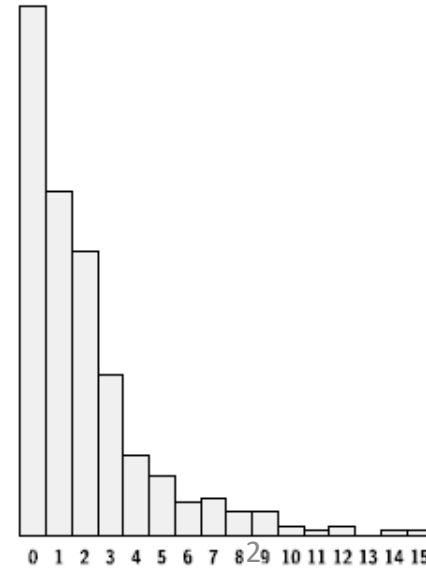
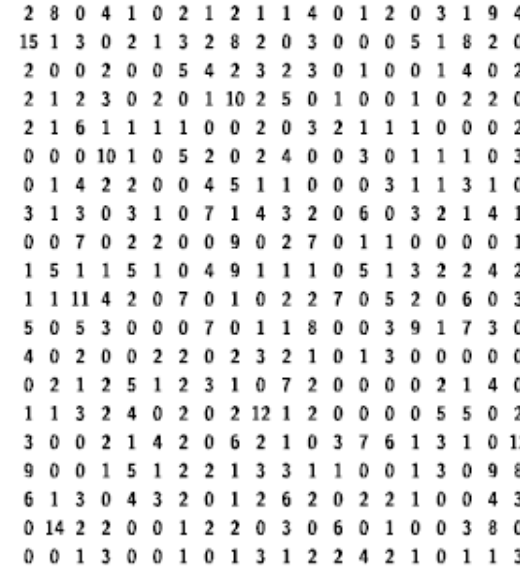
(b) Distribución intermedia



(c) Distribución final



(d) Distribución final con mayor energía de inicio



- a) inicialmente todos los elementos valen 1.
- b) Ejemplo de intercambio
- c) Distribución final
- d) Distribución final para sistema donde inicialmente todos los elementos valen 2.

Choques por partícula: 3.2

0.4	0.0	0.2	0.4	2.4	0.0	1.2	0.7	1.5	2.8	0.0
0.1	0.2	1.0	0.9	1.1	2.0	1.6	0.0	0.2	1.5	0.1
0.0	1.1	0.5	3.7	0.7	0.2	0.7	0.0	0.0	0.3	3.7
0.3	0.8	1.7	0.4	2.1	1.8	1.2	0.0	0.4	0.8	0.8
1.0	0.8	0.6	0.9	0.2	1.6	0.2	0.7	0.0	0.5	0.5
1.2	3.7	1.0	1.4	0.1	0.7	0.0	1.0	3.6	0.8	2.4
0.1	0.0	0.5	4.9	0.9	1.1	3.0	0.7	0.0	2.5	0.3
0.0	0.0	0.0	0.6	0.2	1.5	1.3	1.9	0.7	3.9	2.0
0.1	1.1	0.5	0.2	1.7	1.7	0.0	0.1	0.2	0.2	0.4
0.8	1.0	0.5	0.6	1.6	0.6	0.3	0.1	0.8	1.1	0.1
0.4	0.0	3.2	6.6	1.3	0.6	0.5	0.0	0.5	0.2	1.3
0.2	2.4	0.6	0.1	1.4	0.7	0.0	0.2	0.1	2.5	0.3
1.5	1.3	0.2	0.3	1.0	2.7	0.0	1.3	0.9	0.5	0.7

Choques por partícula: 3.2

3.6	4.0	0.4	5.6	5.4	11.2	3.7	6.3	14.0	4.3	12.4
3.5	2.0	0.2	8.5	5.4	8.5	4.4	15.3	8.0	33.2	5.3
20.4	14.3	14.8	5.1	8.8	7.4	15.7	25.5	2.4	19.9	20.0
21.2	7.1	4.2	4.2	18.6	25.1	3.6	3.5	12.8	3.9	8.1
4.3	3.7	16.2	1.4	2.1	10.4	12.7	13.3	1.8	1.0	11.4
20.2	8.2	22.9	0.8	18.6	15.4	13.2	26.2	13.9	25.4	8.4
4.1	6.7	51.7	13.6	15.8	17.4	13.8	25.6	6.7	11.2	21.0
8.8	6.6	18.1	11.9	18.7	21.5	2.9	10.2	8.3	13.6	7.0
24.3	5.1	5.2	1.2	11.1	1.1	6.9	10.7	20.4	5.2	52.6
0.7	2.1	15.8	0.8	12.5	6.7	4.8	2.0	2.9	0.7	3.5
5.8	0.8	22.7	7.0	13.0	3.6	8.5	21.1	11.3	3.9	4.7
6.8	8.9	11.1	17.6	7.1	7.6	4.4	4.4	10.5	5.2	5.0
13.9	4.6	7.7	5.7	26.2	9.4	20.8	6.9	26.1	0.0	21.8

Número de partículas:       Número de partículas:

Situación inicial:  Misma energía        Misma energía

Al azar entre los límites         Al azar entre los límites

Nota: funciona en Internet Explorer con Java 8 instalado e introduciendo en la pestaña de seguridad de Java, la excepción de la web de arriba.

Panel de Control de Java

General Actualizar Java Seguridad Avanzado

Activar contenido de Java para explorador web y aplicaciones de Web Start

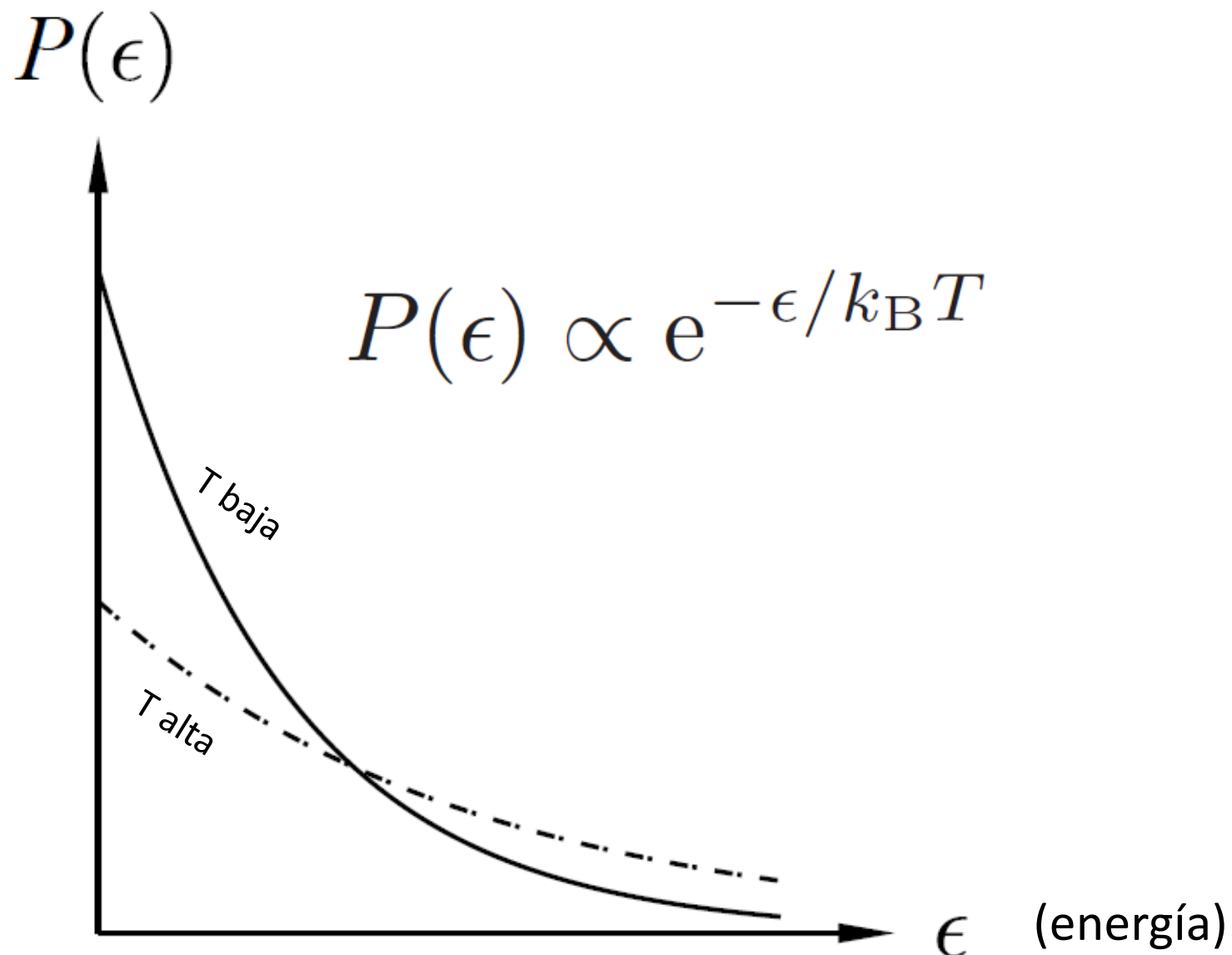
Nivel de seguridad de las aplicaciones que no están en la lista de excepción de sitios

Muy Alta  
Solo se podrán ejecutar las aplicaciones Java identificadas con un certificado de una autoridad de certificación de confianza y solo si el certificado se puede verificar como no revocado.

Alta  
Se podrán ejecutar las aplicaciones Java identificadas con un certificado de una autoridad de certificación de confianza, incluso si no se puede verificar el estado de revocación del certificado.

Lista de excepciones de sitios  
Las aplicaciones iniciadas desde los sitios que se enumeran a continuación se podrán ejecutar después de las peticiones de datos de seguridad apropiadas.

<https://elprofe.online/fisica/estadistica/gasIdeal/gasI...>



Para un elemento dentro de un sistema a temperatura  $T$ , el **factor de Boltzmann** nos da la probabilidad de que el elemento tenga una determinada energía.

Pag 37 Blundell para deducción completa del factor de Boltzmann

Nota: normalmente se usa  $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$

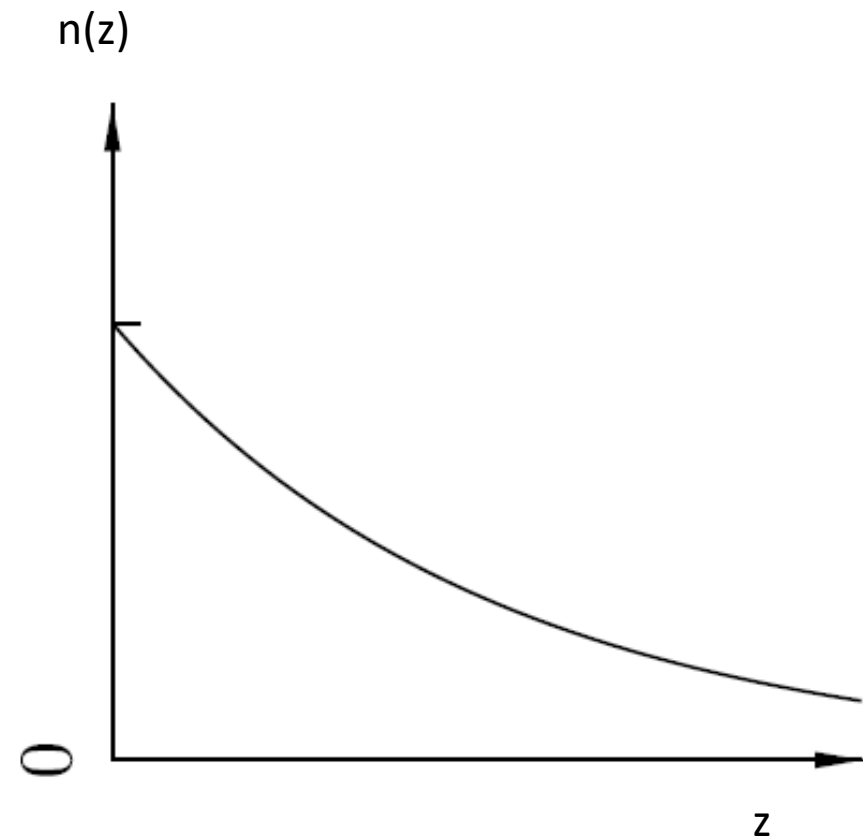
## Ejemplo:

**Atmósfera isoterma:** Estimar la distribución de las moléculas en una atmósfera isoterma (misma  $T$  independientemente de la altura)

La energía potencial de una molécula es  $mgz$

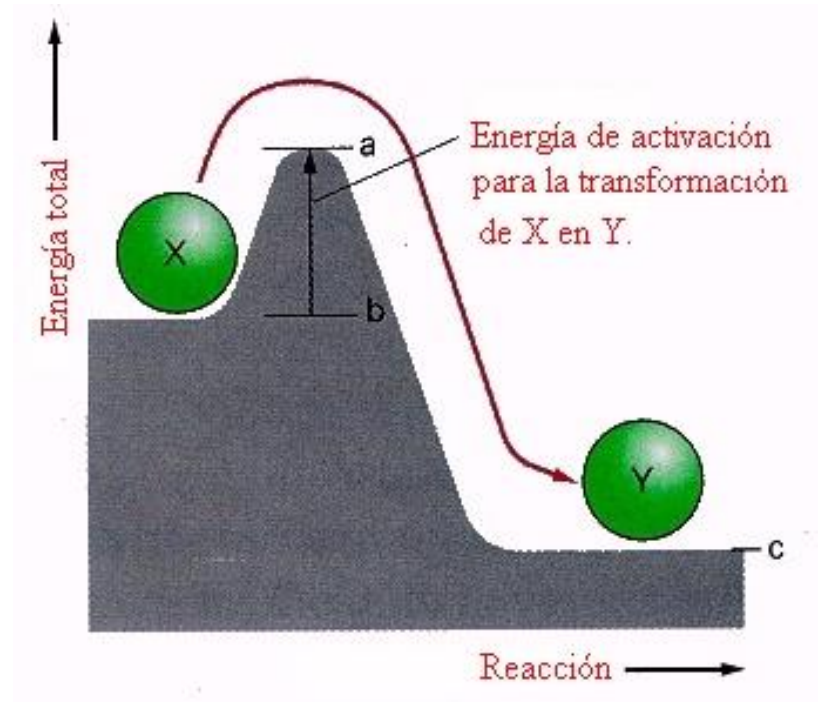
$$P(z) \propto e^{-mgz/k_B T}$$

$$n(z) = n(0)e^{-mgz/k_B T}$$



## Ejemplo:

**Reacción Química :** Muchas reacciones químicas tienen una energía de activación entorno a 0.5 eV. Estimar en qué proporción aumenta la probabilidad de que se produzca la reacción química cuando pasamos de 300K a 310K



La probabilidad de que se produzca la reacción es proporcional a :  $\exp(-E_{\text{act}}/(k_{\text{B}}T))$

La proporción entre ambas probabilidades con  $T + \Delta T = 310 \text{ K}$  es:

$$\frac{\exp(-E_{\text{act}}/(k_{\text{B}}(T + \Delta T)))}{\exp(-E_{\text{act}}/(k_{\text{B}}T))} \approx 2.$$

Al aumentar la temperatura de 300k a 310K la rapidez de la reacción se dobla!



## Energías con dependencia cuadrática

La energía cinética traslacional de una partícula tiene una dependencia cuadrática con la velocidad.

Veamos que pasa en general al calcular la energía promedio cuando la energía depende cuadráticamente de una variable.

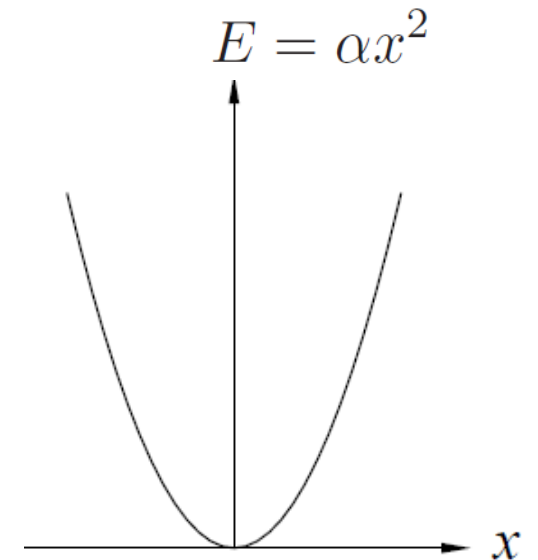
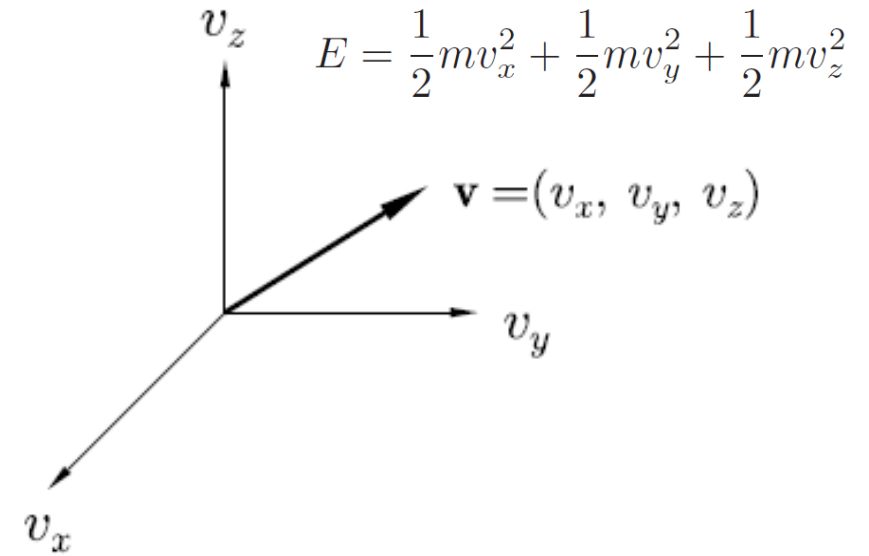
Probabilidad de tener una energía  $E = \alpha x^2$

$$P(x) = \frac{e^{-\beta \alpha x^2}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \alpha x^2} dx}$$

Nota: normalmente se usa  $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} E P(x) dx = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \alpha x^2 e^{-\beta \alpha x^2} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \alpha x^2} dx} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} k_B T$$

La energía promedio no depende de la constante  $\alpha$  !!



## Energías con dependencia cuadrática

El resultado anterior se puede generalizar para cuando la energía depende de  $n$  términos cuadráticos correspondientes a  $n$  variables.

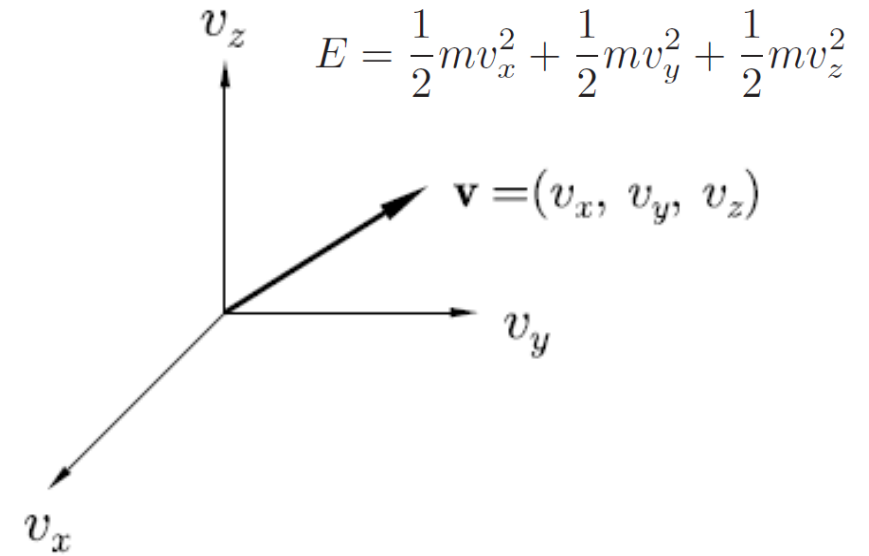
$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^n \alpha_i \langle x_i^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} k_B T = \frac{n}{2} k_B T$$

Cada término cuadrático se le llama modo del sistema o a veces grado de libertad del sistema. Por ejemplo una partícula en el espacio tiene 3 grados de libertad. Un gas de  $N$  partículas monoatómicas tiene  $3N$  grados de libertad.

## Principio de equipartición:

Si la energía de un sistema se expresa como la suma de  $n$  modos cuadráticos, entonces ese sistema a temperatura  $T$ , tendrá una energía promedio de:

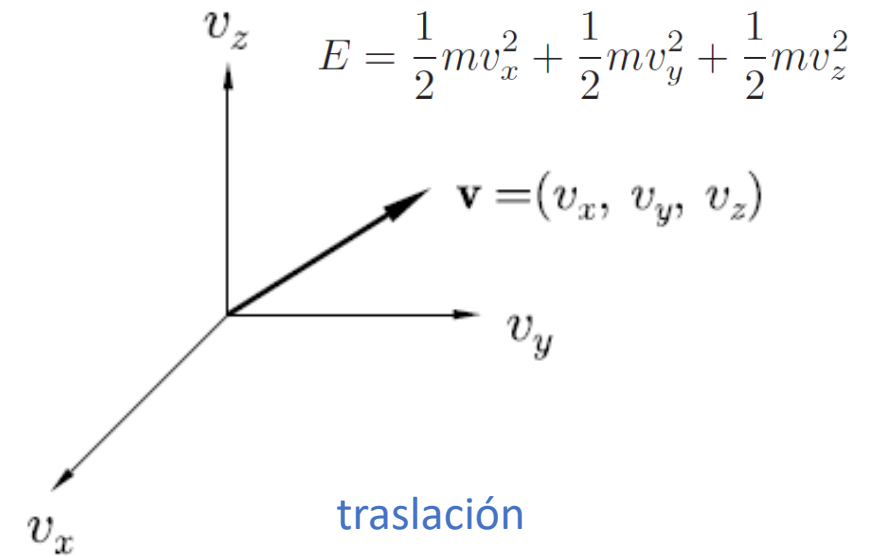
$$n \times \frac{1}{2} k_B T$$



## Energías promedio de gas monoatómico

Para un átomo la energía es:

$$E = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$



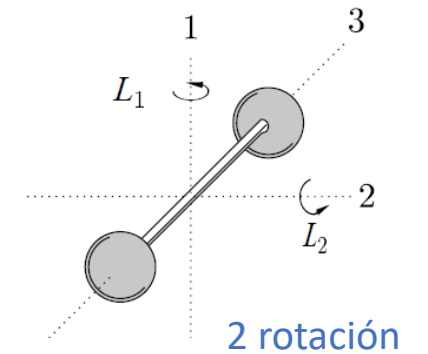
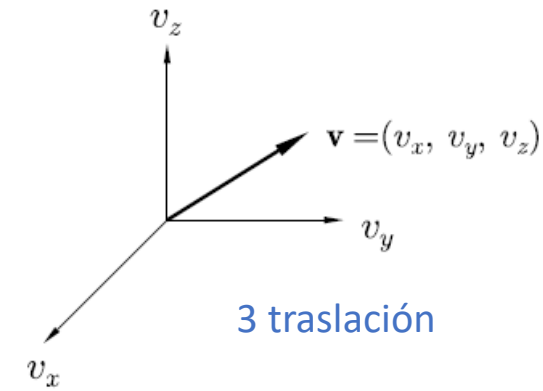
Como tiene 3 grados de libertad, entonces la energía promedio de la partícula es:

$$\langle E \rangle = 3 \times \frac{1}{2}k_B T = \frac{3}{2}k_B T.$$

## Energías promedio de gas diatómico ( T + R )

Para un átomo la energía cinética traslacional + rotacional:

$$E = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{L_1^2}{2I_1} + \frac{L_2^2}{2I_2}$$



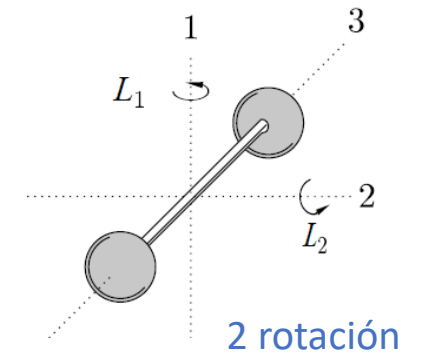
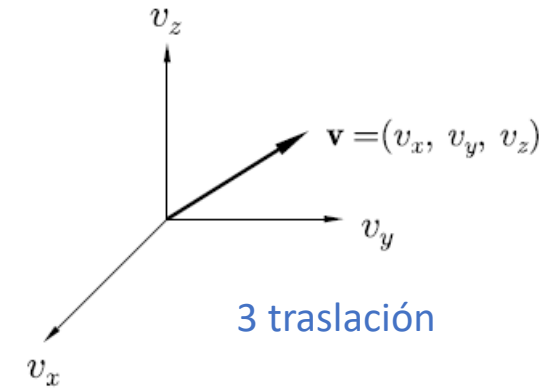
Como tiene 5 grados de libertad, entonces la energía promedio de la partícula es:

$$\langle E \rangle = 5 \times \frac{1}{2}k_B T = \frac{5}{2}k_B T$$

## Energías promedio de gas diatómico ( T + R + V )

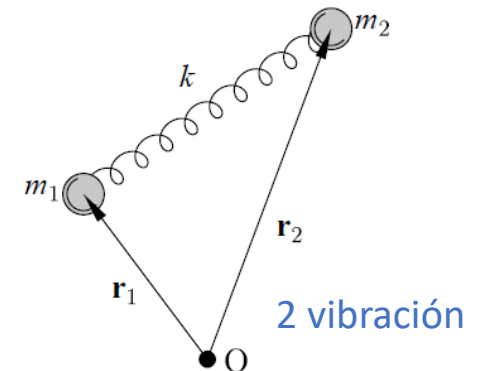
Para un átomo la energía cinética traslacional + rotacional+ vibracional:

$$E = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{L_1^2}{2I_1} + \frac{L_2^2}{2I_2} + \frac{1}{2}\mu(\dot{\mathbf{r}}_1 - \dot{\mathbf{r}}_2)^2 + \frac{1}{2}k(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2$$



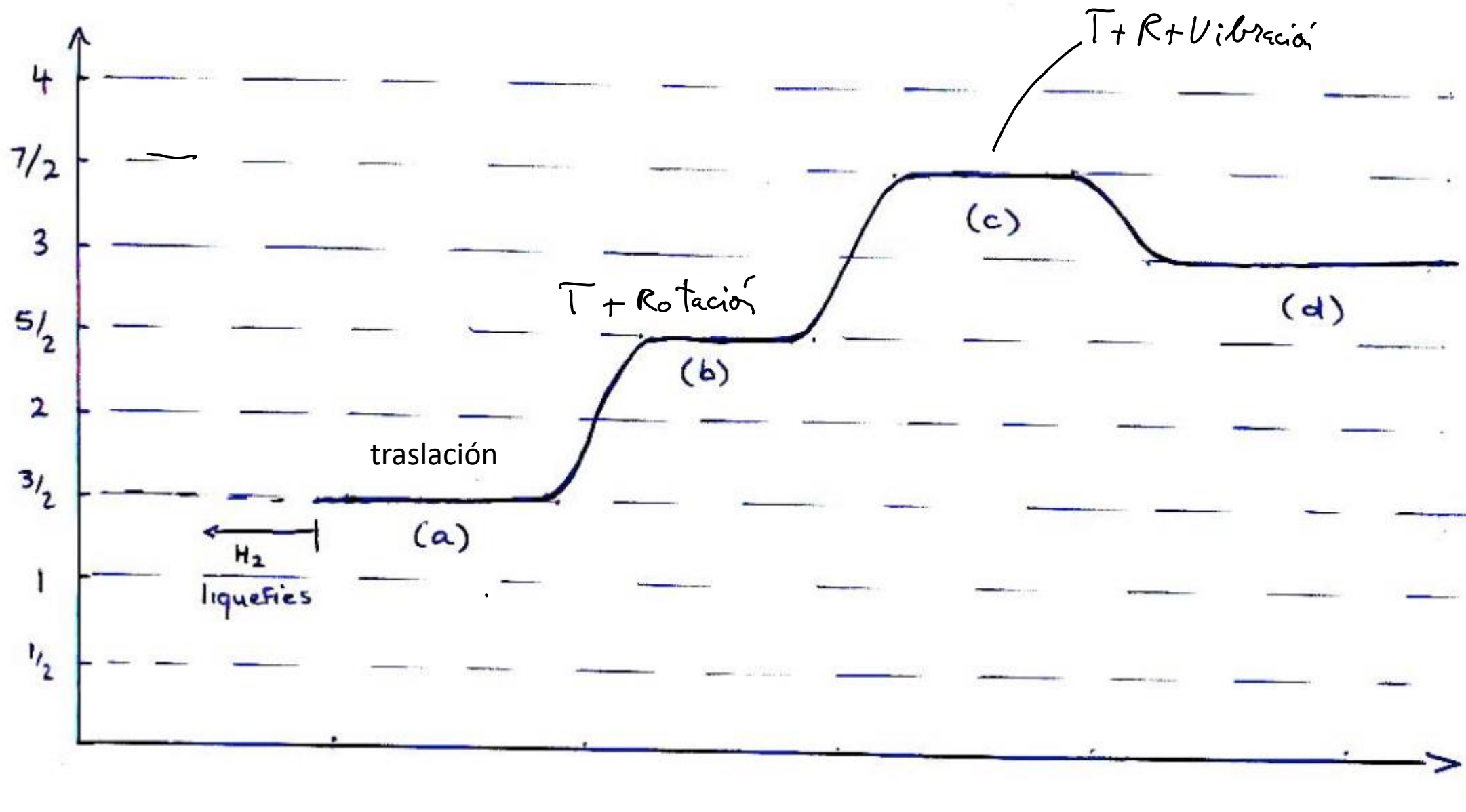
Como tiene 7 grados de libertad, entonces la energía promedio de la partícula es:

$$\langle E \rangle = 7 \times \frac{1}{2}k_B T = \frac{7}{2}k_B T.$$

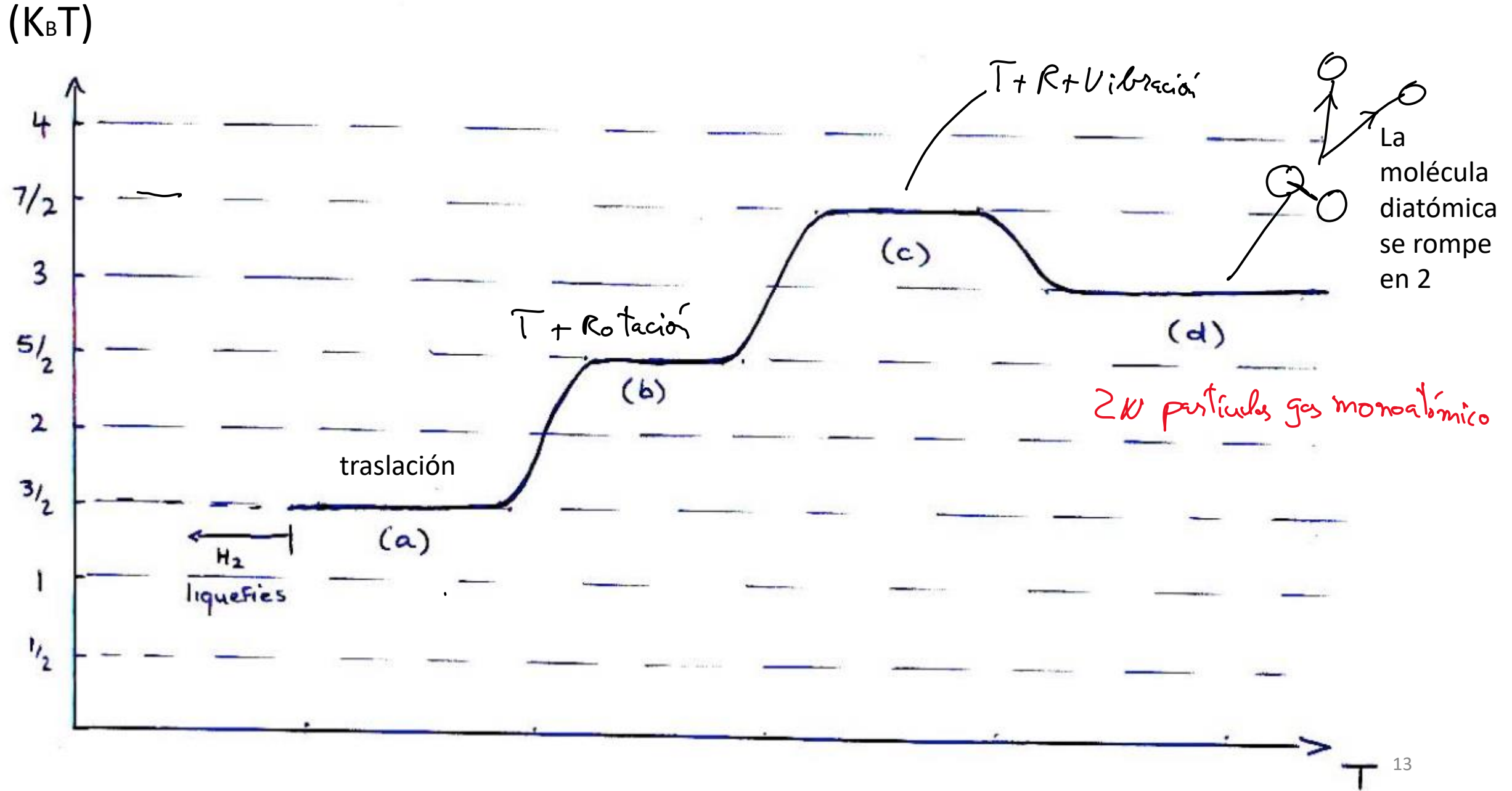


# Realidad parece fallar

$(K_B T)$

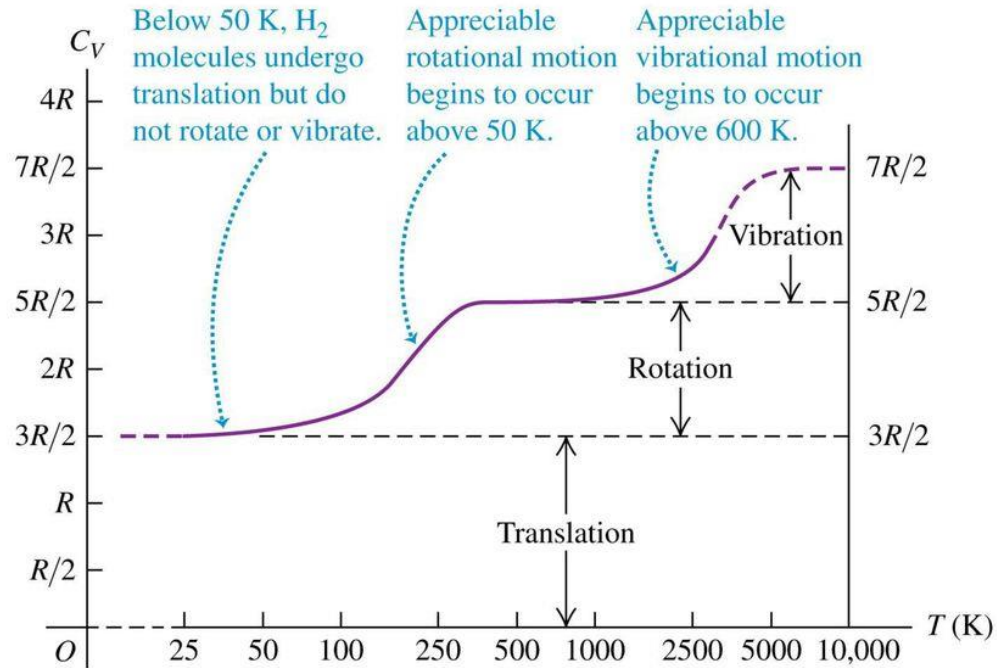


# Realidad parece fallar

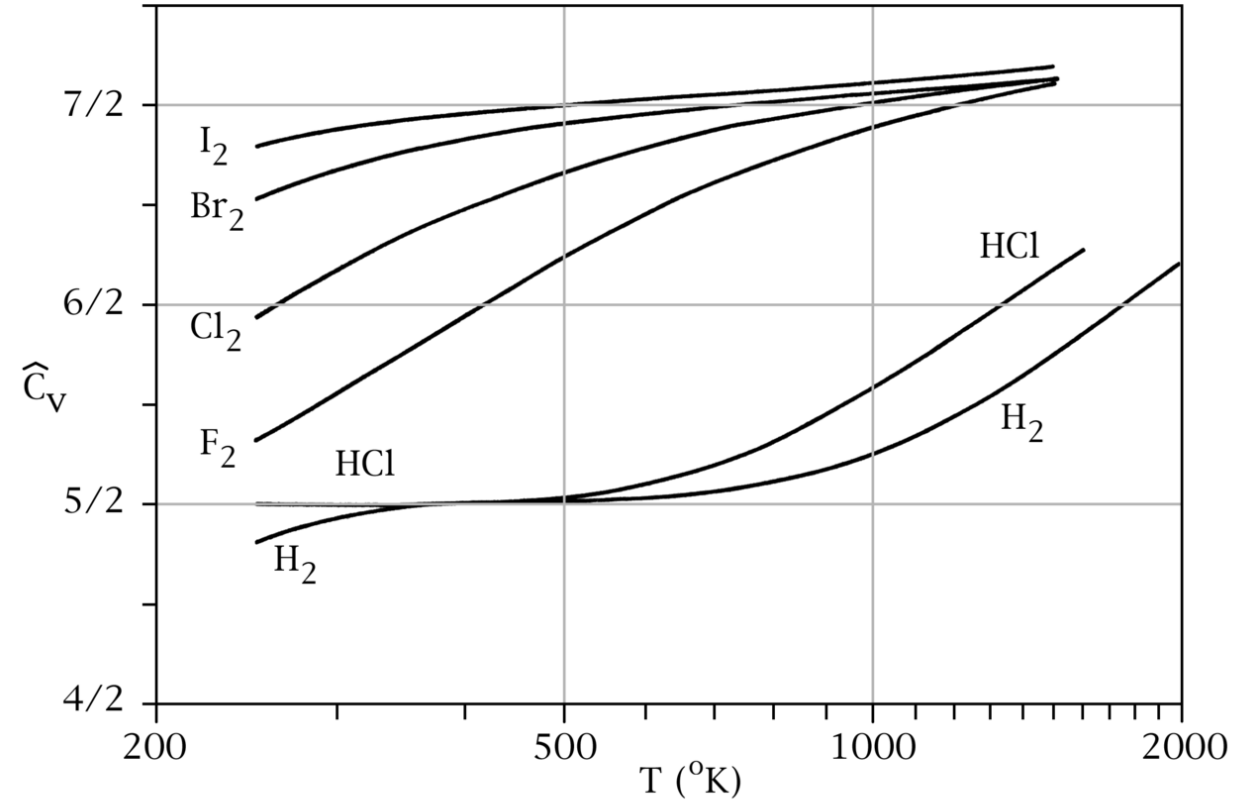


## Gráfica idealizada

### Experimental values of $C_V$ for hydrogen gas ( $H_2$ )



## Gráfica real





## Límites del principio de equipartición

A **bajas temperaturas** los niveles de energía accesibles están discretizados (cuántica). Por tanto no todos forman un continuo y no se pueden integrar como tal.

vibracional



rotacional



traslacional



Un conjunto de niveles se ve como continuo cuando la separación entre ellos es mucho menor que  $k_B T$ .

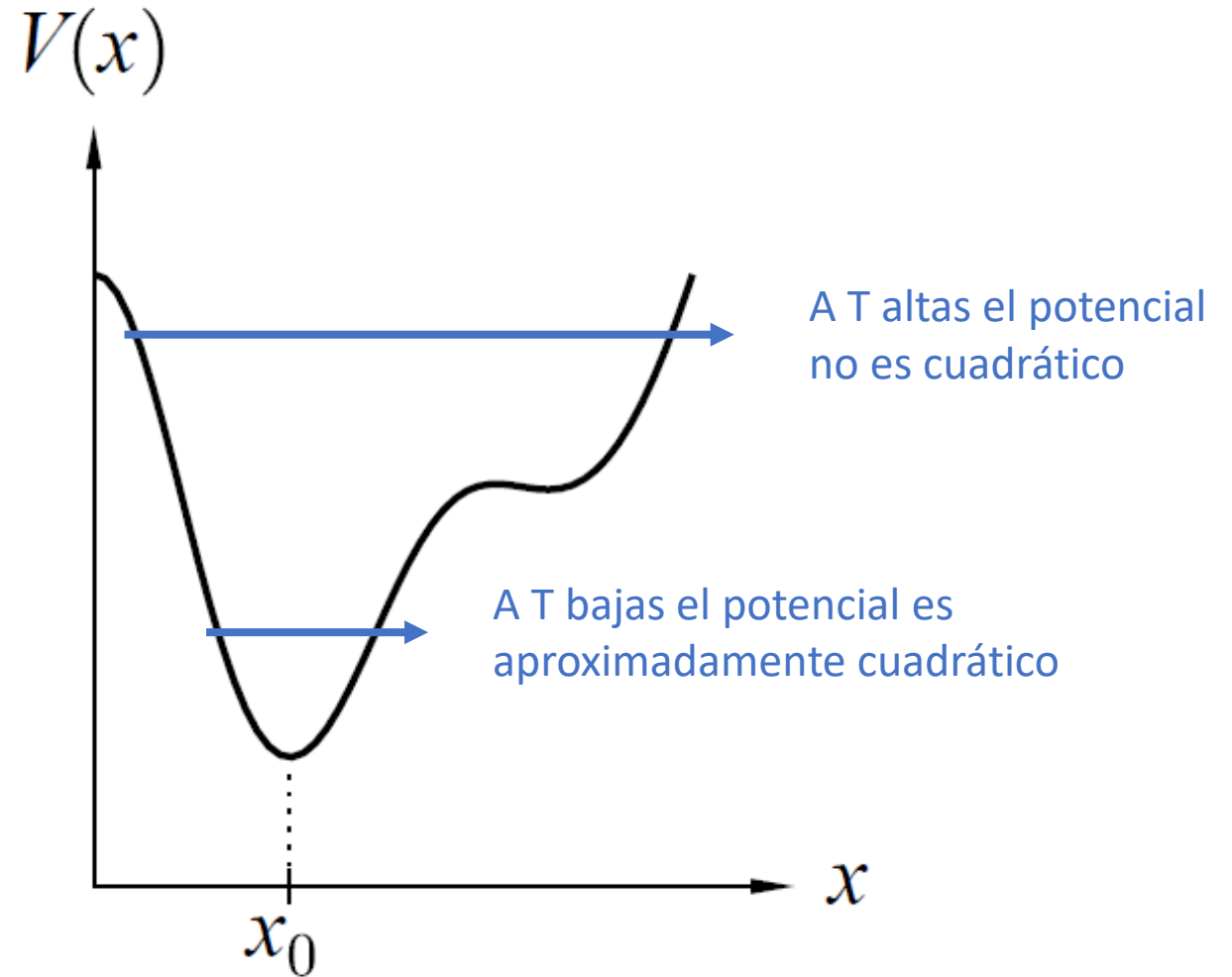
Los niveles traslacionales están muy juntos y se ven como continuos incluso para temperaturas muy bajas.

Sin embargo, los niveles rotacionales y vibracionales sí se ven como discretos a bajas temperaturas haciendo fallar el principio de equipartición.

Para temperaturas suficientemente altas, todos los niveles forman casi un continuo y el principio de equipartición es aplicable

## Límites del principio de equipartición

A **altas temperaturas** el principio de equipartición también puede fallar porque los modos de energía pueden no ser todos cuadráticos

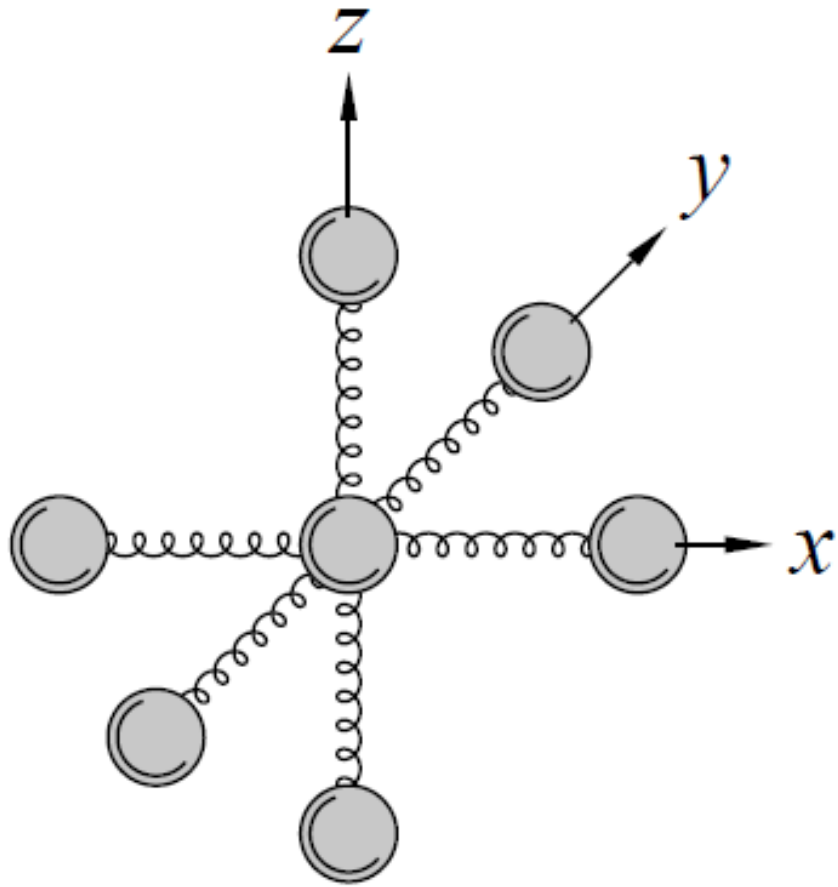


$$V(x) = V(x_0) + \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{x_0} (x - x_0)^2 + \dots,$$

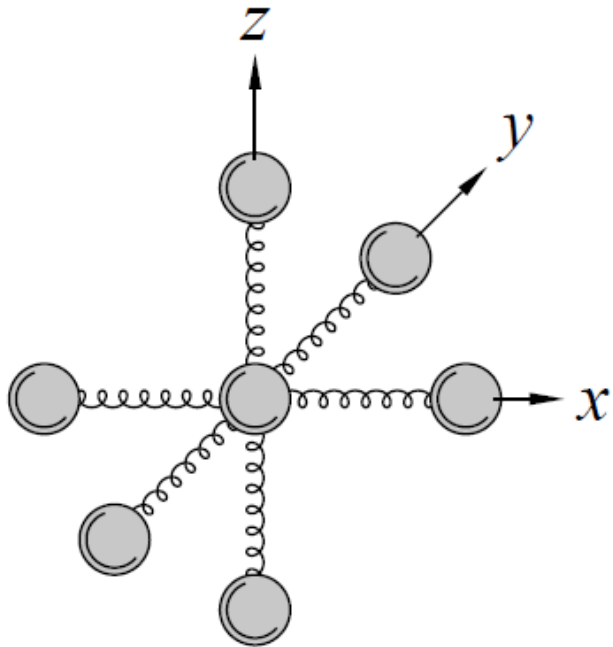
# Resumen

Gas	Modes	Grados de libertad por molécula	Energía promedio por molécula	Coficiente adiabático
		$f$	$\langle E \rangle$	$\gamma$
Monatomic	translational only	3	$\frac{3}{2}k_B T$	$\frac{5}{3}$
Diatomic	translational and rotational	5	$\frac{5}{2}k_B T$	$\frac{7}{5}$
Diatomic	translational, rotational and vibrational	7	$\frac{7}{2}k_B T$	$\frac{9}{7}$

¿Cuántos grados de libertad tiene un elemento en un sólido?

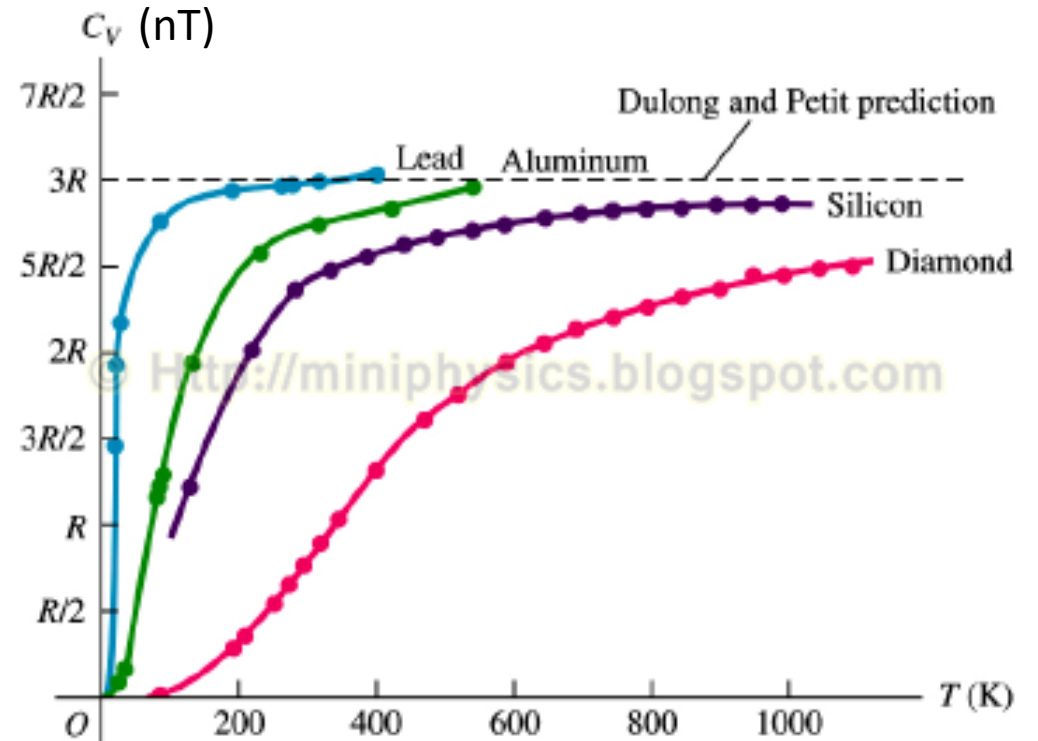


## ¿Cuántos grados de libertad tiene un elemento en un sólido?



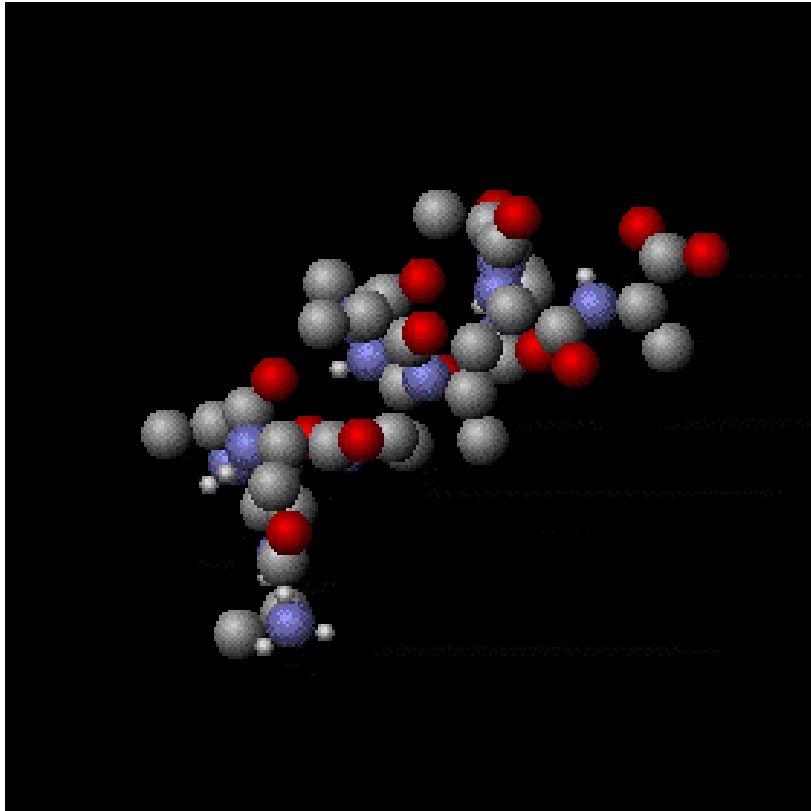
Por cada eje de vibración (x,y,z) hay 2 grados de libertad vibracionales

$$\langle E \rangle = 3k_B T$$



Si el sólido tiene  $N$  átomos/moléculas, tendrá una energía promedio de  $\langle E \rangle = 3Nk_B T = 3nRT$

## Moléculas con muchos grados de libertad

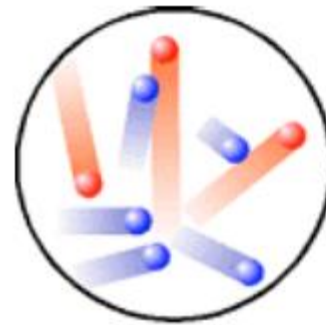
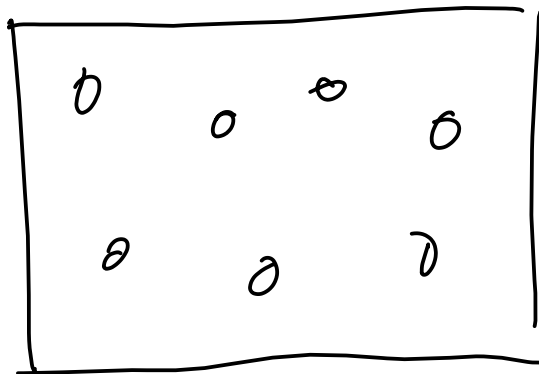


En comparación con una molécula diatómica, ¿necesitaremos más o menos energía para subir la temperatura 1 grado?

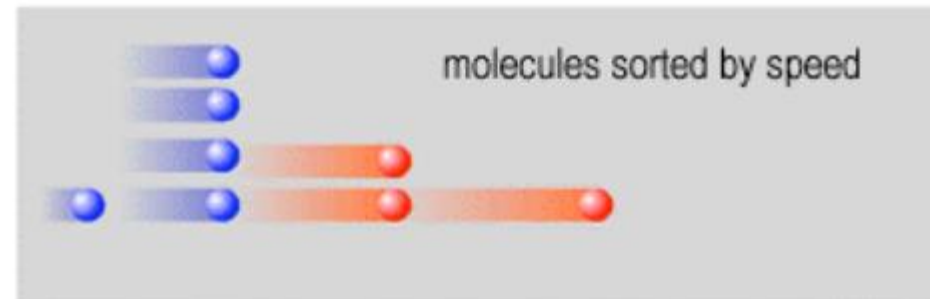
# Tema 5: Distribución de Maxwell y movimiento Browniano

¿Cuál es la distribución de velocidades de las partículas de un gas?

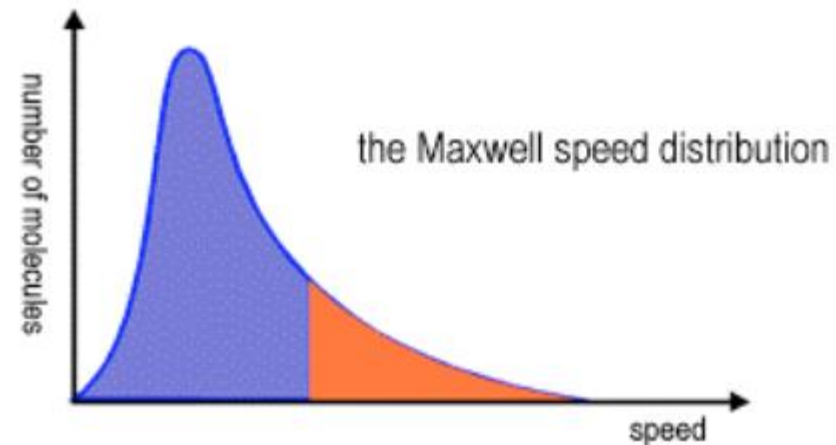
Solo consideramos gases monoatómicos



many different molecular speeds

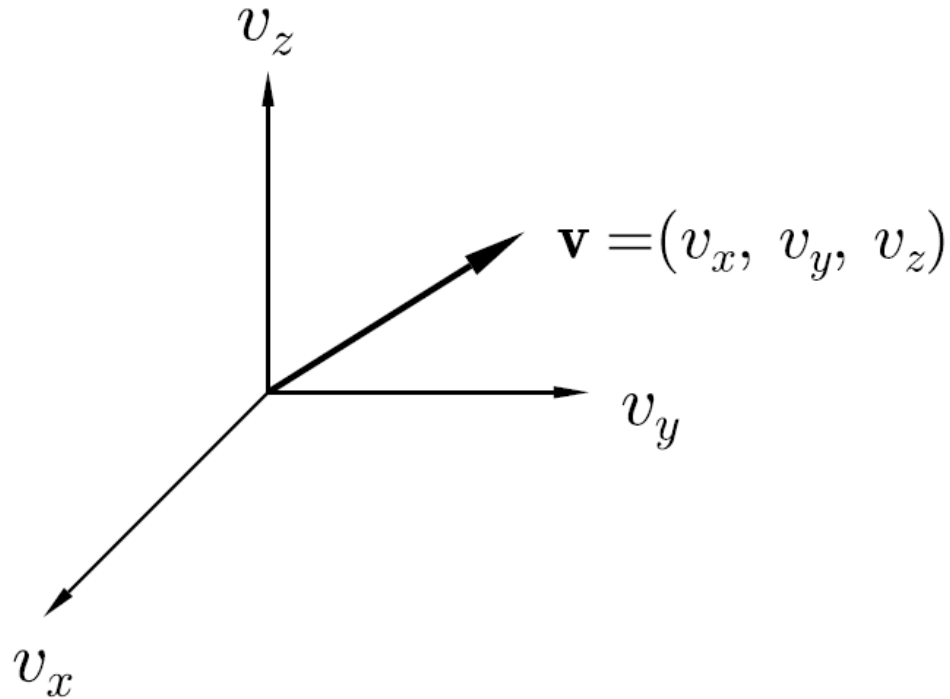


molecules sorted by speed



# ¿Cuál es la distribución de velocidades?

Pag 46 Blundell y pag. 242 Daniel V. Schroeder (An Introduction to Thermal Physics)



Vector velocidad en el espacio de vectores

$$\underbrace{\frac{1}{2}mv_x^2}_{E_{cx}} + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{1}{2}mv^2$$

Energía asociada a componente de velocidad  $v_x$

Probabilidad de la velocidad  $v_x$

$$g(v_x) \propto e^{-mv_x^2/2k_B T}$$



normalización

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = 1$$

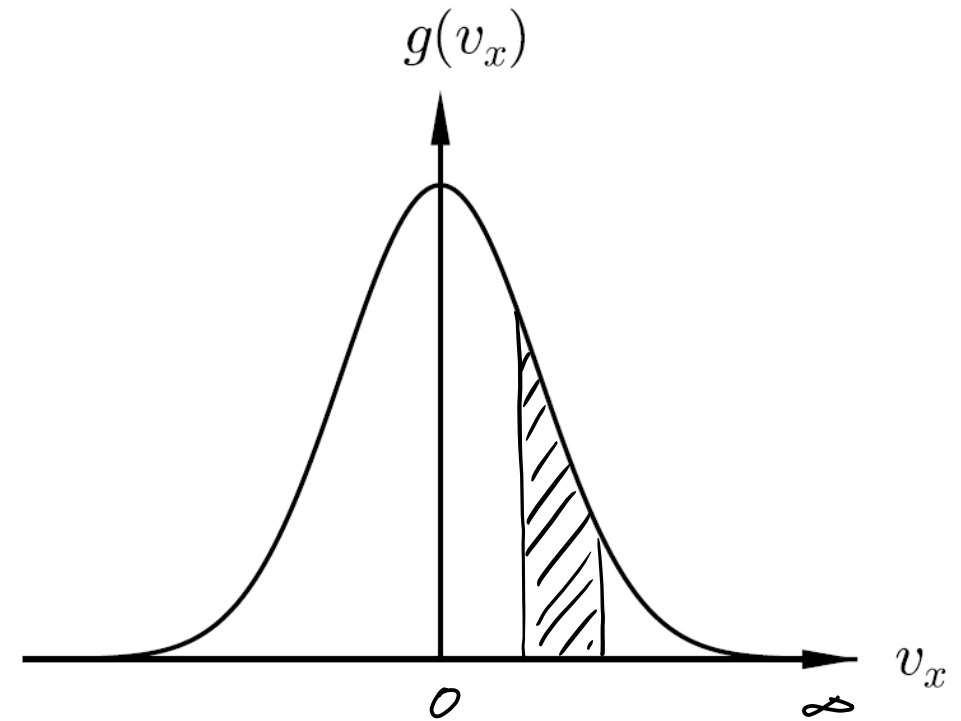
factor de normalización

$$g(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_x^2/2k_B T}$$

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x g(v_x) dv_x = 0,$$

$$\langle |v_x| \rangle = 2 \int_0^{\infty} v_x g(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}},$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 g(v_x) dv_x = \frac{k_B T}{m}.$$



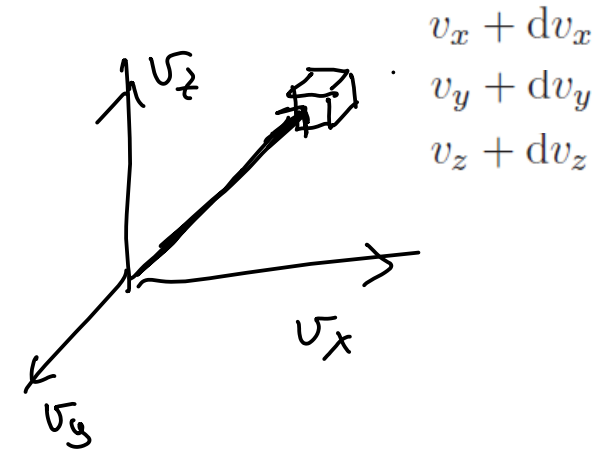
Probabilidad de que partícula tenga una velocidad entre

$v_x$  y  $v_x + dv_x$  es  $g(v_x) dv_x$

Generalizando. Probabilidad de que partícula tenga un vector velocidad:

$$(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$$

será  $\underbrace{g(v_x)dv_x g(v_y)dv_y g(v_z)dv_z}$

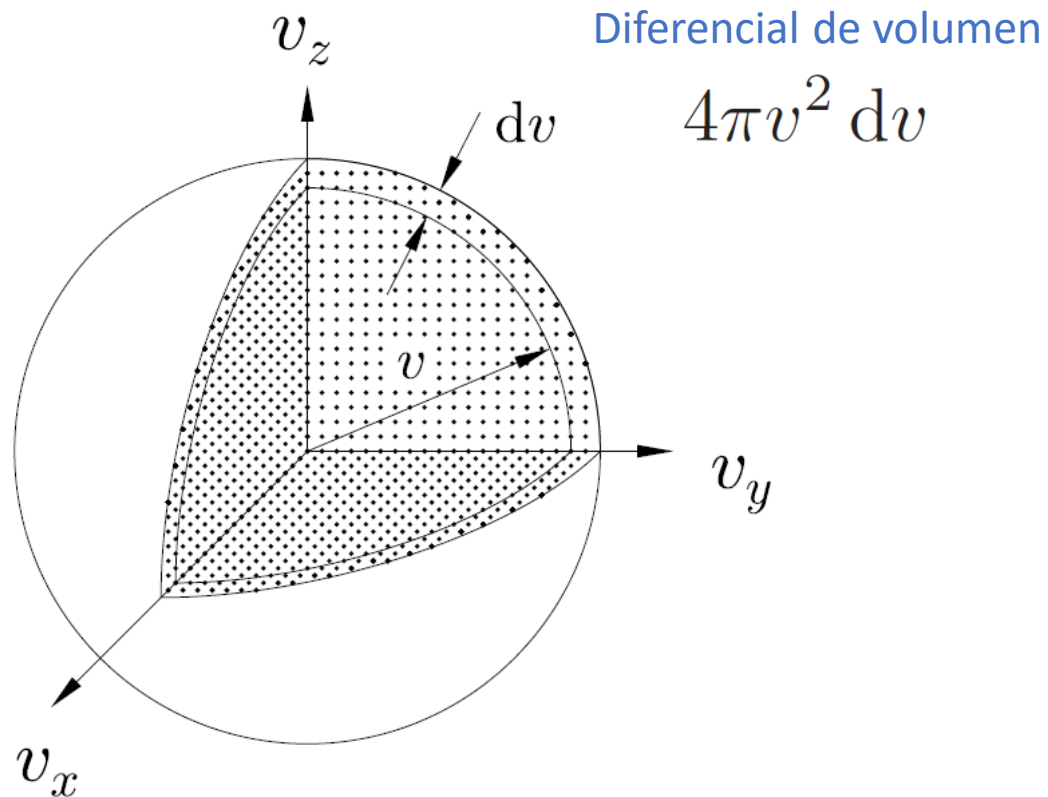


$$\propto e^{-mv_x^2/2k_B T} dv_x e^{-mv_y^2/2k_B T} dv_y e^{-mv_z^2/2k_B T} dv_z$$

$$= e^{-mv^2/2k_B T} dv_x dv_y dv_z$$

Pero queremos saber la probabilidad de una velocidad (módulo)

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



Densidad de probabilidad de una velocidad  $v$

$$D(v) dv \propto v^2 dv e^{-mv^2/2k_B T}$$

Pero queremos saber la probabilidad de una velocidad (módulo)

$$D(v) dv \propto v^2 dv e^{-mv^2/2k_B T}$$

normalización  $\int_0^\infty D(v) dv = 1$

$$D(v) = \underbrace{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}}_{\text{factor de normalización}} \underbrace{4\pi v^2}_{\text{Degeneración}} \underbrace{\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)}_{\text{Factor Boltzmann}}$$

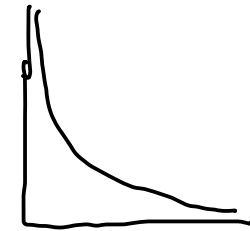


Degeneración

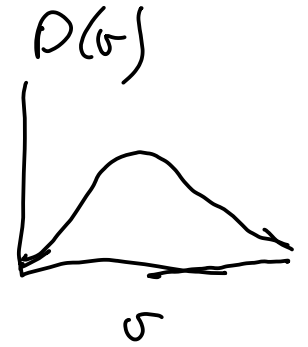


x

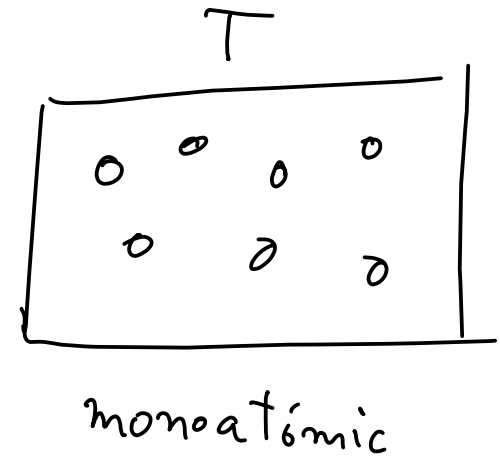
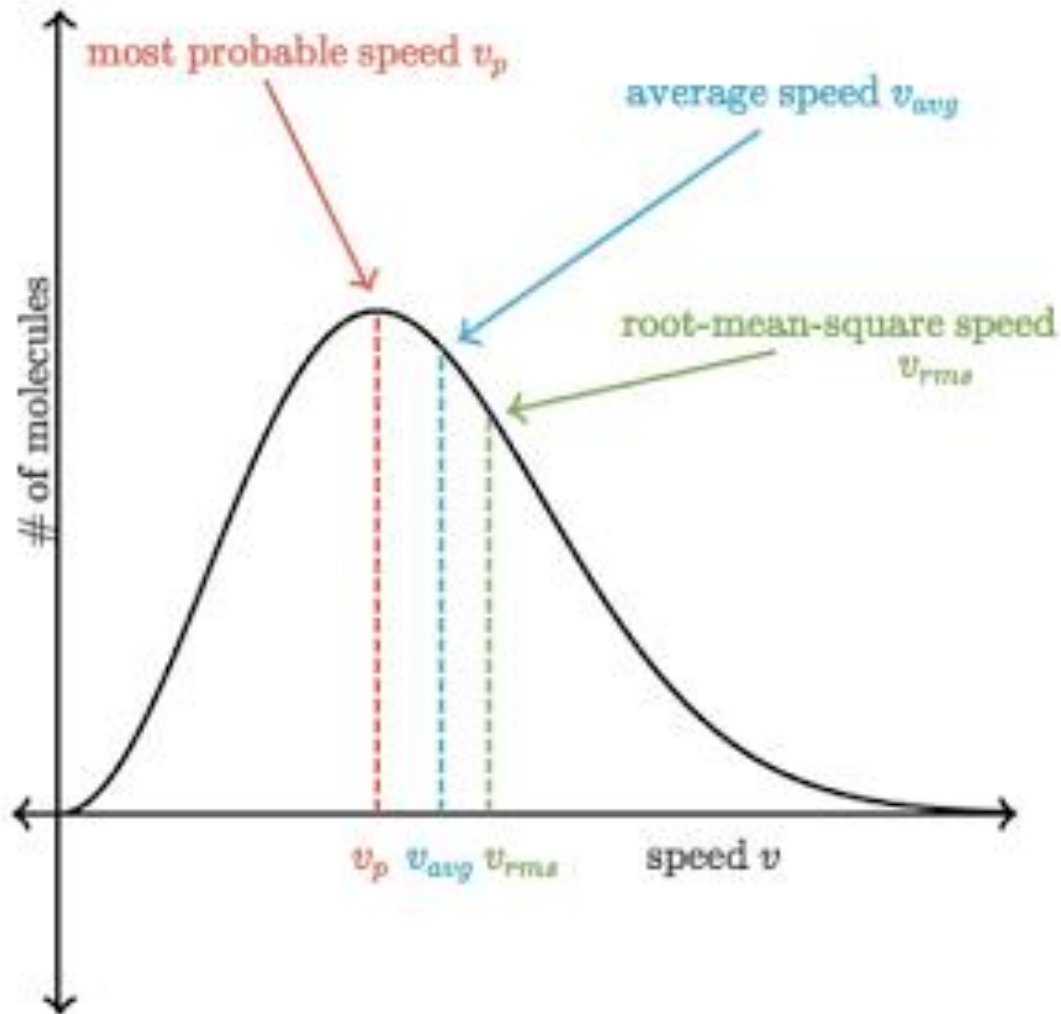
Factor Boltzmann

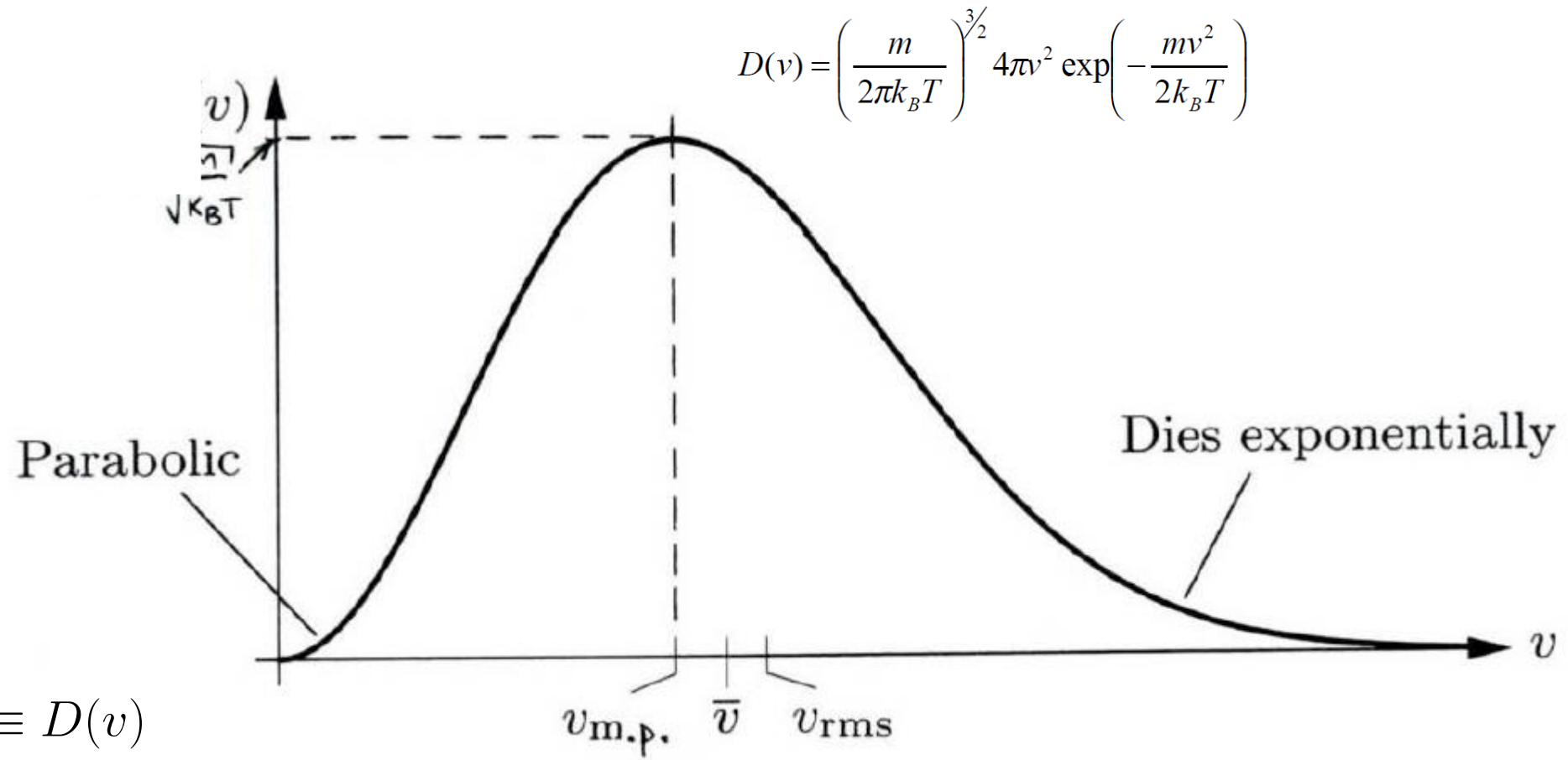


=



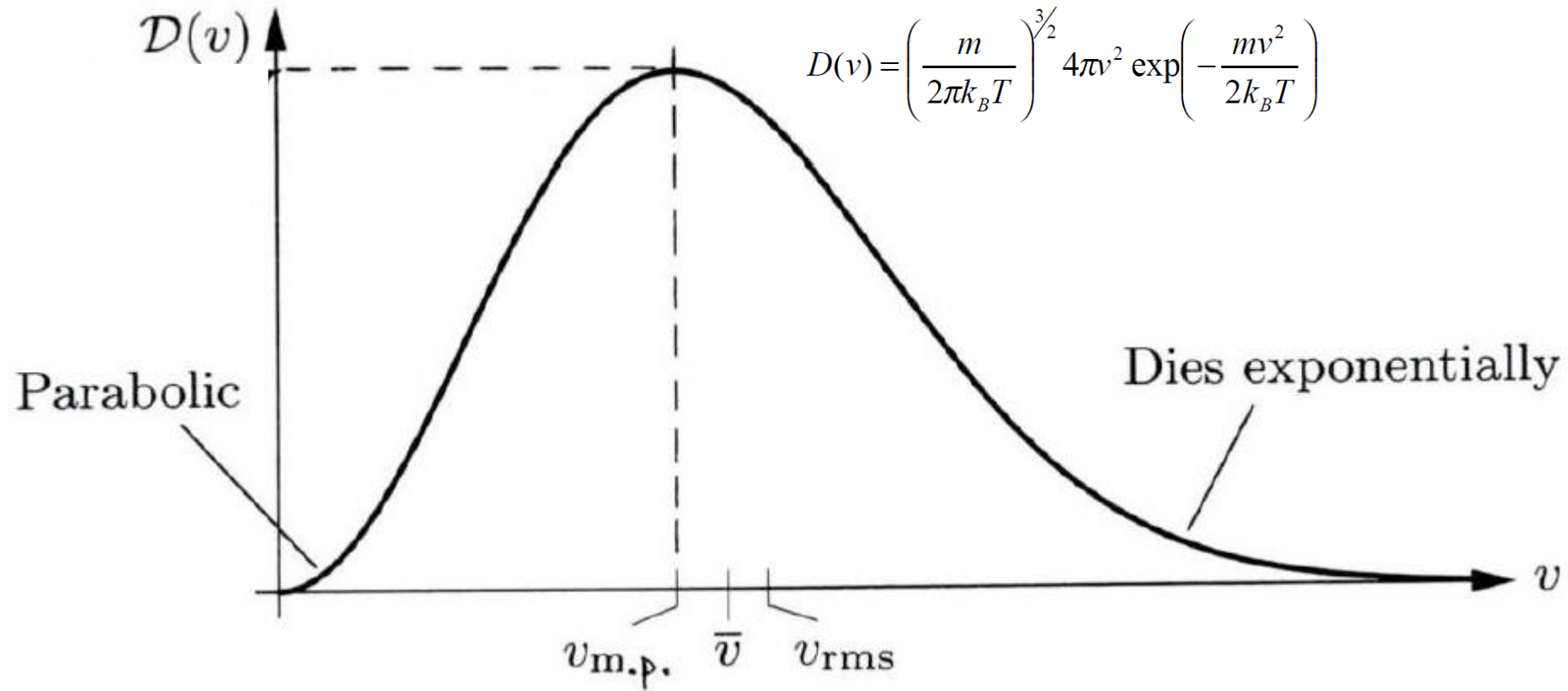
$$D(v) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right)$$





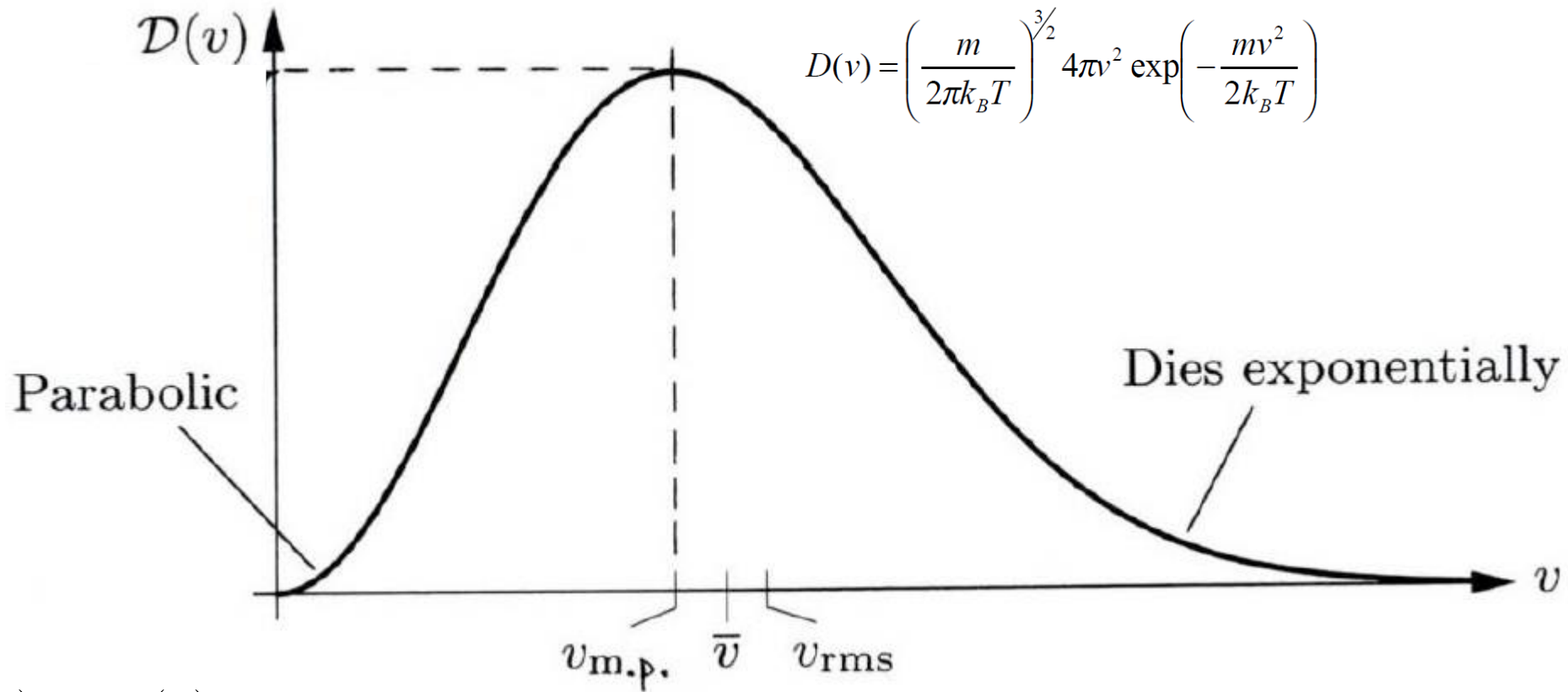
Nota:  $f(v) \equiv D(v)$

$$\frac{df}{dv} = 0 \quad \longrightarrow \quad v_{mp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$



Nota:  $f(v) \equiv D(v)$

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

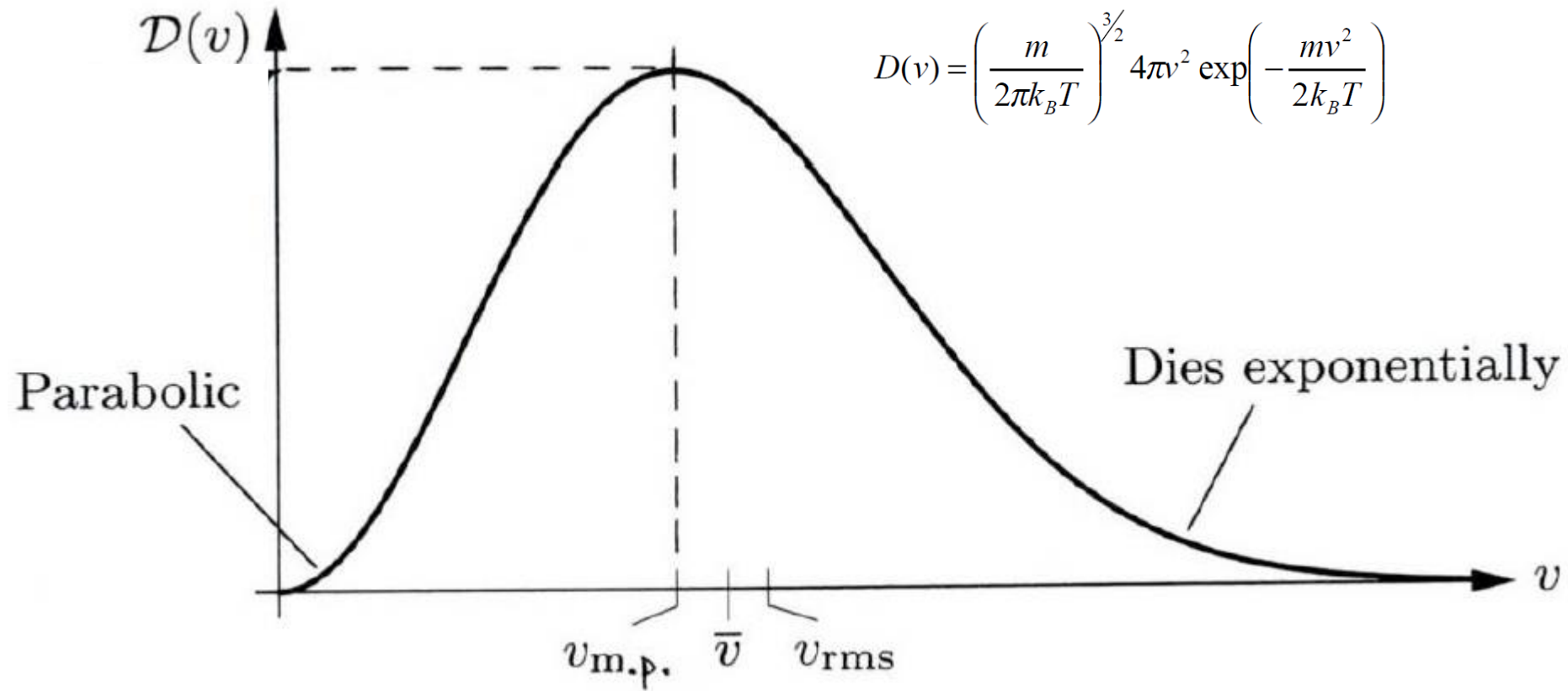


Nota:  $f(v) \equiv D(v)$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \frac{3k_B T}{m} \quad \longrightarrow \quad v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

$$\langle E_{KE} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{resultado coherente con el principio de equipartición}$$





$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

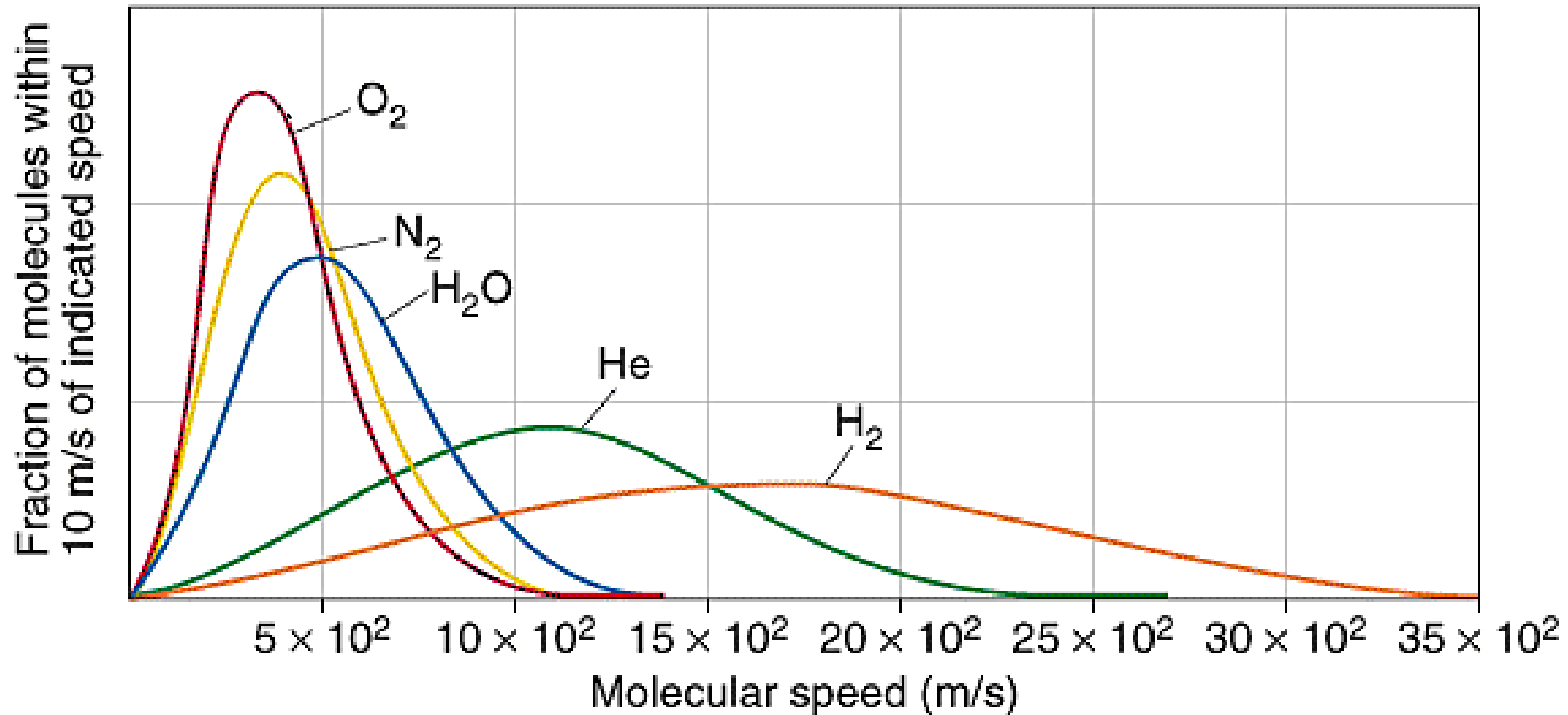
$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

siempre

$$v \propto \sqrt{\frac{T}{m}}$$

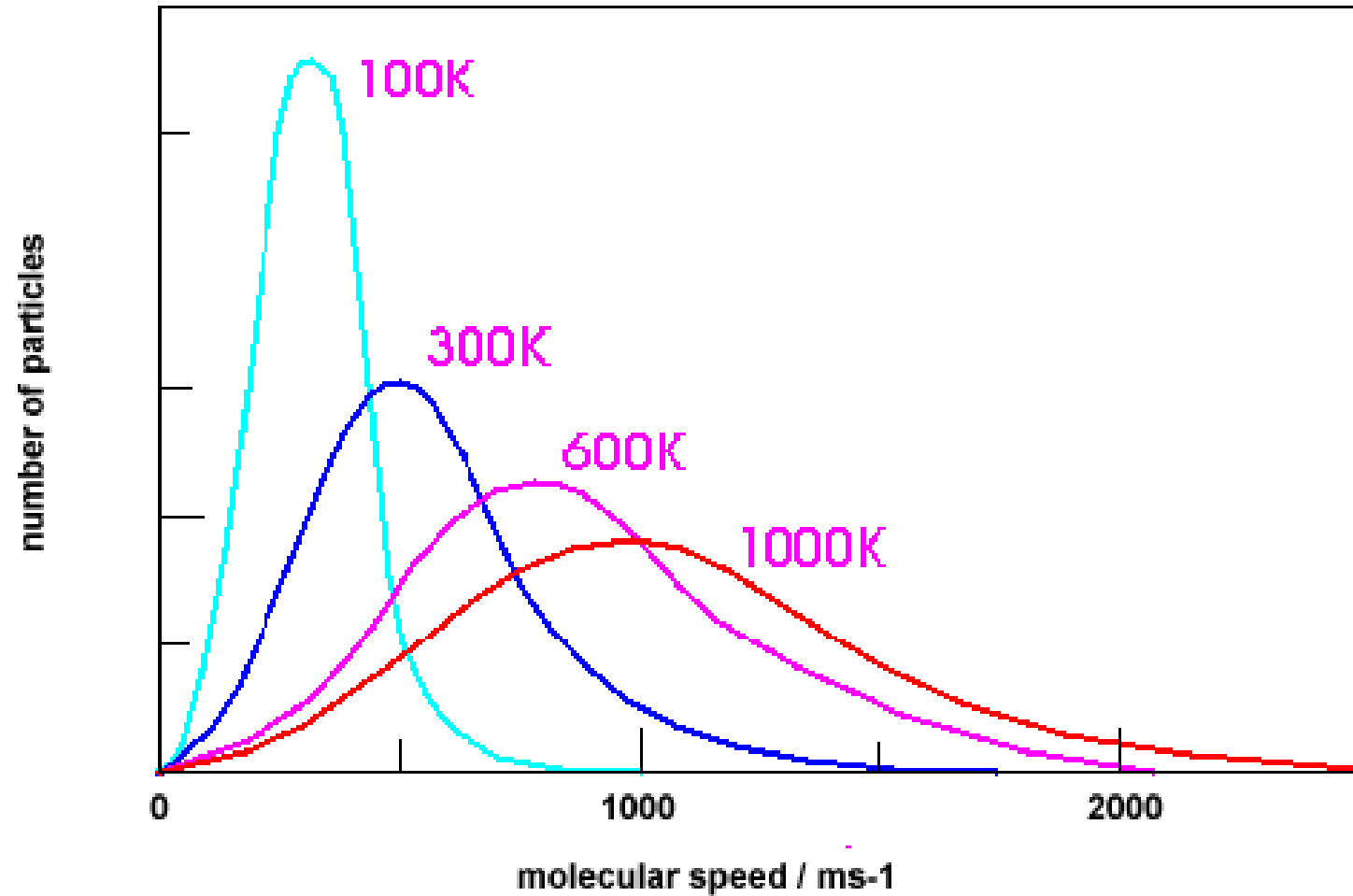
## Variación con la masa, misma T

$$D(v) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right)$$



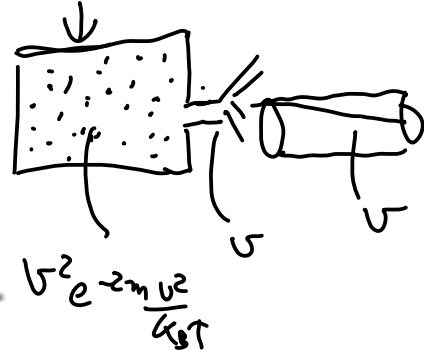
Variación con la T, misma masa.

$$D(v) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right)$$



# Comprobación experimental

gas de Potasio a una temperatura  $T$



observación

←  $v^4 e^{-mv^2 / 2k_B T}$  ?

Pag 50 Blundell

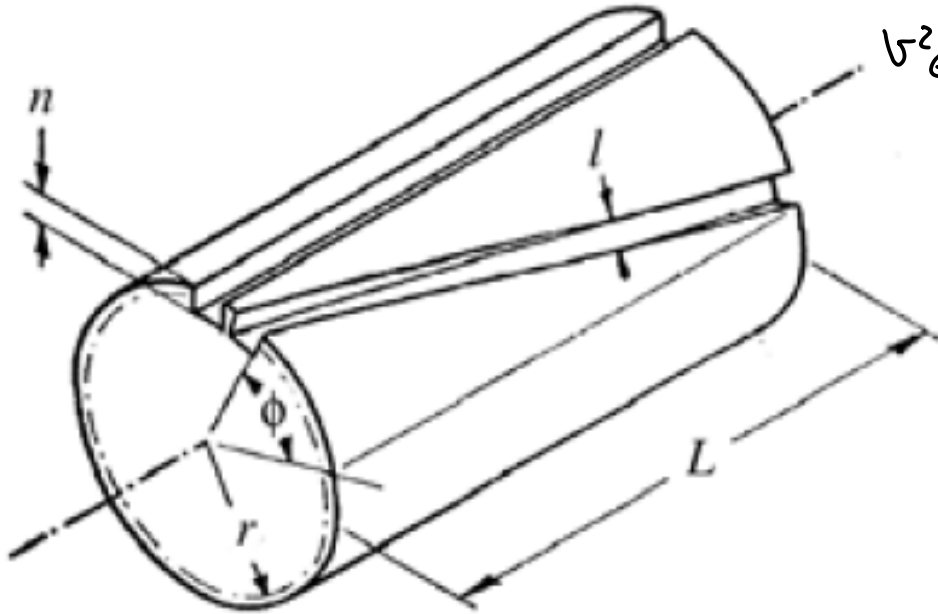
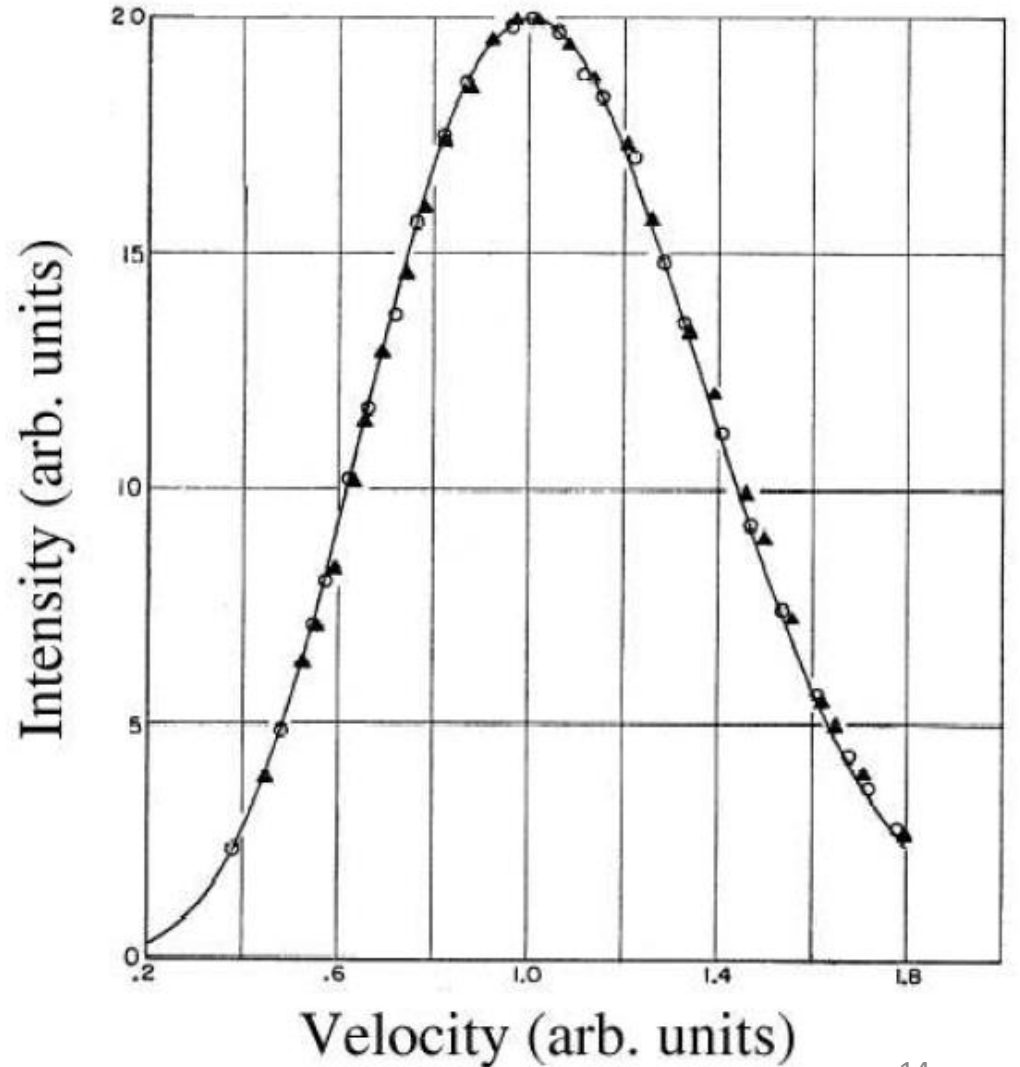
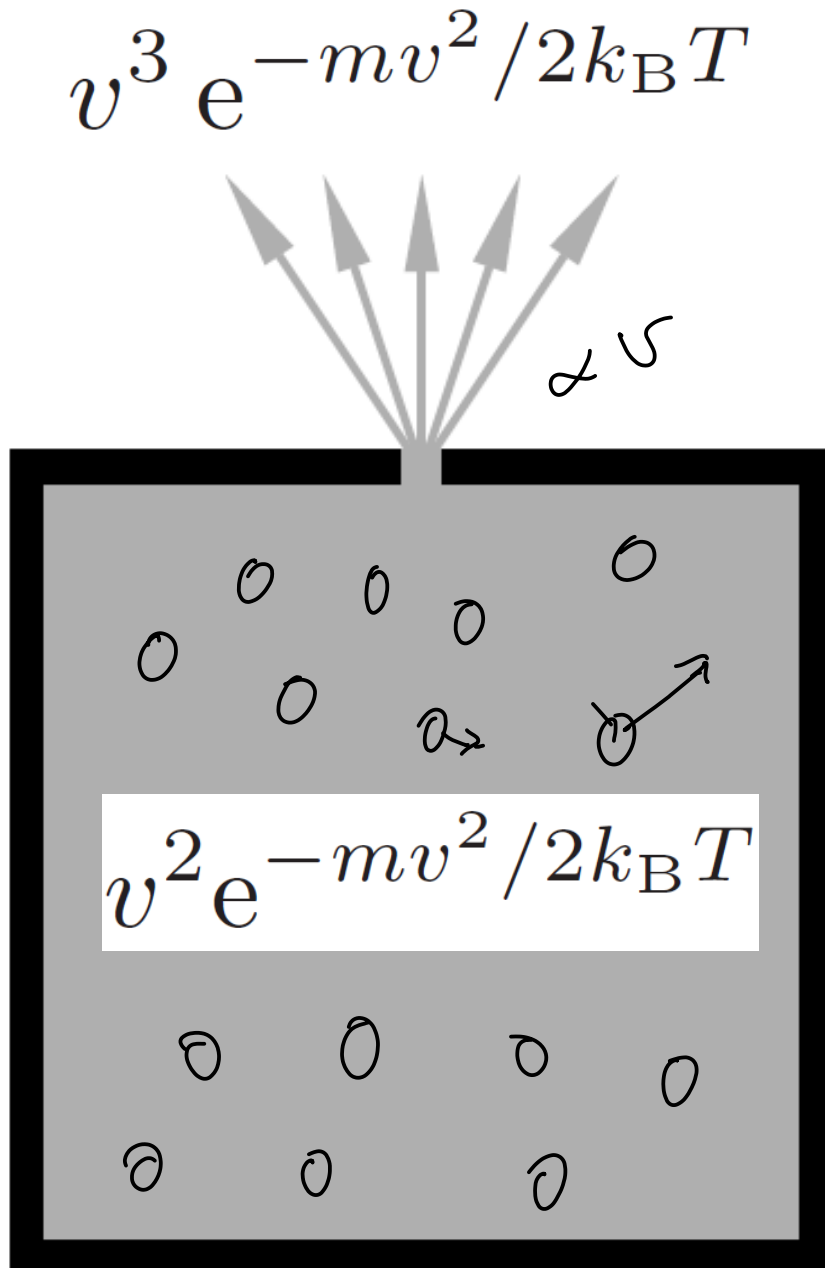


Diagram of the velocity selector. (After R. C. Miller and P. Kusch, Phys. Rev. **99**, 1314 (1955).) Copyright (1955) by the American Physical Society.





Las partículas rápidas encuentran antes la salida que las lentas. En concreto, la probabilidad de que una partícula encuentre la salida en un intervalo de tiempo dado es proporcional a su velocidad.

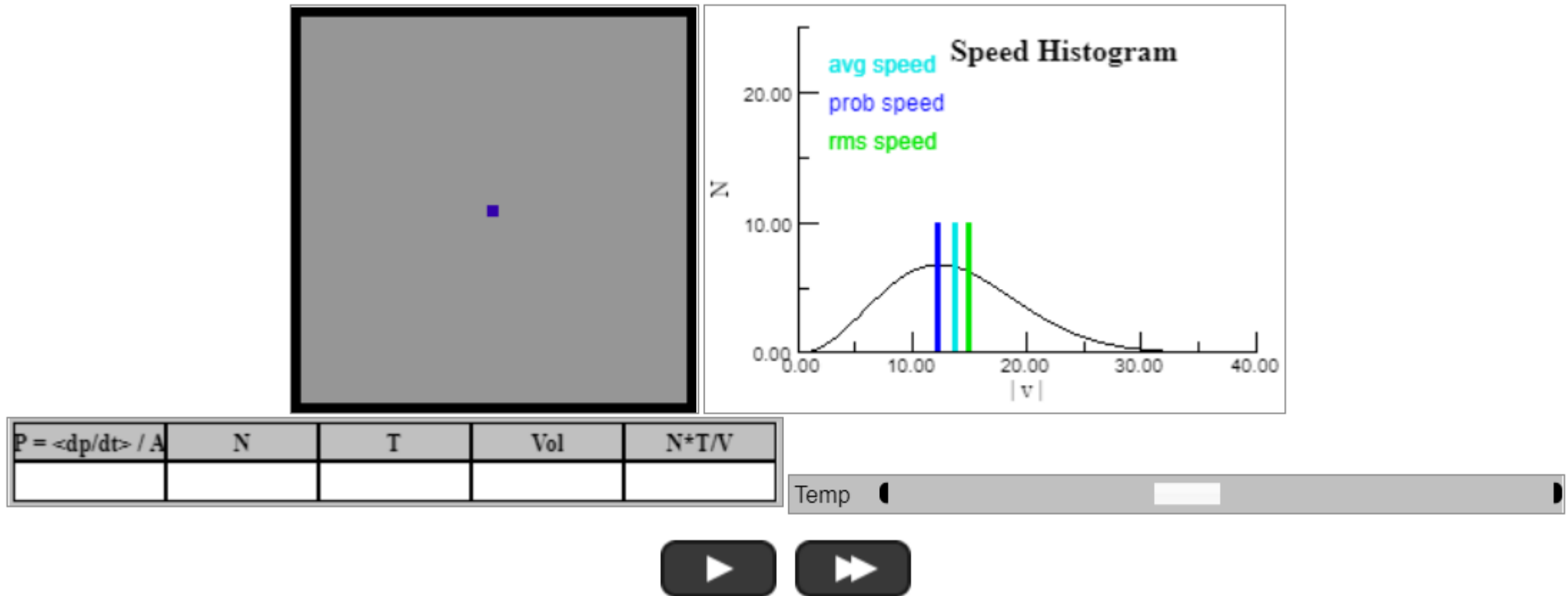
Ejemplo con dos partículas 1 y 2, siendo  $v_1=10\text{m/s}$  y  $v_2=5\text{m/s}$ , en un mismo intervalo de tiempo, la partícula rápida 1 tiene el doble de probabilidades de encontrar la salida que la partícula lenta 2, ya que la partícula 1 explora el doble de espacio que la 2.

El otro factor de  $v$  viene de que a más velocidad de giro, la cantidad de partículas que pueden pasar por la ranura es proporcional a  $v$ . Ver demostración pag 49 Blundell



$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2K_B T}{m}}$$

## Illustration 20.1: Maxwell-Boltzmann Distribution



[https://www.compadre.org/Physlets/thermodynamics/illustration20\\_1.cfm?NOH=1](https://www.compadre.org/Physlets/thermodynamics/illustration20_1.cfm?NOH=1)

[https://phet.colorado.edu/sims/html/gas-properties/latest/gas-properties\\_es.html](https://phet.colorado.edu/sims/html/gas-properties/latest/gas-properties_es.html)

Ejercicio: estimar la velocidad promedio de las moléculas del aire a temperatura ambiente.

Datos: masa  $O_2 \rightarrow 32\text{g/mol}$   
masa  $N_2 \rightarrow 28\text{ g/ mol}$



$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \cdot m}}$$

Composició d'aire  $\approx 21\% \text{ O}_2$  ,  $79\% \text{ N}_2$

$$T_{\text{amb}} \approx 300 \text{ K}$$

$$m_{\text{O}_2} = \frac{32 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{N_A} = 5.31 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \rightarrow \bar{v}_{\text{O}_2} = \sqrt{\frac{8 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{\pi \cdot 5.31 \cdot 10^{-26}}} = 445.6 \text{ m/s}$$

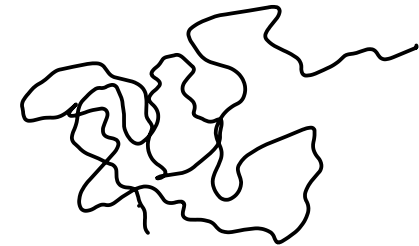
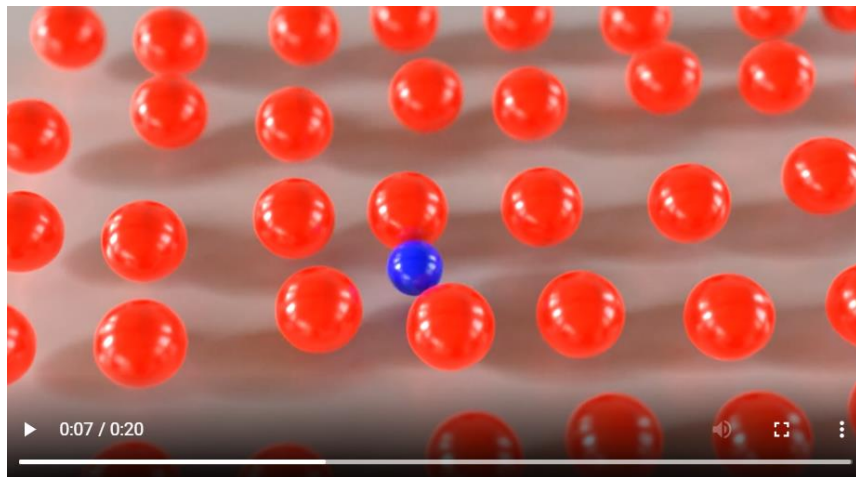
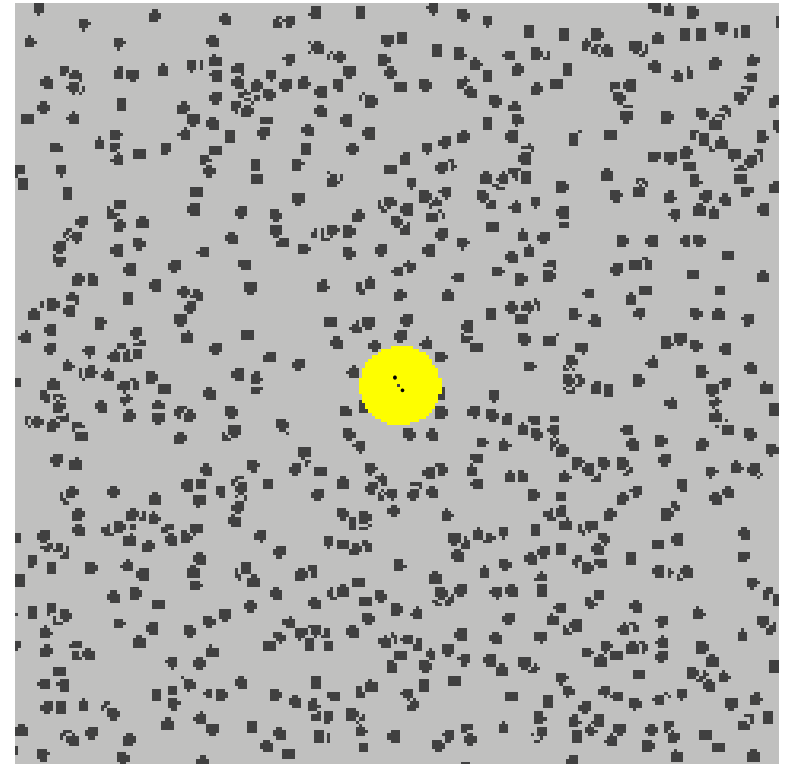
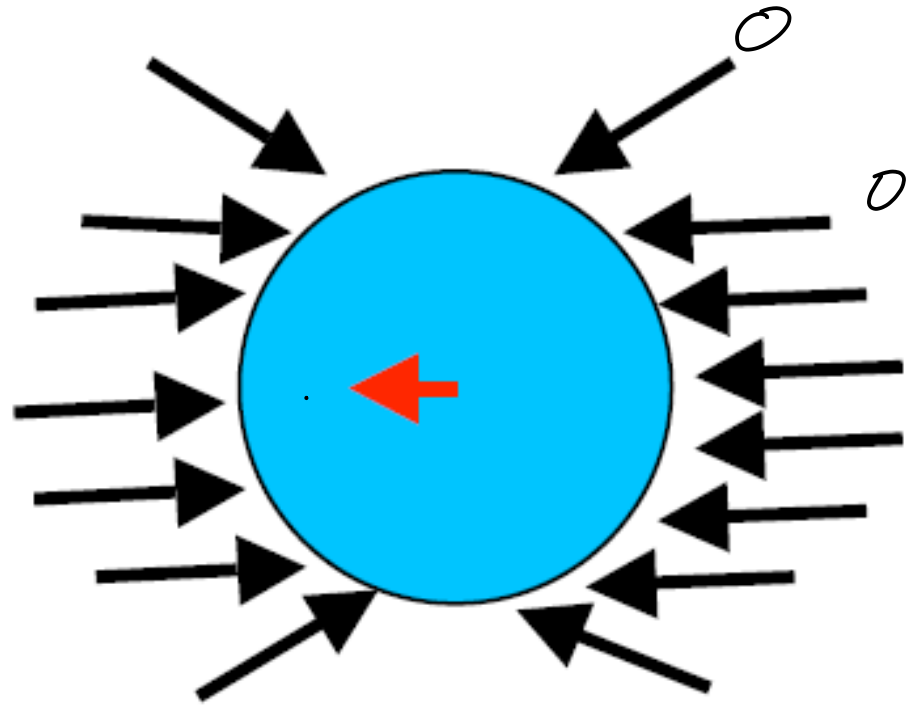
$$m_{\text{N}_2} = \frac{28 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{N_A} = 4.65 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \rightarrow \bar{v}_{\text{N}_2} = \sqrt{\frac{8 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{\pi \cdot 4.65 \cdot 10^{-26}}} = 476.1 \text{ m/s}$$

$$\bar{v}_{\text{Total}} = 0.21 \cdot \bar{v}_{\text{O}_2} + 0.79 \cdot \bar{v}_{\text{N}_2} \approx \underline{\underline{470 \text{ m/s}}} \quad v_{\text{sonido}} \approx 340 \text{ m/s}$$

## Movimiento Browniano

1827 Botánico Robert Brown estudió cómo se movían partículas de polen en agua

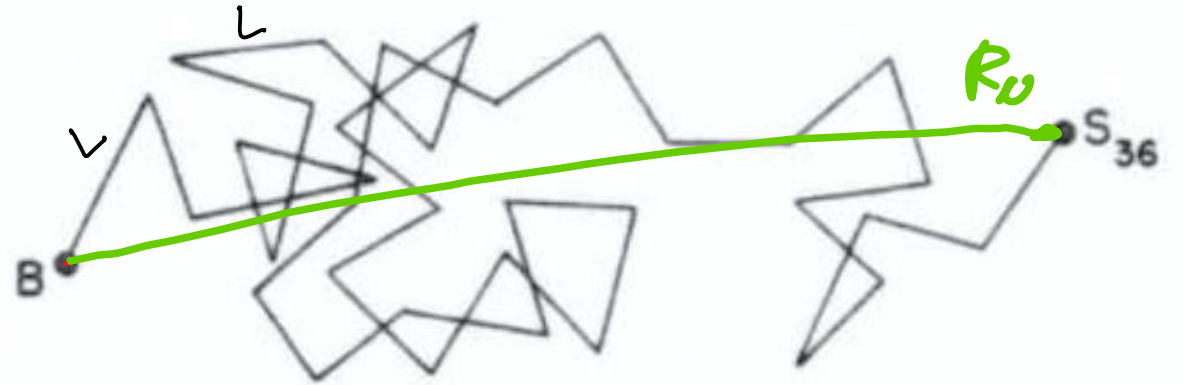




## Problema del borracho:

$N$  pasos aleatorios de longitud  $L$ .

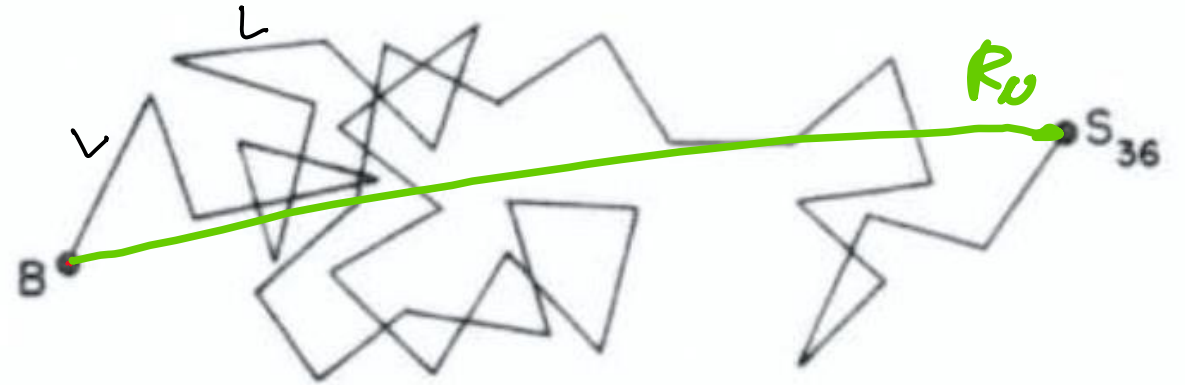
¿Qué distancia promedio se desplazará al cabo de  $N$  Pasos?



## Problema del borracho:

N pasos aleatorios de longitud L.

¿Qué distancia promedio se desplazará al cabo de N Pasos?



$$\mathbf{R}_N = \mathbf{R}_{N-1} + \mathbf{L},$$

$$\mathbf{R}_N \cdot \mathbf{R}_N = R_N^2 = R_{N-1}^2 + \overbrace{2\mathbf{R}_{N-1} \cdot \mathbf{L}} + L^2$$

$$\langle R_N^2 \rangle = \langle R_{N-1}^2 \rangle + \overbrace{\langle 2R_{N-1} \cdot L \cos \theta \rangle}^0 + L^2 = \langle R_{N-1}^2 \rangle + L^2$$

$$\langle R_N^2 \rangle = NL^2 \rightarrow \underbrace{\sqrt{\langle R_N^2 \rangle}}_{\text{Distancia promedio al origen}} = \sqrt{N} \cdot L$$

$\hookrightarrow \langle R_{N-2}^2 \rangle + L^2$   
 $\hookrightarrow \langle R_{N-3}^2 \rangle + L^2$

# Actividad propuesta con Matlab:

Obtener experimentalmente( hacer simulación) la curva

$$\sqrt{\langle R_N^2 \rangle} = \sqrt{N} \cdot L$$

Distancia promedio al origen

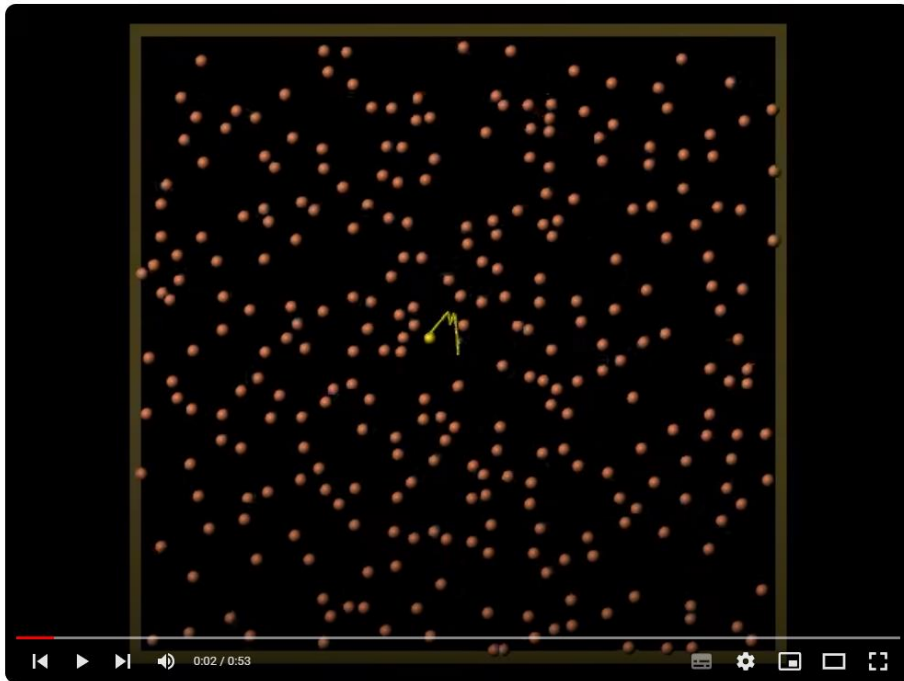
Nº pasos

Tamaño paso (asignar valor fijo)

Hacerlo para 1D, 2D y 3D

$$\langle R_N^2 \rangle = NL^2 \quad \longrightarrow \quad \langle R_N^2 \rangle = \beta t$$

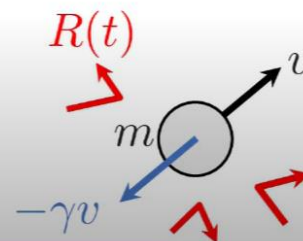
Este problema es similar al de una partícula en un fluido. Ahora las fuerzas que impulsan a la partícula son debidas a los choques de la partícula con las partículas del fluido.



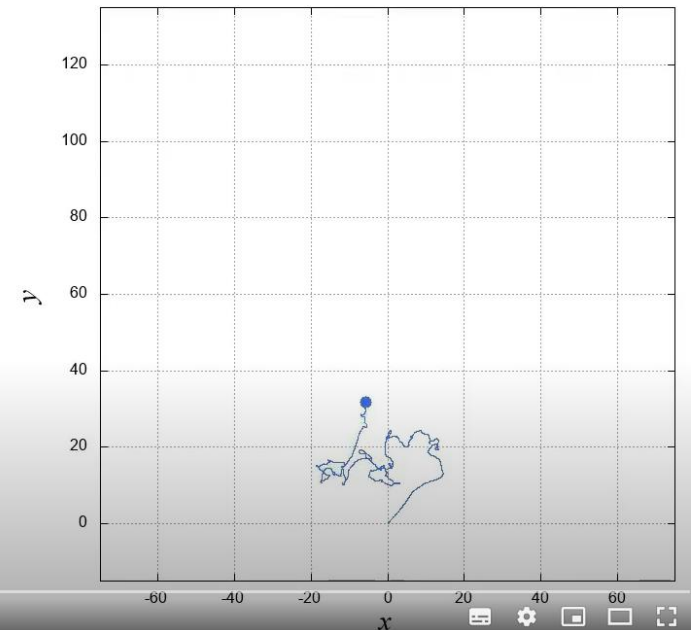
Langevin equation

$$m \frac{dv}{dt} = \underbrace{-\gamma v}_{\text{Friction force}} + \underbrace{R(t)}_{\text{Random force}}$$

white Gaussian noise



$t = 83.2 \text{ s}$



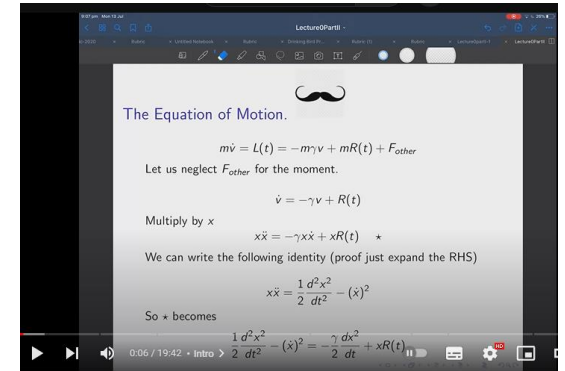
# Ecuación de Langevin

$$m\dot{v} = -\alpha v + F(t)$$

F inercia      F arrastre      F aleatoria

$$\begin{matrix} \nearrow 1D \\ \searrow 3D \end{matrix} \langle x^2 \rangle = 2 \frac{k_B T}{\alpha} t$$

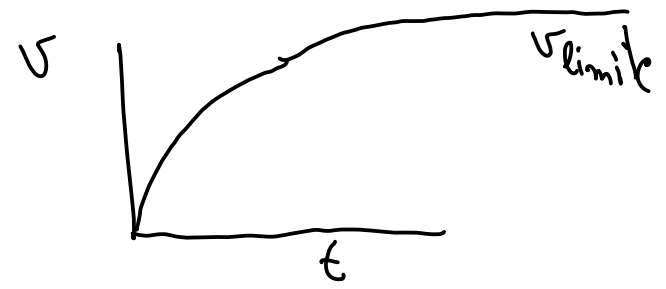
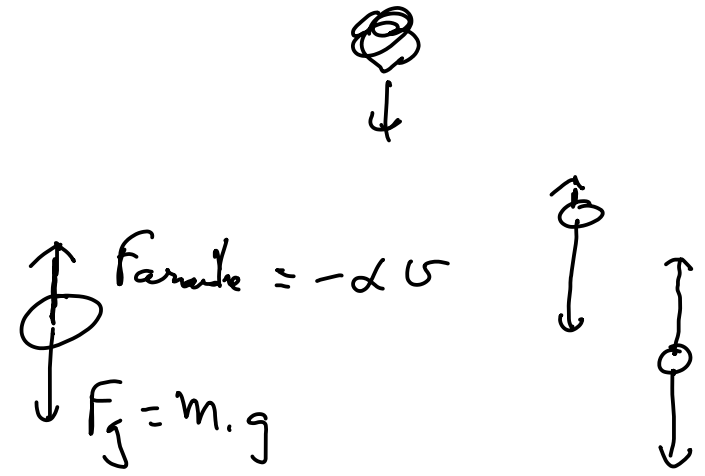
$$\langle R^2 \rangle = 6 \frac{k_B T}{\alpha} t$$



Lecture 0 Part IV: Solving the Langevin Equation with Inertia

## Ejemplo caída objeto con rozamiento

## Velocidad límite?



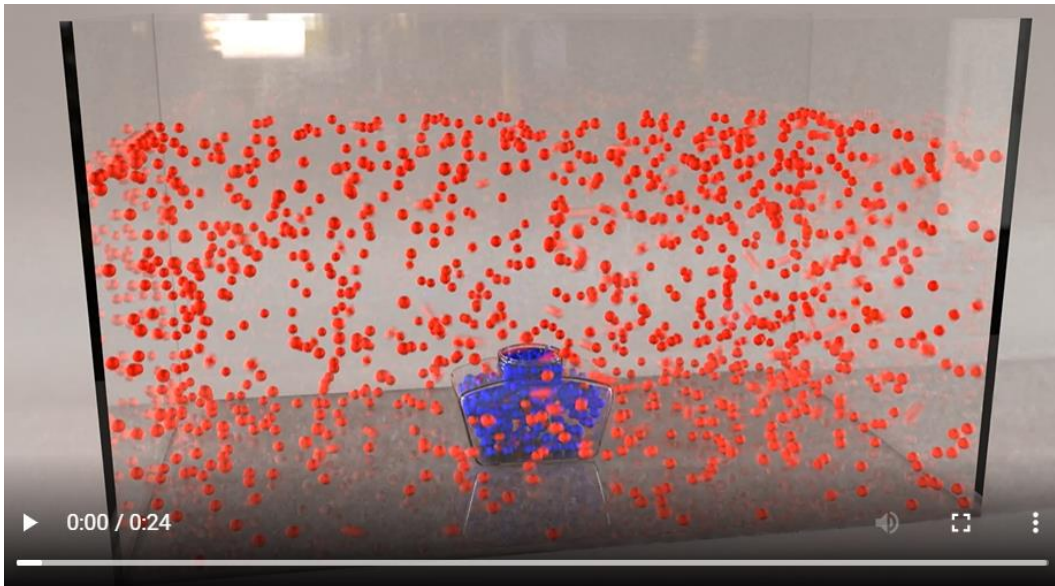
$$mg - \alpha v_{limite} = m \cdot a = 0$$

$$mg = \alpha v_{limite} \Rightarrow \alpha = \frac{mg}{v_{limite}}$$



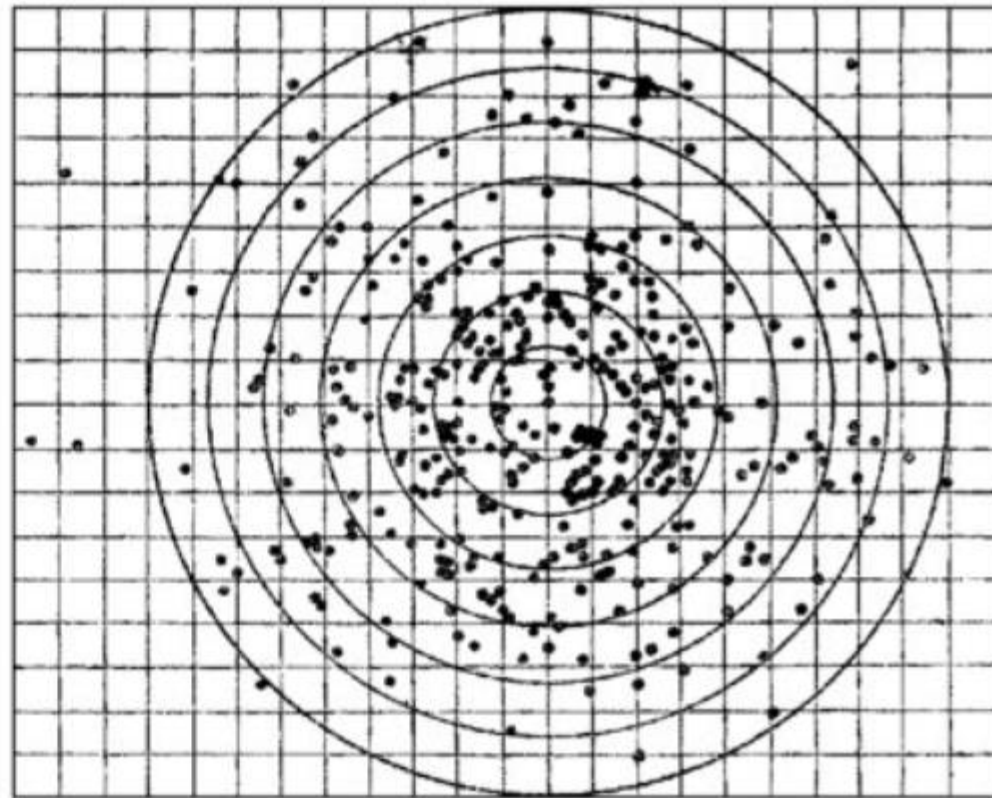


El coeficiente de Difusión  $B$  es proporcional a la temperatura



# Experimento de Perrin (nobel 1926)

Mediciones precisas de  $K_B$  y  $N_A$



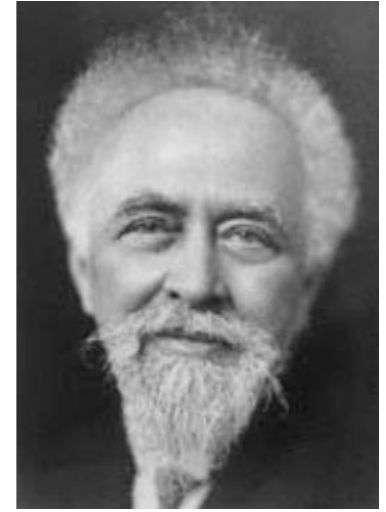
Granos de arena en agua



Caption

Fig. 2. Recorded random walk trajectories by Jean Baptiste Perrin [72]. Left part: three designs obtained by tracing a small grain of putty (mastic, used for varnish) at intervals of 30 s. One of the patterns contains 50 single points. Right part: the starting point of each motion event is shifted to the origin. The "gure illustrates the pdf of the travelled ... [Read more](#)

# Experimento de Perrin (nobel 1926)



Ecuación de Langevin

$$m\dot{v} = -\alpha v + F(t) \xrightarrow{3D} \langle R^2 \rangle = 6 \frac{k_B T}{\alpha} t$$

inercia
arrastre
aleatoria
3D
 $k_B T$ 
 $\alpha$

$B \rightarrow$  se puede medir  
 se puede medir

Gas ideal

$$P V = n R T \rightarrow R = \frac{P V}{n T}$$

$\rightarrow$  se puede medir

$$k_B N_A = R$$

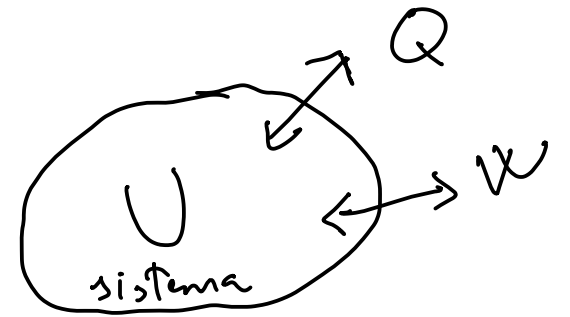
$$N_A = \frac{R}{k_B}$$

$$\alpha = \frac{m g}{v_{\text{limite}}}$$

$\Downarrow$  - Sabiendo  $B$  y  $\alpha \rightarrow$  sacamos  $k_B$

- Sabiendo  $R$  y  $k_B \rightarrow$  sacamos  $N_A$

# Tema 6: Trabajo y Calor

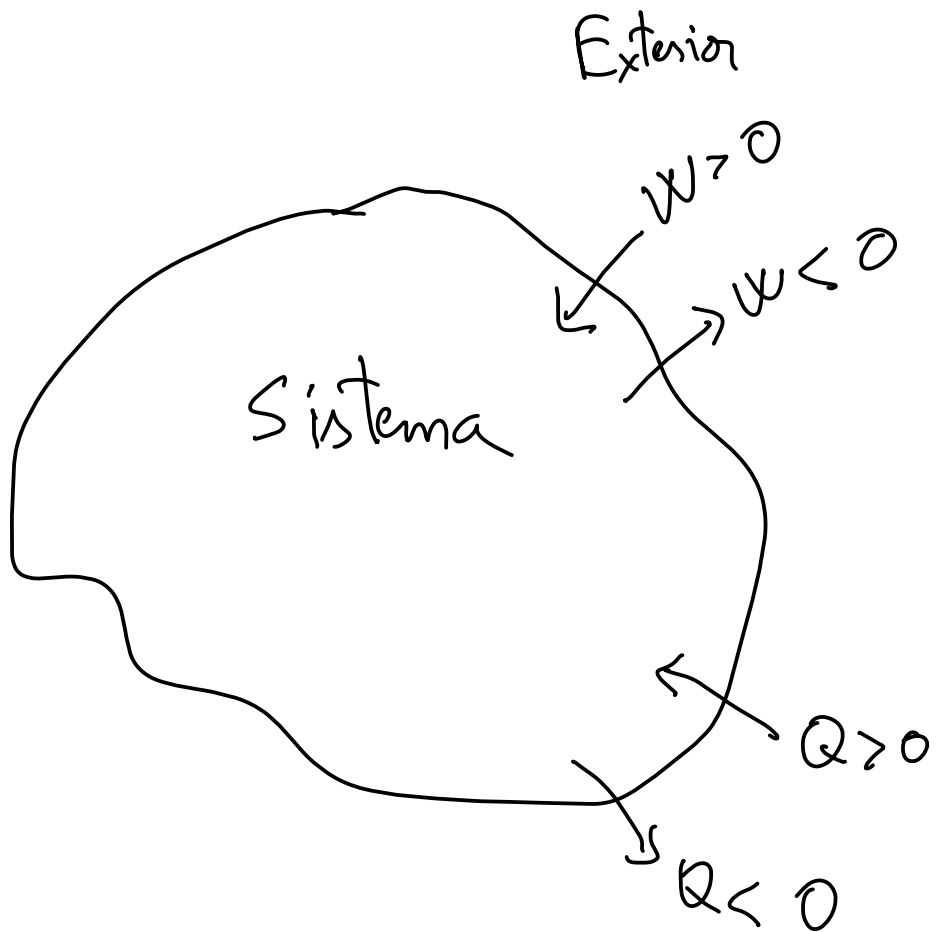


Termodinámica trabaja con 3 formas de energía (U, Q y W):

**U (energía interna)** Energía total que almacena un sistema. Es la suma de la energía cinética y la energía potencial de sus componentes. Se mide respecto al centro de masas del sistema. La energía interna **es una función de estado**, su variación se puede determinar sabiendo el estado inicial y final del sistema.

**Q (calor)** : Es una forma de transferencia de energía debido a una diferencia de temperatura entre dos sistemas o entre dos partes de un mismo sistema. El calor fluye siempre del cuerpo de mayor temperatura al de menor temperatura hasta que se alcanza el equilibrio térmico. **Q no es una función de estado.**

**W (trabajo)**: Es una forma de transferencia de energía que resulta de una fuerza actuando a través de una distancia. Por ejemplo, cuando un gas se expande y empuja un pistón en un cilindro, realiza trabajo sobre el pistón. **W no es una función de estado.**



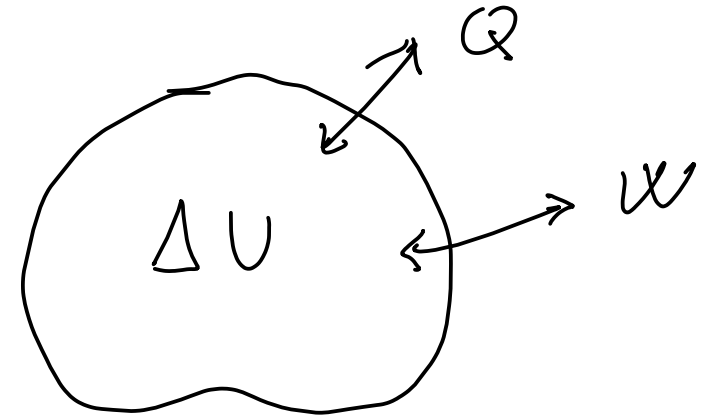
Criterio de signos:

Si el trabajo entra en el sistema, es decir si el exterior hace trabajo sobre el sistema, entonces el trabajo es positivo.

Si el trabajo sale del sistema, es decir el sistema realiza trabajo sobre el exterior, entonces el trabajo es negativo.

Mismo criterio con el calor  $Q$ .

## 1ª Ley de la Termodinámica

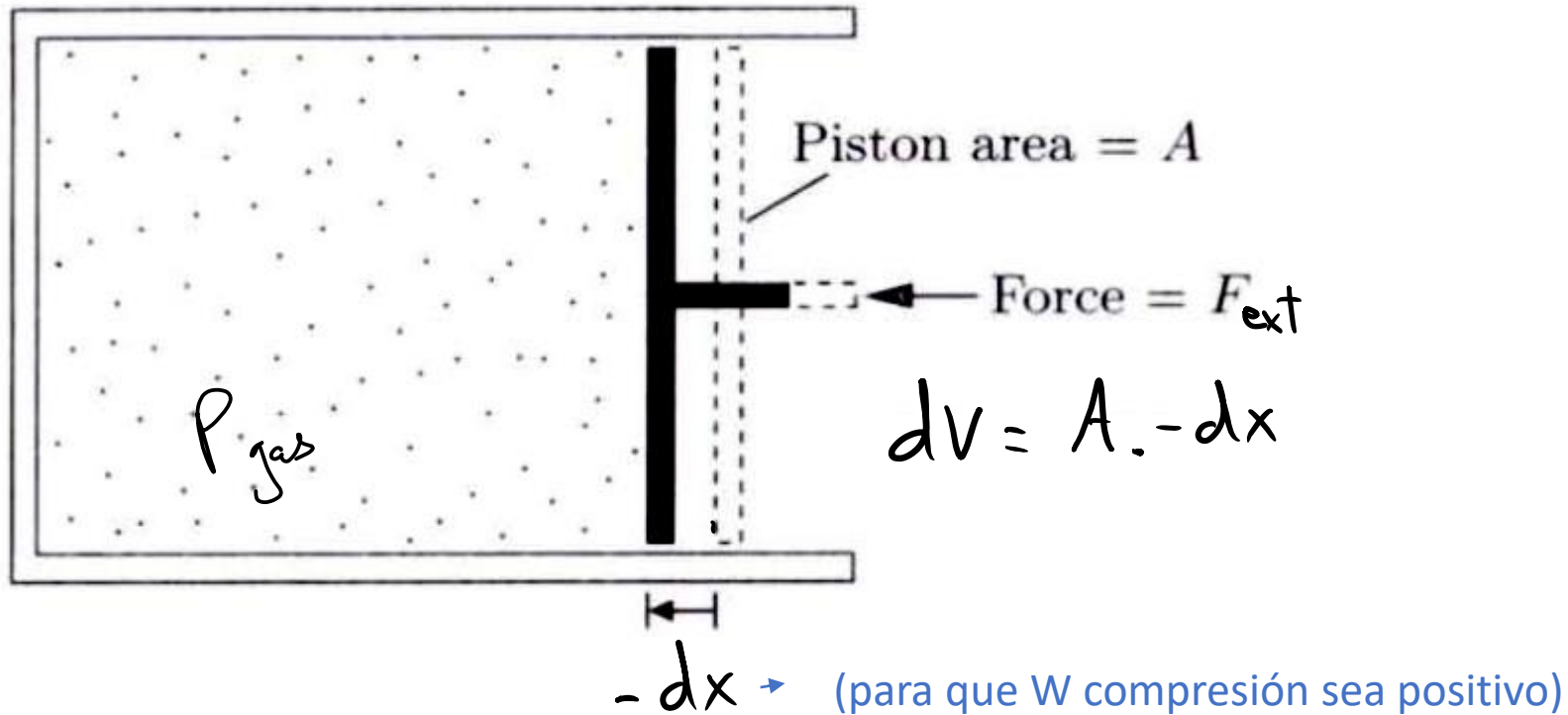


La 1ª ley simplemente refleja la conservación de la energía.

Cualquier cambio en la energía interna de un sistema es debido al calor  $Q$  y trabajo  $W$  intercambiado con el sistema

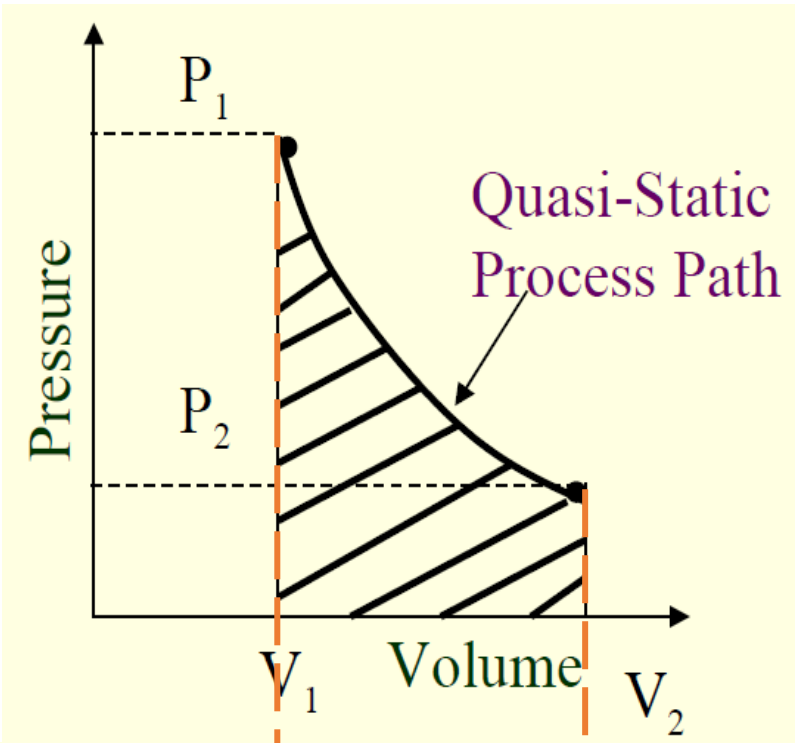
$$\Delta U = Q + W$$

Nos centraremos en  $W$  de expansión y compresión, fuerzas que dan lugar a cambios de volumen en nuestro sistema



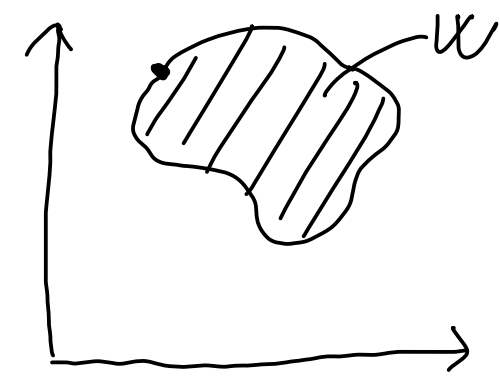
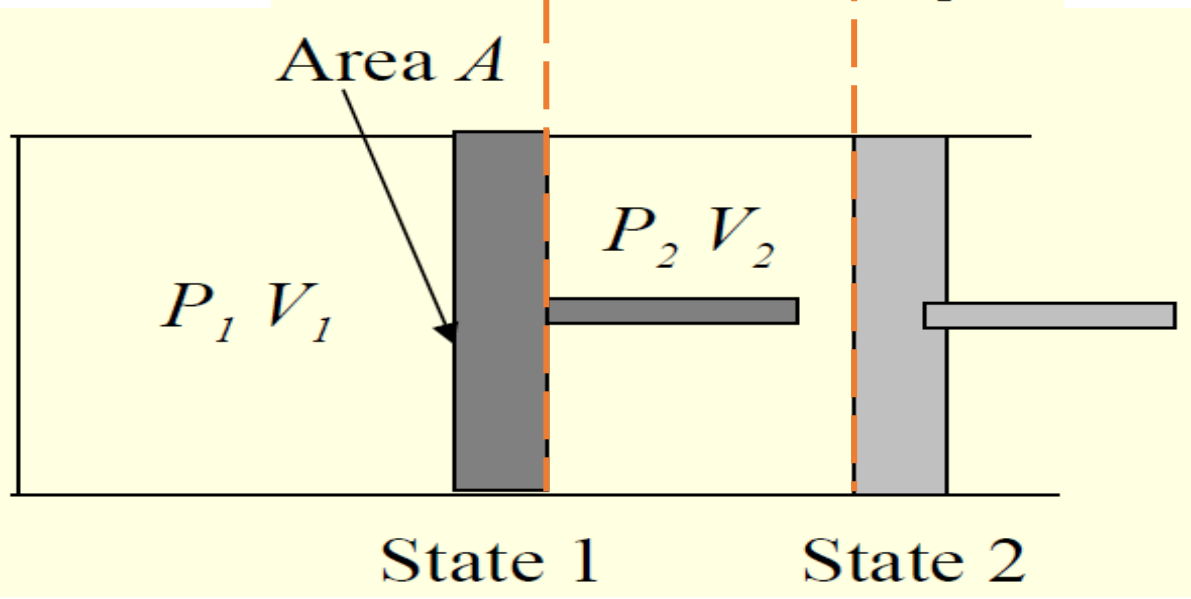
$$W = \int F_{ext} \cdot -dx = \int P_{ext} \cdot A \cdot -dx = - \int P_{gas} \cdot dV$$

Solo si el proceso es reversible: cuasiestático y sin disipación, entonces  $P_{ext} = P_{gas}$



$$W_{1-2} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

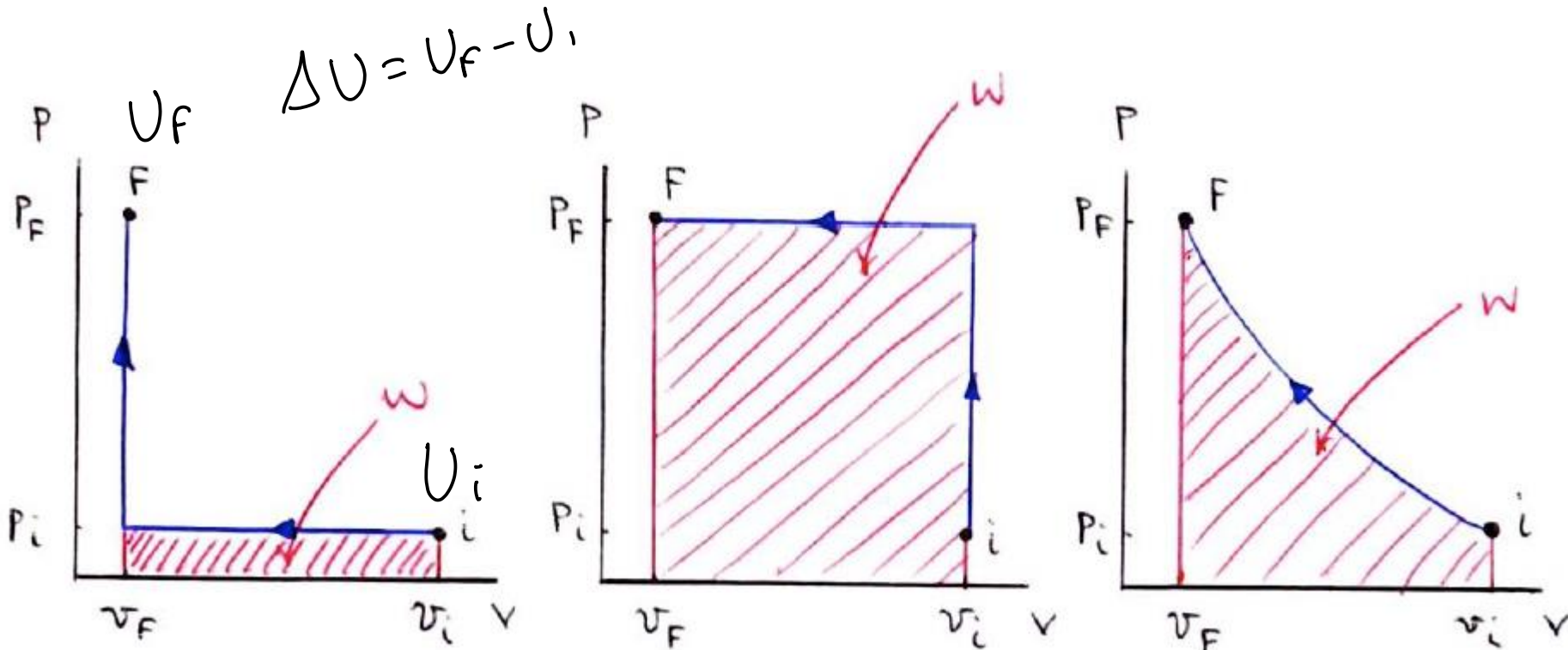
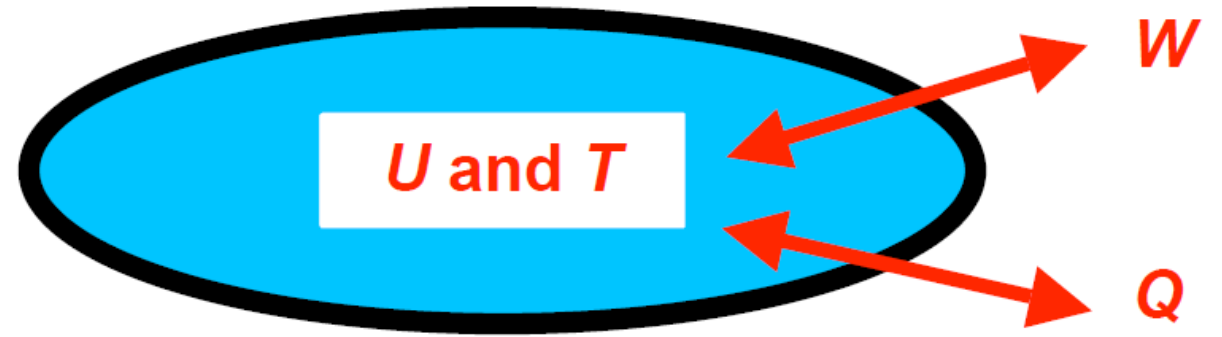
area bajo  
curva





U y T son variables de estado

W y Q son variables de proceso



El trabajo en el proceso depende del camino. No es una función de estado.

Lo mismo pasa con el calor Q. va a depender del proceso.

### Notación:

Las variaciones infinitesimales de una función de estado se representan como:

La integral cumple:

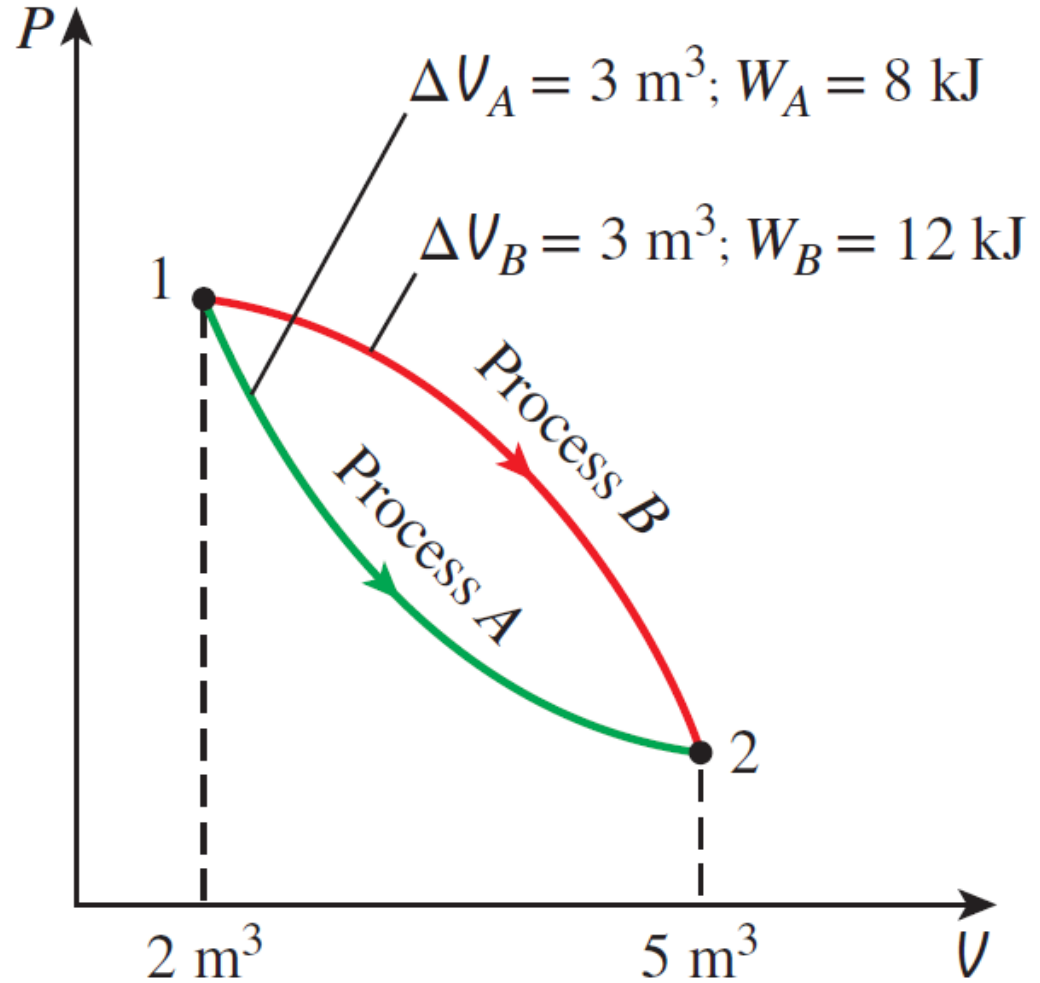
$$dU$$
$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1$$

Las variaciones infinitesimales de variables de proceso (W y Q) se representan como:

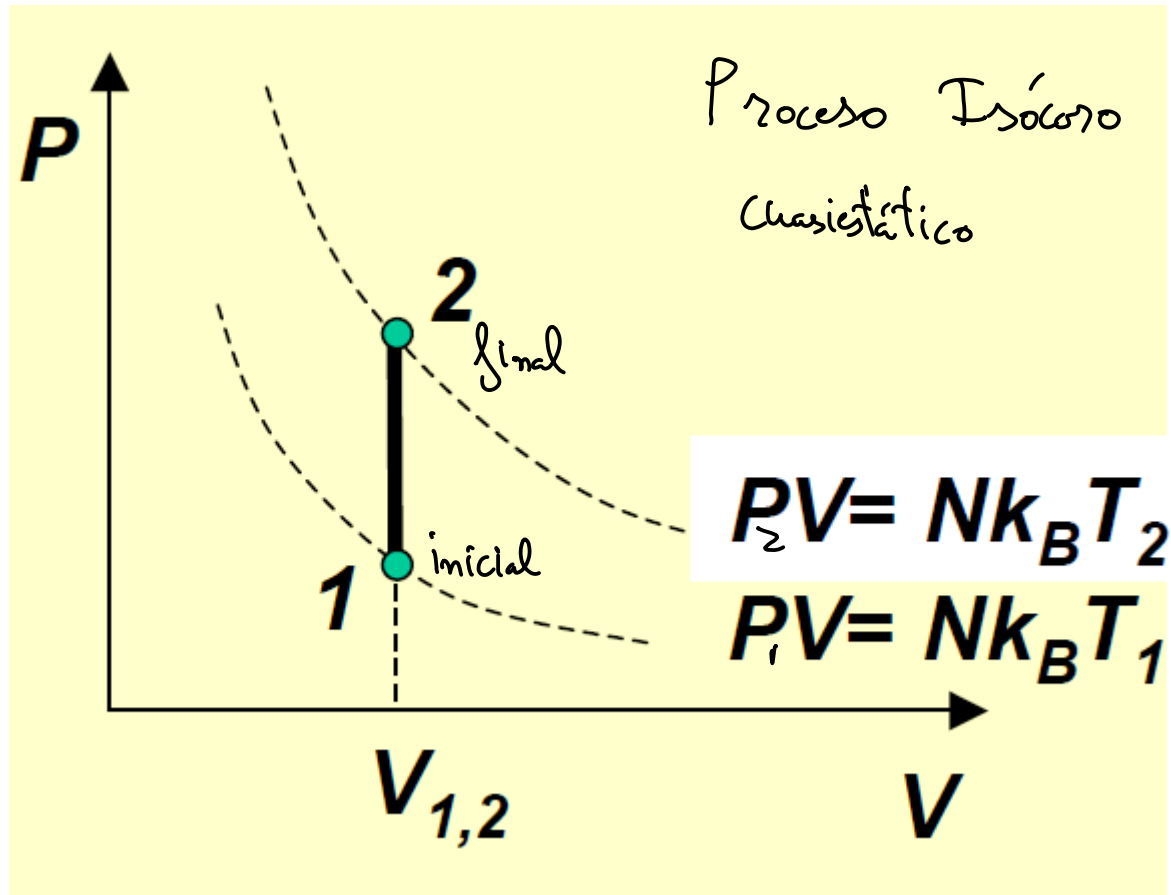
La integral no cumple:

$$dQ \text{ y } dW$$

$$\int_1^2 dQ \neq Q_2 - Q_1 \text{ (no tiene sentido)}$$

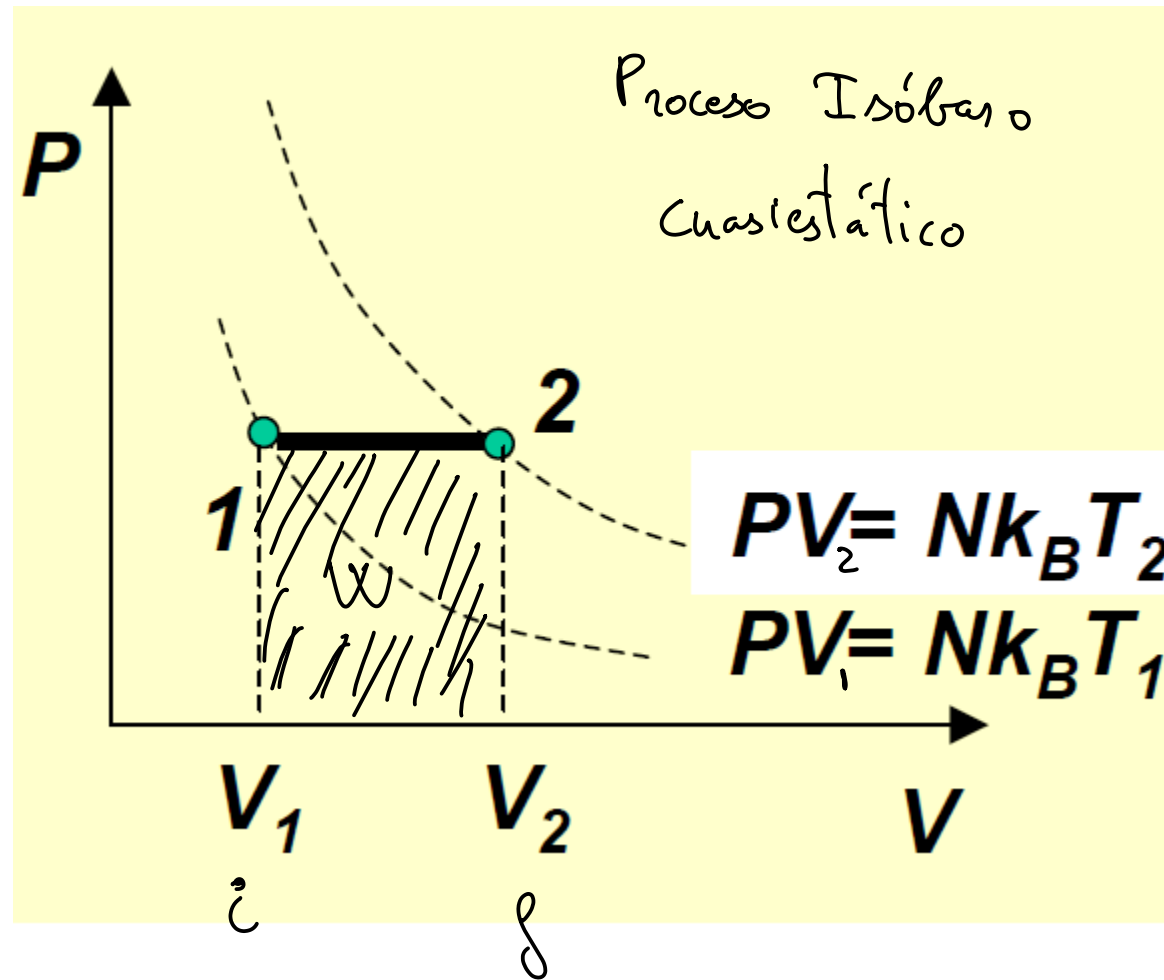


Cálculo del trabajo en distintos procesos: Isócoro, Isóbaro, isoterma, adiabático.



isócoro ( $v = \text{cte}$ )

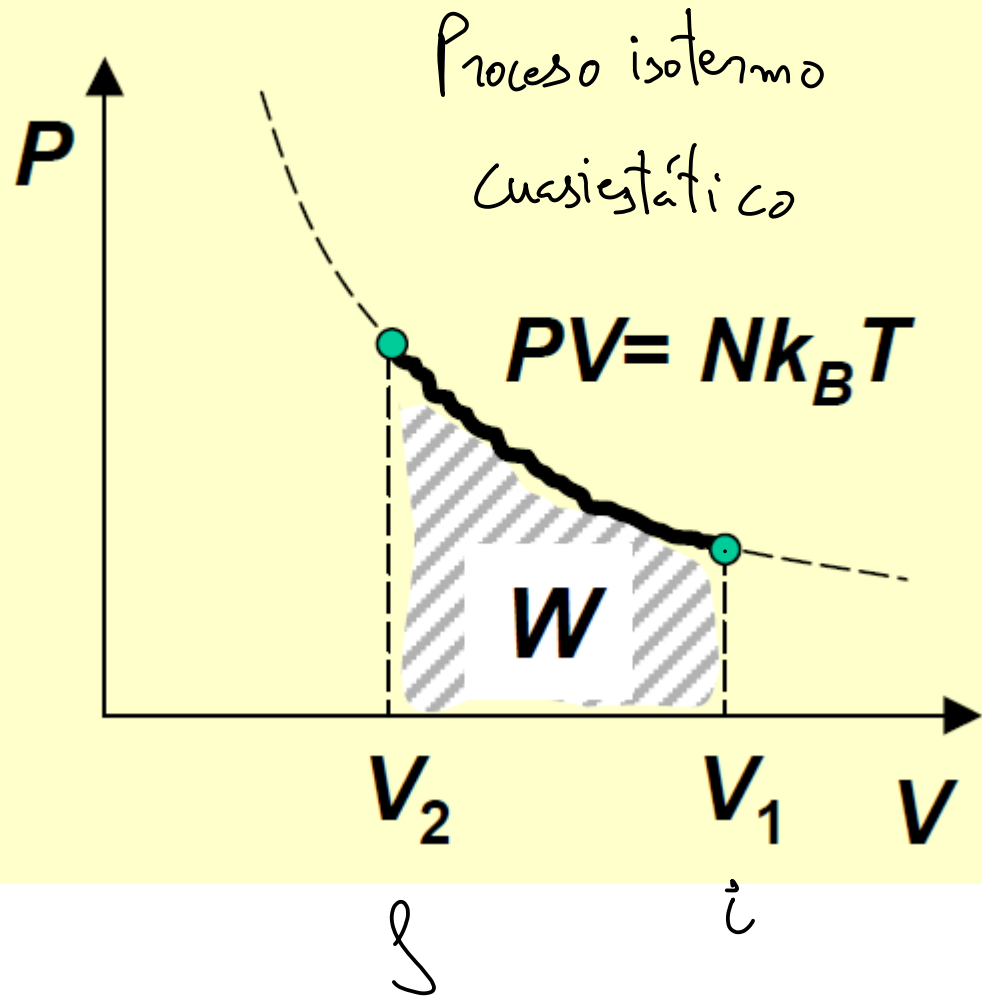
$$W_{i \rightarrow f} = - \int_i^f P \cdot dV = 0$$



Isóbaro ( $P = \text{cte}$ )

$$W_{i \rightarrow g} = - \int_i^g P dV = -P \int_i^g dV$$

$$= -P (V_g - V_i) = P (V_i - V_g)$$



isoterma ( $T = \text{cte}$ ) Gas ideal

$$W_{i \rightarrow f} = - \int_i^f P dV = - \int_i^f \frac{nRT}{V} dV$$

$$\boxed{\begin{aligned} PV &= nRT \\ P &= \frac{nRT}{V} \end{aligned}}$$

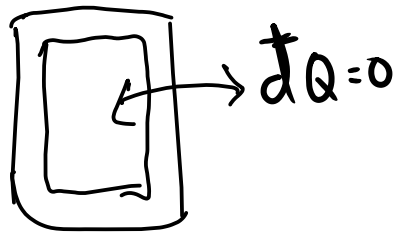
$$= -nRT \ln V \Big|_i^f$$

$$= -nRT \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$= nRT \ln \left( \frac{V_i}{V_f} \right)$$

Antes de ver la expresión del trabajo en proceso adiabático vamos a ver como se deduce la ecuación de un proceso adiabático reversible.

Proceso adiabático



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

$$dU = \delta W = -PdV \rightarrow \text{(si proceso reversible)}$$

Gas ideal monoatómico

$$PV = \left(\frac{2}{3}\right) U$$



$$PV = (\gamma - 1) U$$

coeficiente adiabático

Proceso adiabático reversible cumple  $dU = -PdV$

$$U = \frac{PV}{\gamma - 1}$$



$$dU = \frac{PdV + VdP}{\gamma - 1}$$



$$-PdV = \frac{PdV + VdP}{\gamma - 1}$$

$$-\gamma P dV + P dV = P dV + V dp$$

$$-\gamma P dV = V dp \quad \rightarrow \quad \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

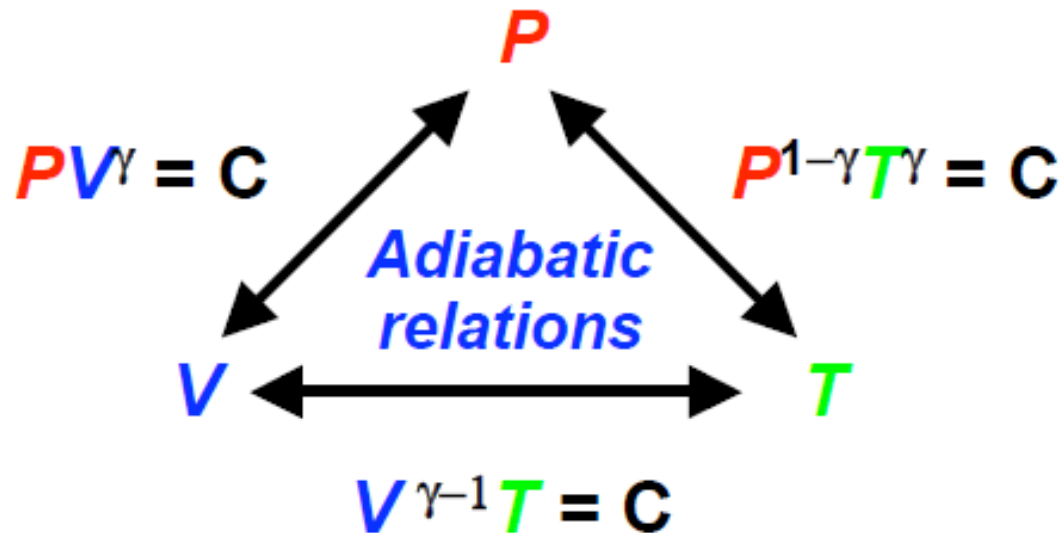
$$\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} + \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = 0 \quad \rightarrow \quad \gamma \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = 0 \quad \rightarrow \quad \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma + \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = 0$$

$$e^{\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma + \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)} = e^0 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma \cdot \left(\frac{P_2}{P_1}\right) = 1 \quad \rightarrow \quad V_2^\gamma P_2 = V_1^\gamma P_1 \quad \rightarrow \quad \underline{\underline{PV^\gamma = \text{cte}}}$$

Coeficiente adiabático que depende del tipo de gas

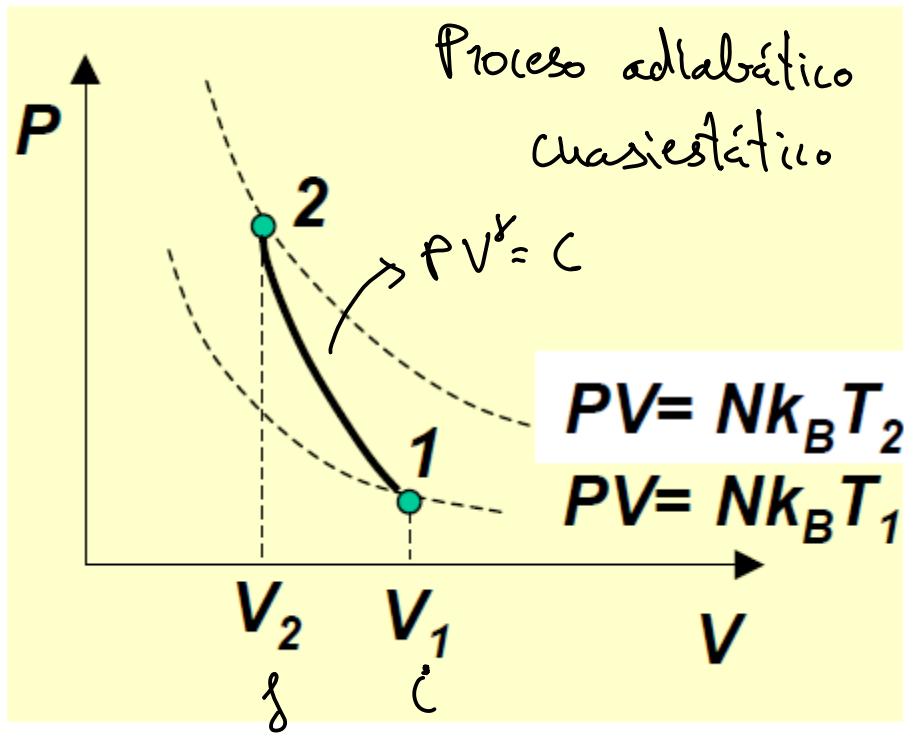
$$PV^\gamma = C$$

Válido para gas ideal en proceso adiabático reversible



Relaciones adiabática entre las variables PTV para gas ideal





**Proceso adiabático** es aquel donde el sistema no intercambia calor con el exterior. Si además asumimos que el proceso es cuasiestático, tal que todos los estados intermedios son de equilibrio ( $P_{\text{exterior}} = P_{\text{gas}}$ ), entonces el proceso está descrito por la ecuación  $PV^\gamma = C$

Un proceso suficientemente rápido se puede considerar adiabático, pues al sistema no le da tiempo a intercambiar calor. Ahora bien, en teoría no podríamos usar la ecuación  $PV^\gamma = C$  porque el proceso no es cuasiestático. Sin embargo muchas veces, si el proceso no es demasiado rápido, se usa como buena aproximación, asumiendo que los estados intermedios del proceso están cerca del equilibrio ( $P_{\text{exterior}} = P_{\text{gas}}$ ).

$$\begin{aligned}
 W_{i \rightarrow f} &= - \int_{V_i}^{V_f} P dV \\
 &= - \int_{V_i}^{V_f} C V^{-\gamma} dV \\
 &= \frac{C}{1-\gamma} \left( V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma} \right)
 \end{aligned}$$

Resumen  $\Delta U$ ,  $W$  y  $Q$  para procesos gas ideal mono:

Sabiendo que 
$$\begin{cases} U = \frac{3}{2} nRT \rightarrow \Delta U = \frac{3}{2} nR \Delta T \\ PV = nRT \rightarrow P \Delta V + \Delta P V = nR \Delta T \end{cases}$$

isócoro	$\Delta U = \frac{3}{2} nR \Delta T$	$Q = \Delta U$	$W = 0$
isóbaro	$\Delta U = \frac{3}{2} nR \Delta T$	$Q = \frac{5}{2} nR \Delta T$	$W = -P \Delta V$
isoterma	$\Delta U = 0$	$Q = -W$	$W = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$
adiabático	$\Delta U = \frac{3}{2} nR \Delta T$	$Q = 0$	$W = \Delta U$

Resumen  $\Delta U$ ,  $W$  y  $Q$  para procesos gas ideal diatómico (T+R)

Sabiendo que  $\begin{cases} U = \frac{5}{2} n R T \rightarrow \Delta U = \frac{5}{2} n R \Delta T \\ P V = n R T \rightarrow P \Delta V + \Delta P V = n R \Delta T \end{cases}$

isócoro	$\Delta U = \frac{5}{2} n R \Delta T$	$Q = \Delta U$	$W = 0$
isóbaro	$\Delta U = \frac{5}{2} n R \Delta T$	$Q = \frac{7}{2} n R \Delta T$	$W = -P \Delta V$
isoterma	$\Delta U = 0$	$Q = -W$	$W = -n R T \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$
adiabático	$\Delta U = \frac{5}{2} n R \Delta T$	$Q = 0$	$W = \Delta U$

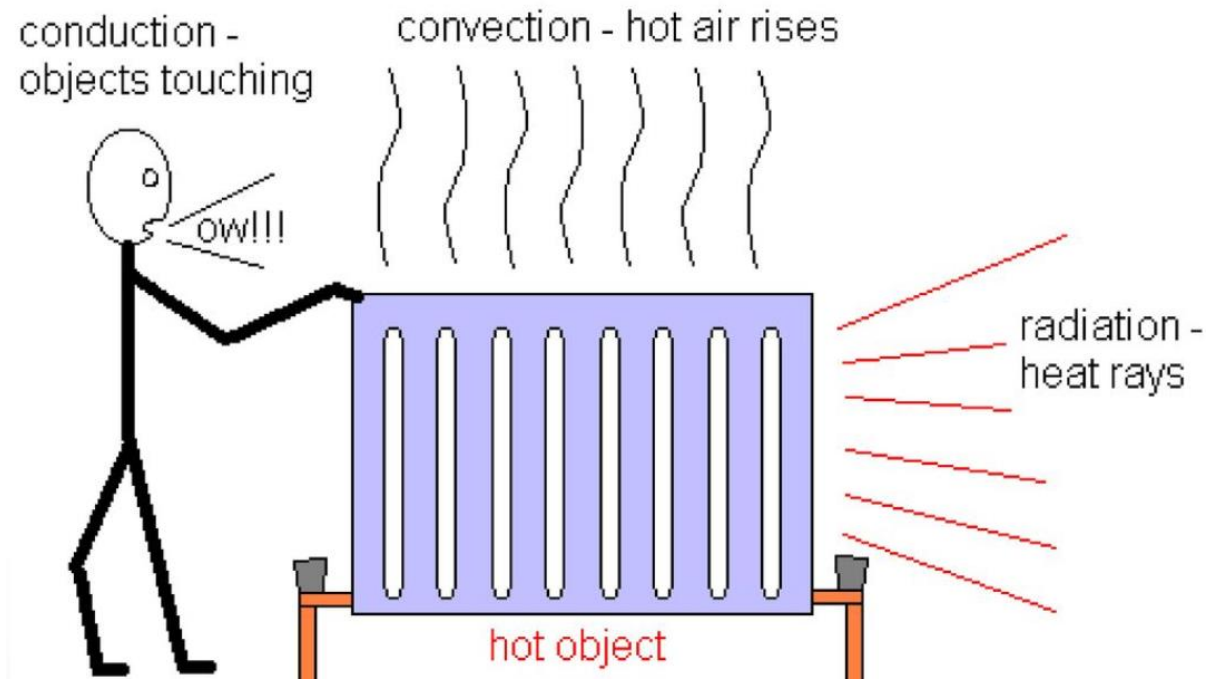
Resumen  $\Delta U$ ,  $W$  y  $Q$  para procesos gas ideal diatómico ( $T+R+V$ )

Sabiendo que  $\begin{cases} U = \frac{7}{2} n R T \rightarrow \Delta U = \frac{7}{2} n R \Delta T \\ P V = n R T \rightarrow P \Delta V + \Delta P V = n R \Delta T \end{cases}$

isócoro	$\Delta U = \frac{7}{2} n R \Delta T$	$Q = \Delta U$	$W = 0$
isóbaro	$\Delta U = \frac{7}{2} n R \Delta T$	$Q = \frac{9}{2} n R \Delta T$	$W = -P \Delta V$
isoterma	$\Delta U = 0$	$Q = -W$	$W = -n R T \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$
adiabático	$\Delta U = \frac{7}{2} n R \Delta T$	$Q = 0$	$W = \Delta U$

**Calor:** energía intercambiada entre el sistema y el entorno debido a la diferencia de temperatura entre ambos.

Conducción, convección o radiación



**Capacidad calorífica** : Capacidad calorífica o capacidad térmica de un cuerpo es el cociente entre la cantidad de energía calorífica transferida a un cuerpo o sistema en un proceso cualquiera y el cambio de temperatura que experimenta

$$Q = C\Delta T \rightarrow C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{Q}{\Delta T} \right) = \frac{dQ}{dT} \quad \text{Unidades } C \equiv \frac{J}{K}$$

Por ejemplo, no es lo mismo la capacidad calorífica en un proceso a volumen constante que en un proceso a presión constante.

$$C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V \quad (\text{a volumen constante } W=0 \Rightarrow Q = \Delta U)$$

$$C_P = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_P = \left( \frac{dU}{dT} \right)_P + P \left( \frac{dV}{dT} \right)_P$$

Estamos usando que

$$dQ = dU - dW \\ = dU + PdV$$

(el último término es despreciable para la mayoría de sólidos y líquidos, pues su volumen apenas cambia con la temperatura. Para gases, el último término no es despreciable)

$C_v$  y  $C_p$  para un gas ideal monoatómico

$$C_v \text{ y } C_p \text{ para un gas ideal monoatómico} \quad \left| \quad \begin{aligned} U &= \frac{3}{2} n R T \\ P V &= n R T \end{aligned} \right.$$

$$C_v = \left( \frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_v = \frac{3}{2} n R$$

$$C_p = \left( \frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_p + P \left( \frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_p = \frac{3}{2} n R + P \left( \frac{n R}{P} \right) = \frac{5}{2} n R$$



**Calor específico:** es la correspondiente capacidad calorífica intensiva. Se escriben con c minúscula.

$$c = \frac{C}{n} \equiv \frac{J}{k \cdot \text{mol}}$$

calor  
específico  
molar

$$c = \frac{C}{m} \equiv \frac{J}{k \cdot \text{kg}}$$

calor  
específico  
másico

Se distinguen  
por las unidades

$$c_v = \frac{C_v}{n}$$

calor específico a volumen constante

$$c_p = \frac{C_p}{n}$$

calor específico a presión constante

# Relaciones de Meyer para gas ideal

$$c_p - c_v = R$$

$$\frac{c_p}{c_v} = \gamma$$

calores  
específicos  
molares

Coefficiente  
adiabático

	mono	dia (T+R)	dia (T+R+V)
$c_v$	$\frac{3}{2} R$	$\frac{5}{2} R$	$\frac{7}{2} R$
$c_p$	$\frac{5}{2} R$	$\frac{7}{2} R$	$\frac{9}{2} R$
$\gamma$	$\frac{5}{3}$	$\frac{7}{5}$	$\frac{9}{7}$

Demostración nels de Meyer:

Podemos usar  $c_v$  y  $c_p$  para definir algunos procesos

\* Expresiones válidas para cualquier gas ideal (mono, dia ... etc)

isócoro	$\Delta U = n c_v \Delta T$	$Q = \Delta U$	$W = 0$
isóbaro	$\Delta U = n c_v \Delta T$	$Q = n c_p \Delta T$	$W = -P \Delta V$
isotermo	$\Delta U = 0$	$Q = -W$	$W = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$
adiabático	$\Delta U = n c_v \Delta T$	$Q = 0$	$W = \Delta U$

**Calor latente:** calor involucrado en el cambio de fase de una sustancia. Al cambiar de fase no varía la temperatura. El calor latente se suele especificar por unidad de masa.

$$Q = m \cdot L$$

cambio de fase  $\rightarrow$  calor latente

Unidades  $L = \frac{Q}{m} = \frac{\text{J}}{\text{kg}}$

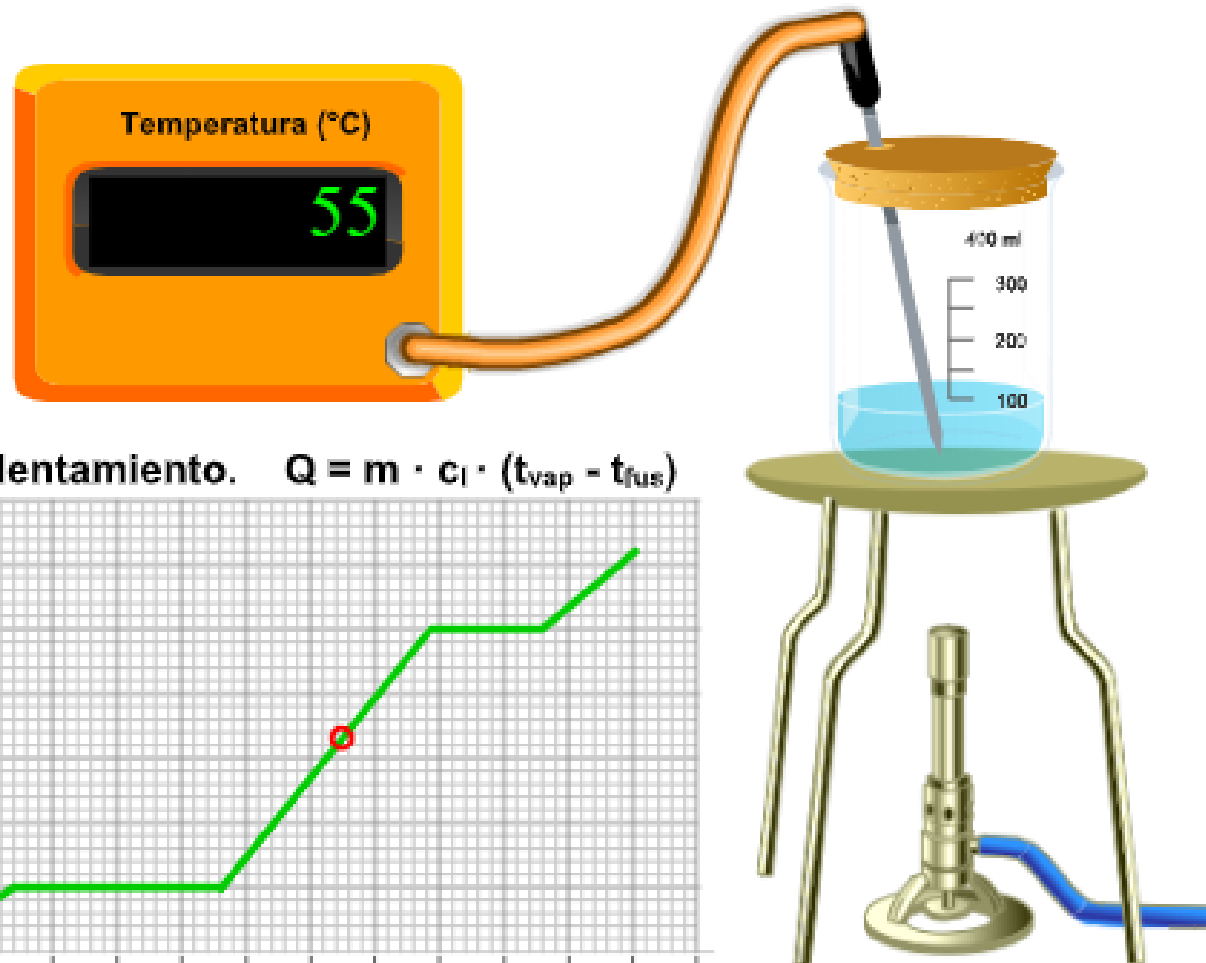
$L_f$  = calor latente de fusión

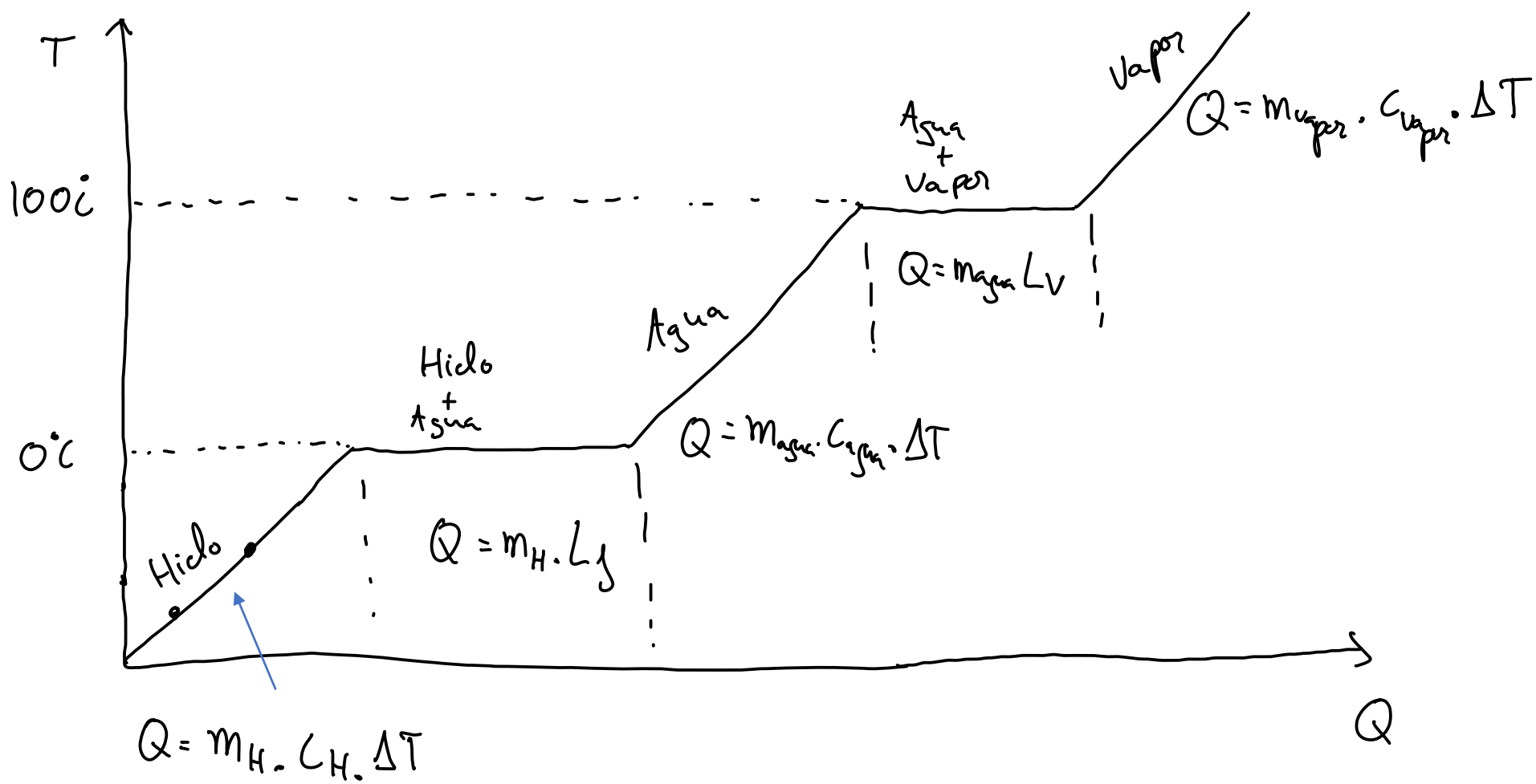


$L_v$  = calor latente de vaporización



## Curva de calentamiento del agua



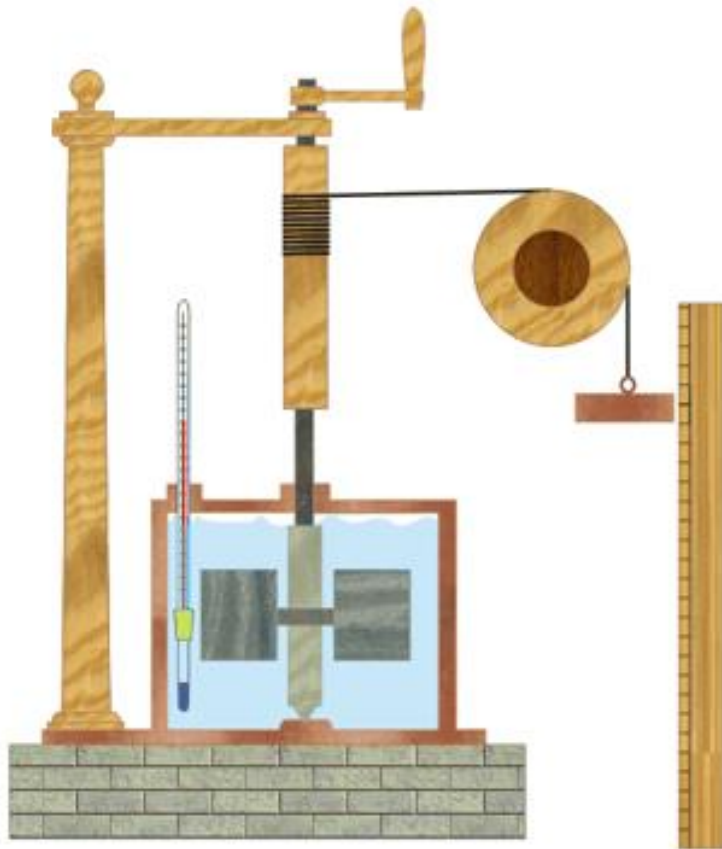


Para agua a 1 atm →

Hielo	$L_f$	Agua	$L_v$	Vapor
$\frac{0.5 \text{ cal}}{g^{\circ}C}$	$\frac{80 \text{ cal}}{g}$	$\frac{1 \text{ cal}}{g^{\circ}C}$	$\frac{540 \text{ cal}}{g}$	$\frac{0.48 \text{ cal}}{g^{\circ}C}$

$1 \text{ cal} = 4.185$

**Experimento de Joule:** Se transforma trabajo mecánico en calor. El experimento consiste en unas palas rotatorias dentro de un cubo con agua. Las palas se mueven a través de un peso al perder energía potencial, hace girar las palas. Joule midió la temperatura del agua y observó que al girar las palas, el agua se calentaba, es decir, el trabajo mecánico del peso al descender, se transformaba en calor en el agua.



$$\Delta E_p = m g h = Q$$

$$C_{\text{agua}} = \frac{4185}{g \cdot k}$$

Con el experimento estableció que hace falta una energía de 4,18 J para elevar 1 grado, cada gramo de agua.