Clase 5

05/02/2013

# Lecturas 19-6 a 19-10

# HEMOS VISTO ...

## Trabajo hecho por un gas ideal a volúmen, y presión constante

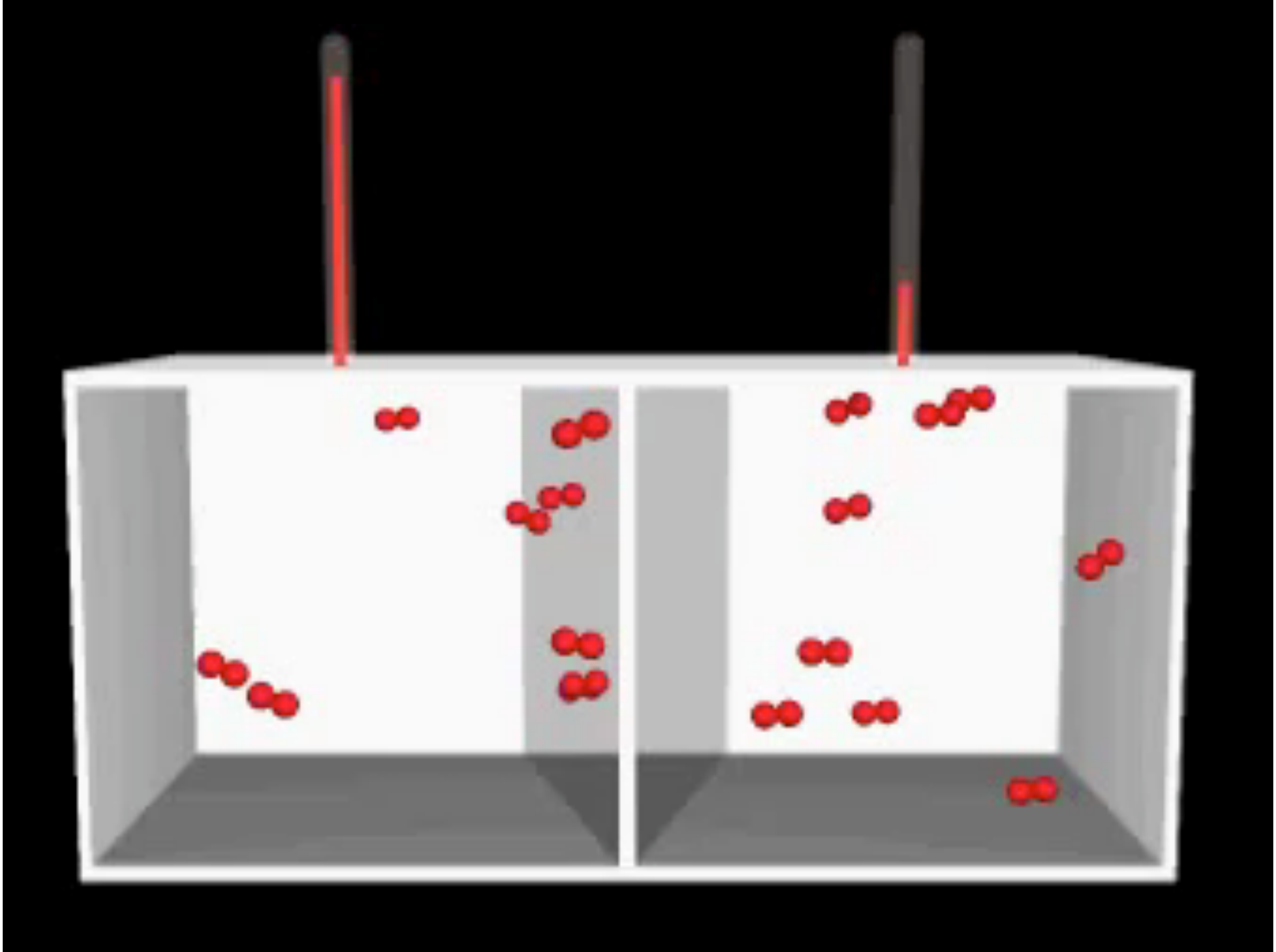
$$W = 0$$

Volúmen constante

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p \, dV.$$

Presión constante

$$W = p(V_f - V_i) = p \, \Delta V$$



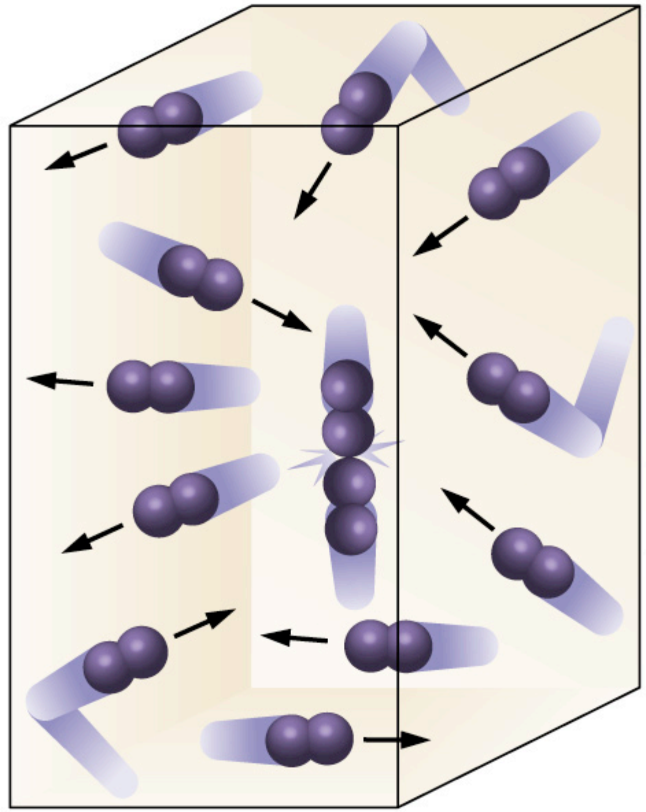
# Energía cinética traslacional

$$K_{avg} = (\tfrac{1}{2}mv^2)_{avg} = \tfrac{1}{2}m(v^2)_{avg} = \tfrac{1}{2}mv^2_{rms},$$

$$K_{avg} = (\tfrac{1}{2}m)\frac{3RT}{M}.$$

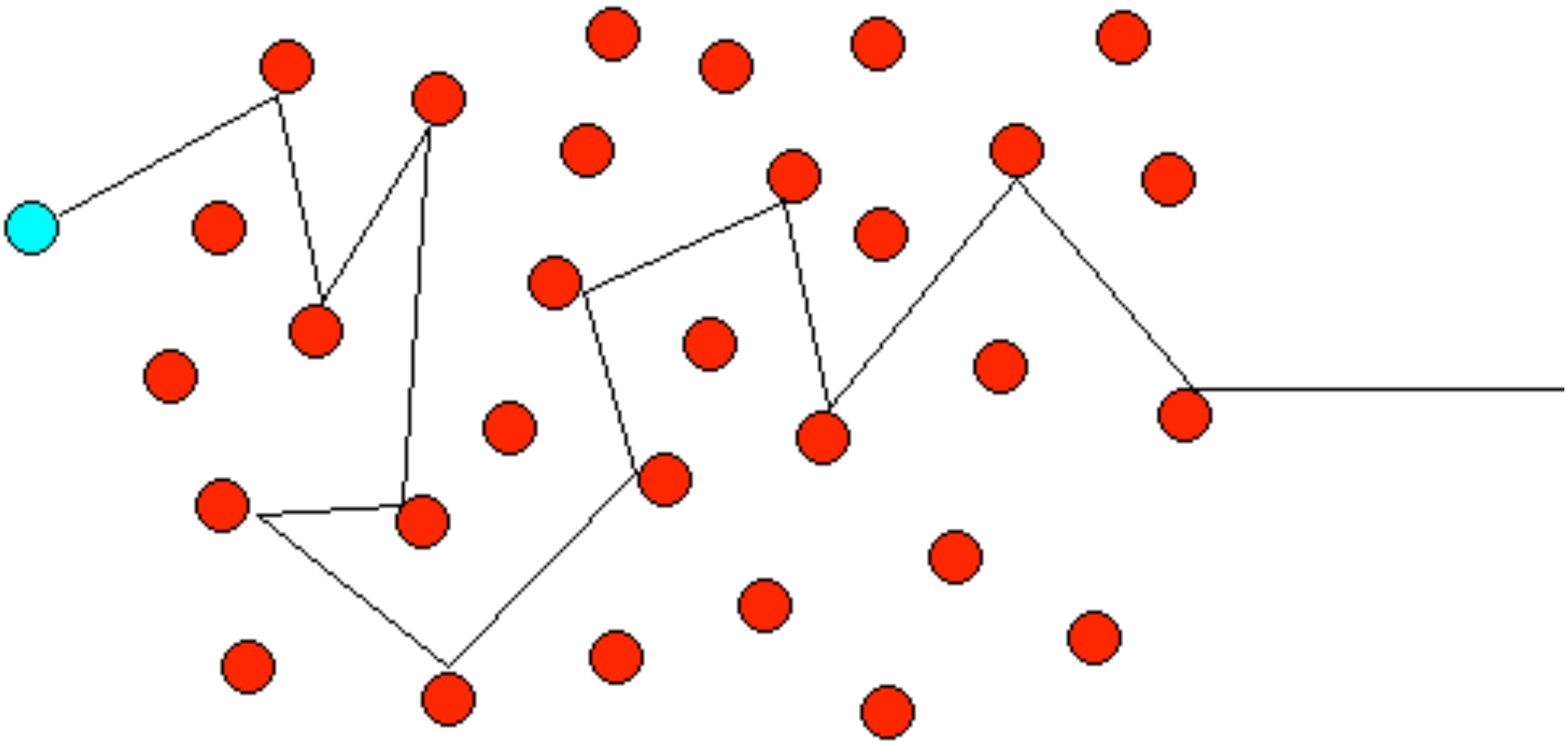
$$K_{avg} = \frac{3RT}{2N_A}.$$

$$K_{avg} = \tfrac{3}{2}kT. \qquad k = R/N_A$$



A una temperatura dada T, las moléculas de un gas ideal, sin importar su masa, tienen la misma energía cinética traslacional. Cuando medimos la temperatura de un gas estamos midiendo la energía cinética traslacional de sus moléculas.

# Trayectoria libre media



# Trayectoria libre media

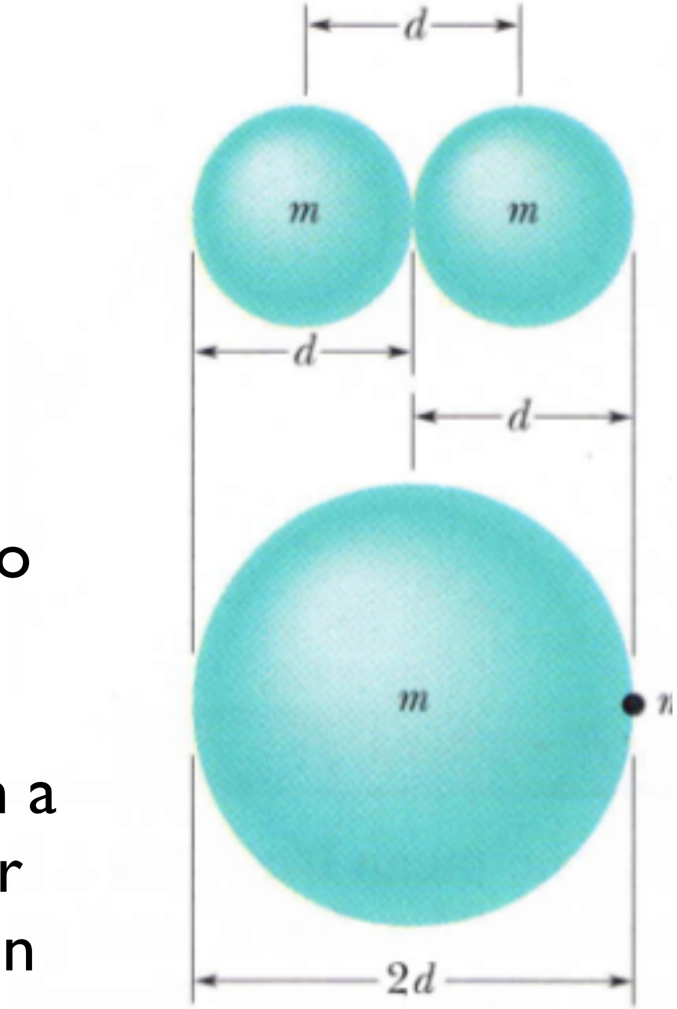
$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 N/V}$$

SUPOSICIONES

Moléculas son esferas de diámetro d

La molécula se mueve con velocidad v y el resto esta en reposo

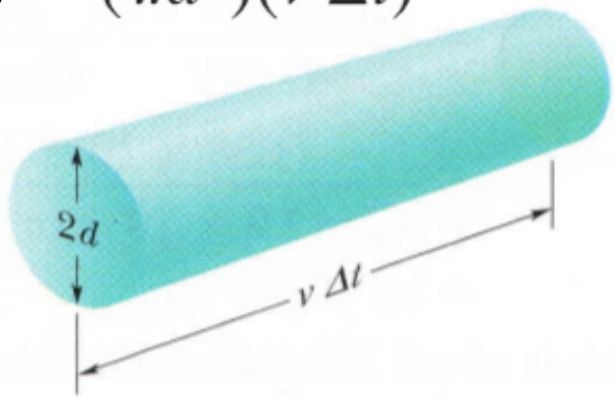
Una colisión tiene lugar cuando las esferas están a una distancia no mayor a d, o se puede suponer que la molecula tiene diametro 2d y el resto son puntuales.



# Trayectoria libre media

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 N/V}$$

$V = (\pi d^2)(v\,\Delta t)$




Número de moléculas = $(N/V)(\pi d^2 v\,\Delta t)$.

$$\lambda = \frac{\text{length of path during } \Delta t}{\text{number of collisions in } \Delta t} \approx \frac{v\,\Delta t}{\pi d^2 v\,\Delta t\, N/V}$$

$$= \frac{1}{\pi d^2 N/V}.$$

En realidad TODAS las moléculas están en movimiento

$$v_{rel} = \sqrt{2}\,\bar{v}_{avg}$$

A nivel del mar la TLM de las moléculas de aire es de 0.1 μm.

A 100 km es de 16 cm.

A 300 km es de 20 km.

# Distribución de velocidades moleculares

Cuál fracción de moléculas tiene más velocidad que la $v_{rms}$ ?

Cuál fracción de tiene el doble de velocidad que la $v_{rms}$ ?

**Ley de Maxwell de la distibución de velocidad**

$$P(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}.$$

*P(v)* = Función de distribución de velocidad

*M*=Masa molar del gas

*R*=Constante de los gases

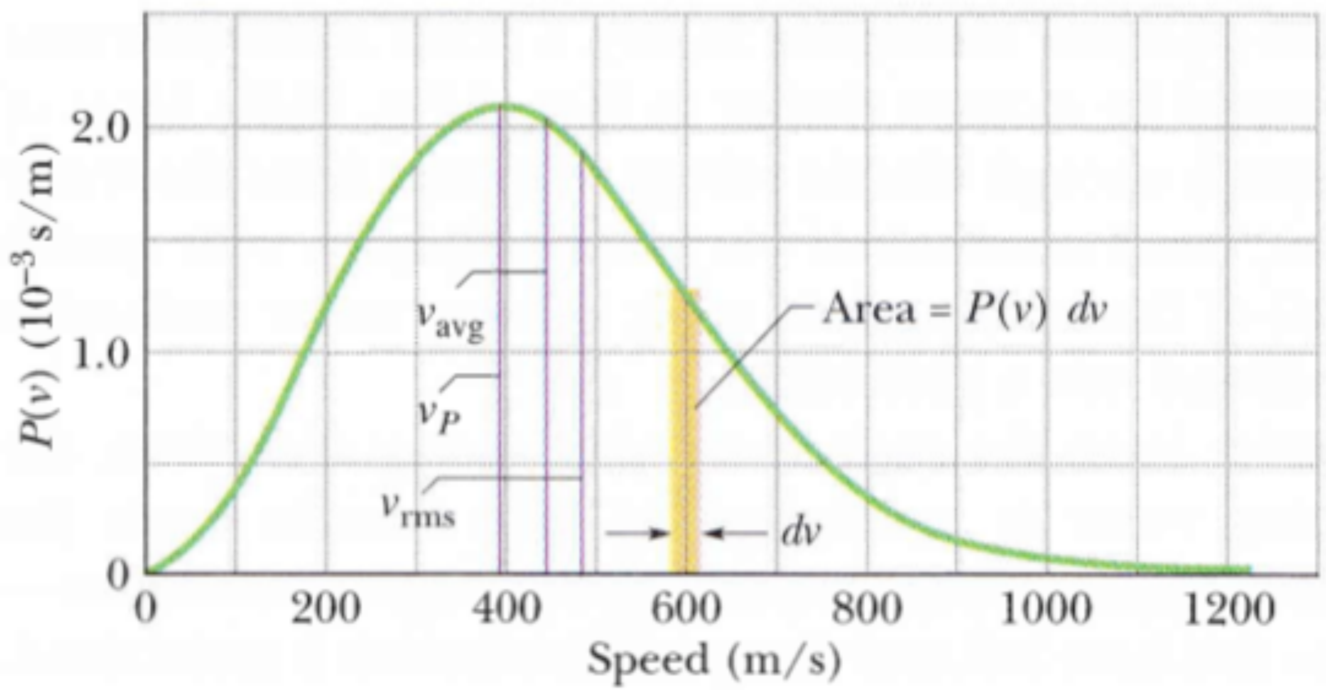
*T*=Temperatura del gas

*v*=velocidad molecular

James Clerk Maxwell
(1852)

# Distribución de velocidades moleculares

$$P(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}.$$

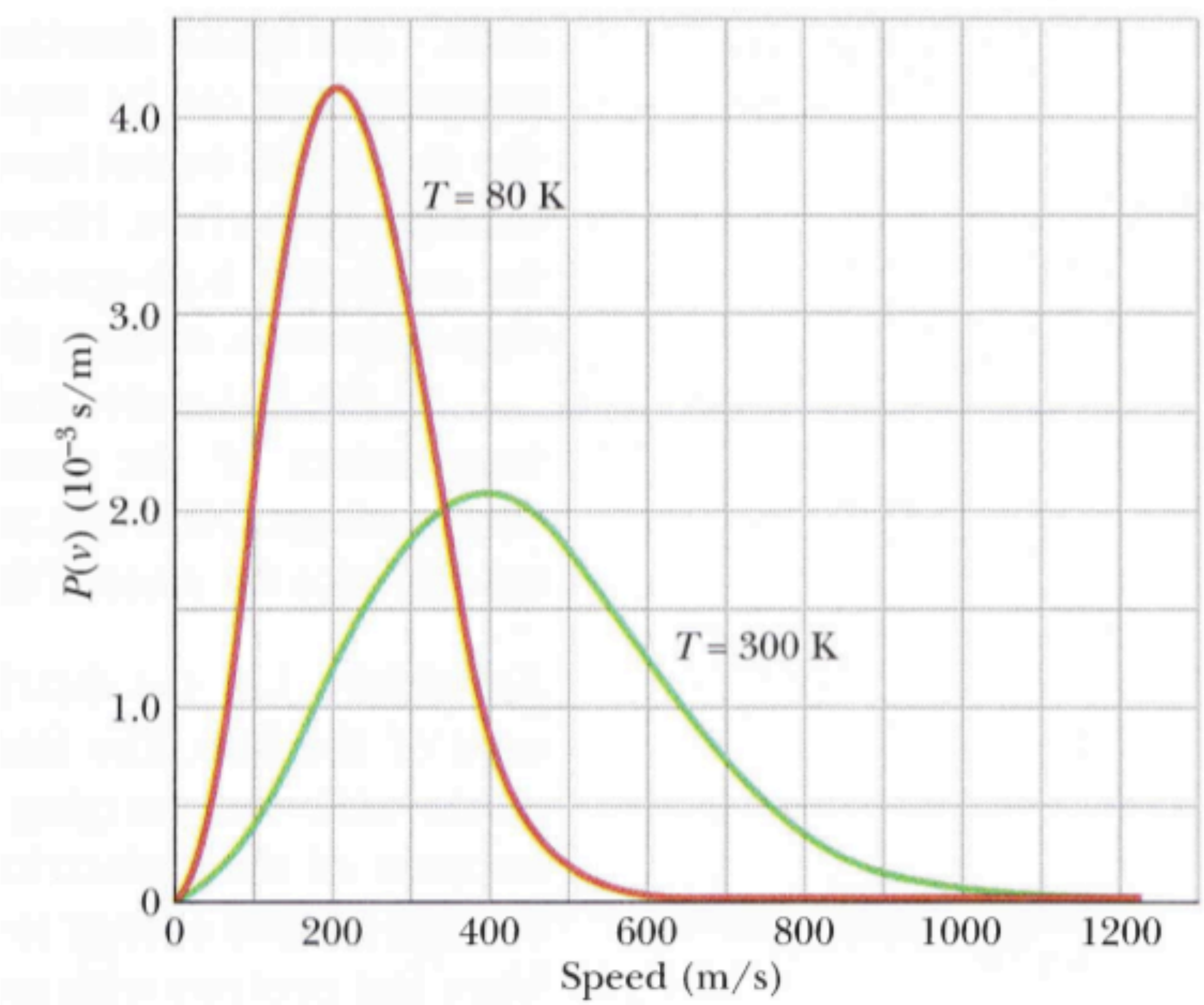



$$\int_0^\infty P(v)\, dv = 1.$$

$$\text{frac} = \int_{v_1}^{v_2} P(v)\, dv.$$

# Distribución de velocidades moleculares

$$P(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}.$$



# Promedio, RMS y velocidades mas probables

$$v_{\mathrm{avg}} = \int_0^\infty v\, P(v)\, dv.$$

$$P(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}.$$

Velocidad media

$$v_{\mathrm{avg}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Promedio del cuadrado de la velocidad

$$(v^2)_{\mathrm{avg}} = \int_0^\infty v^2\, P(v)\, dv.$$

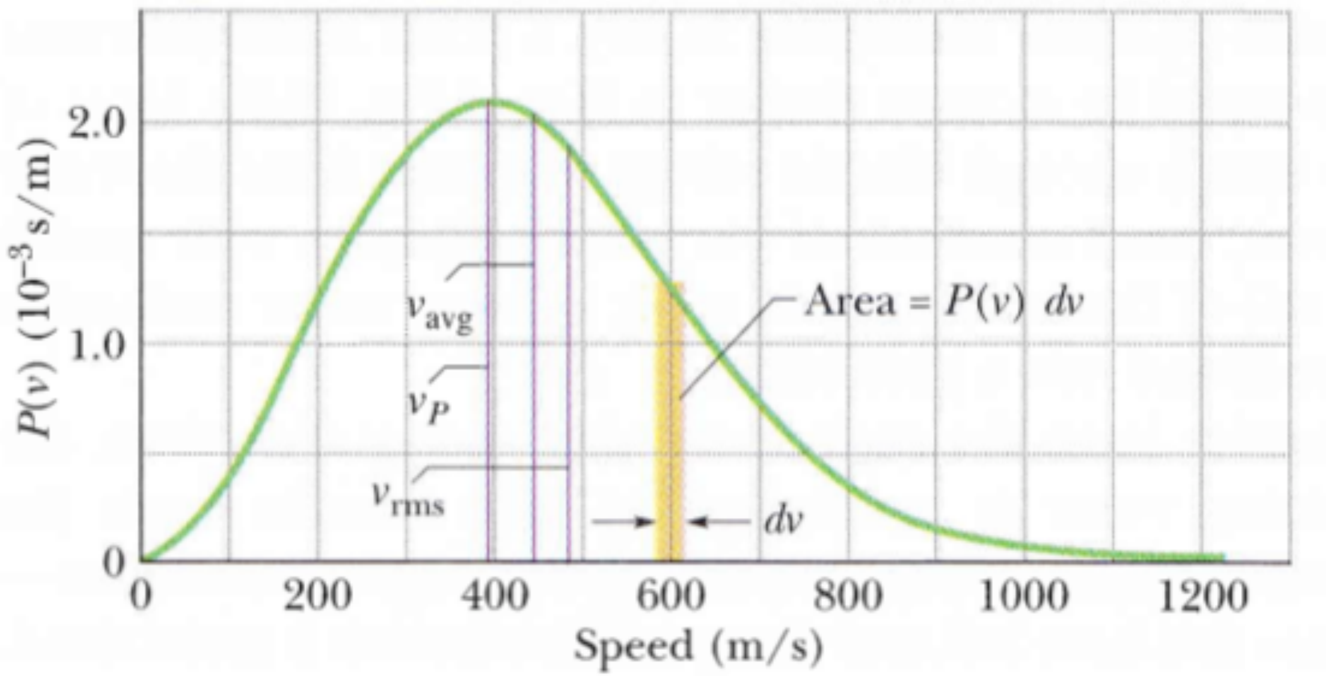
$$(v^2)_{\mathrm{avg}} = \frac{3RT}{M}.$$

$$v_{\mathrm{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

# Promedio, RMS y velocidades mas probables

Velocidad mas probable

$$dP/dv = 0$$




$$v_P = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

# La masa molar del Oxígeno es 0.0320 kg/mol

Cuál es la velocidad promedio $V_{avg}$ de las moléculas de oxígeno a T=300 K ?

$$v_{avg} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8(8.31\ \mathrm{J/mol \cdot K})(300\ \mathrm{K})}{\pi(0.0320\ \mathrm{kg/mol})}} = 445\ \mathrm{m/s}.$$

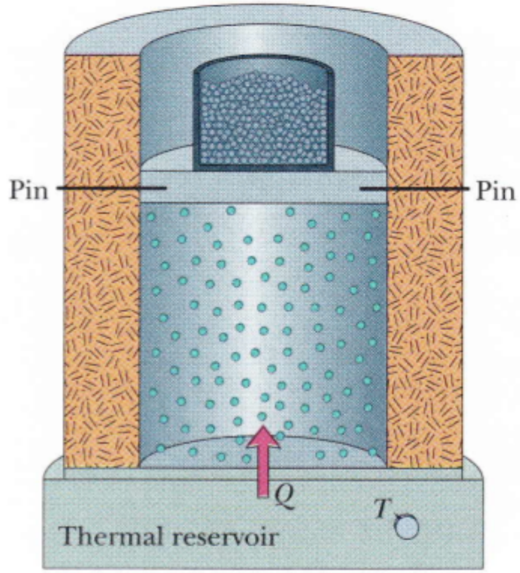
Cuál es la velocidad rms $V_{rms}$ de las moléculas de oxígeno a T=300 K ?

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3(8.31\ \mathrm{J/mol \cdot K})(300\ \mathrm{K})}{0.0320\ \mathrm{kg/mol}}} = 483\ \mathrm{m/s}.$$

Cuál es la velocidad mas probable a T=300 K ?

$$v_P = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2(8.31\ \mathrm{J/mol \cdot K})(300\ \mathrm{K})}{0.0320\ \mathrm{kg/mol}}} = 395\ \mathrm{m/s}.$$

# Calor específico molar de un gas ideal



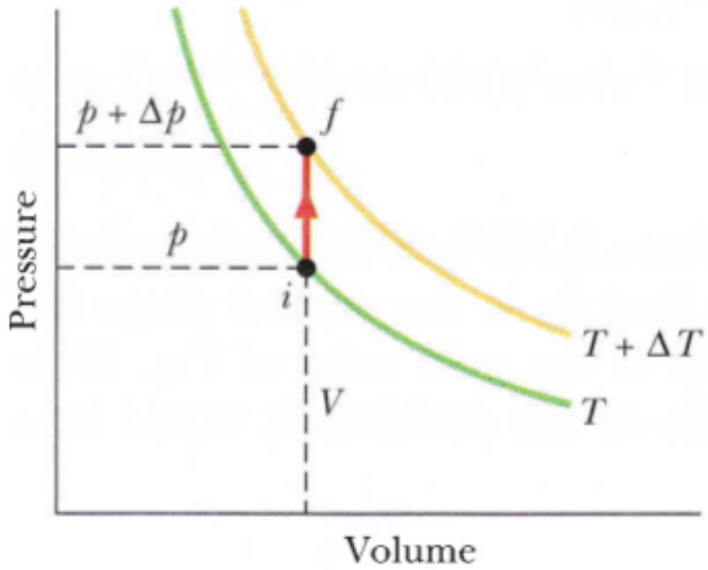

**Energía interna** Gas monoatómico

$$K_{avg} = \frac{3}{2}kT$$

1 mol contiene $nN_A$ átomos

$$E_{int} = (nN_A)K_{avg} = (nN_A)(\tfrac{3}{2}kT).$$

$(k = R/N_A)$ ➡ $E_{int} = \frac{3}{2}nRT$




La energía interna de un gas solamente es función de la temperatura

# Calor específico molar de un gas ideal a volúmen constante

$$Q = nC_V \Delta T$$

$$\Delta E_{int} = Q - W$$

$$\Delta E_{int} = nC_V \Delta T - W.$$

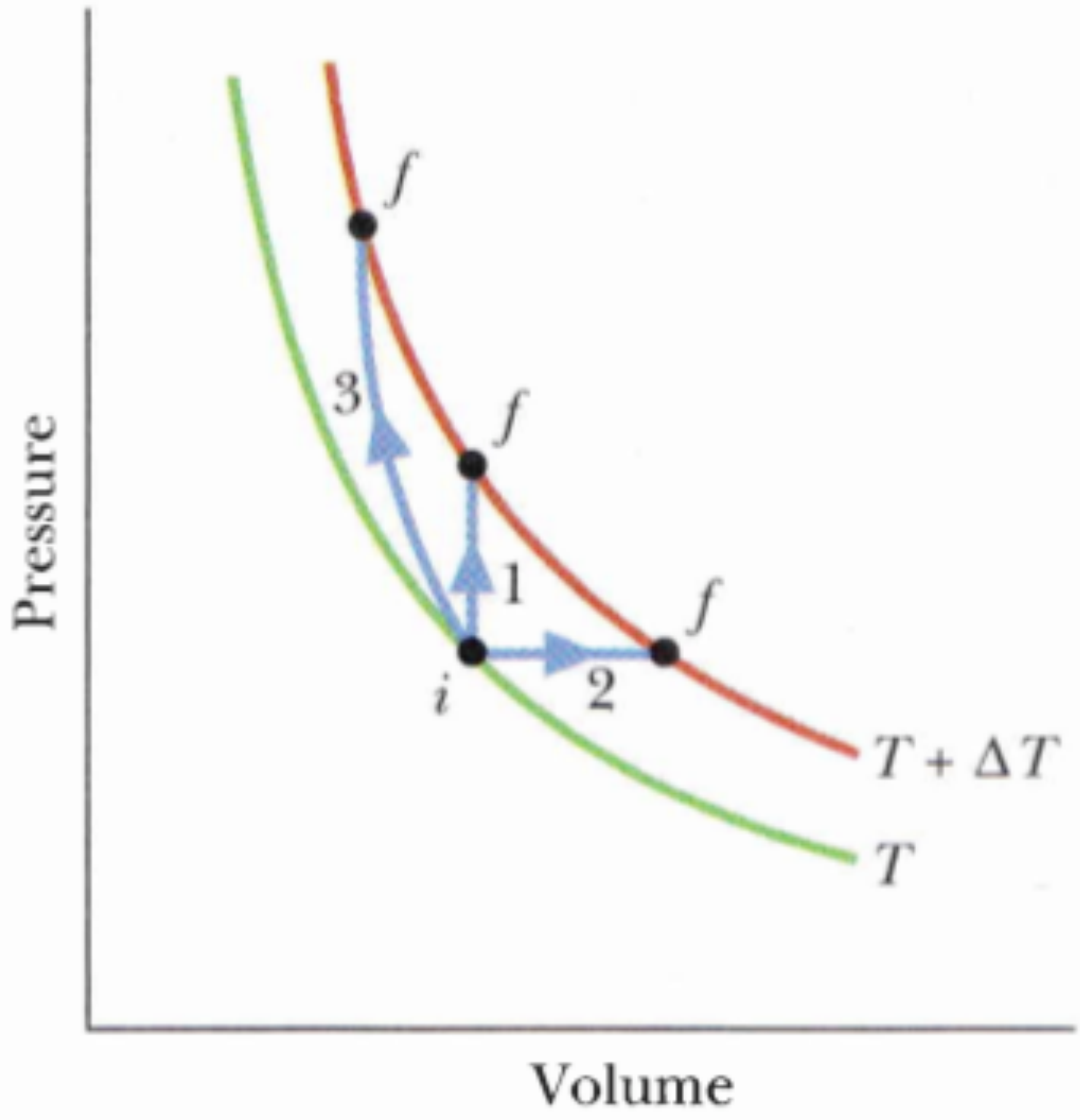
A volúmen constante $W = 0$ $\Rightarrow$ $C_V = \frac{\Delta E_{int}}{n \Delta T}.$

$$\Delta E_{int} = \tfrac{3}{2} nR \Delta T. \Rightarrow C_V = \tfrac{3}{2} R = 12.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$E_{int} = nC_V T$$

$$\Delta E_{int} = nC_V \Delta T$$

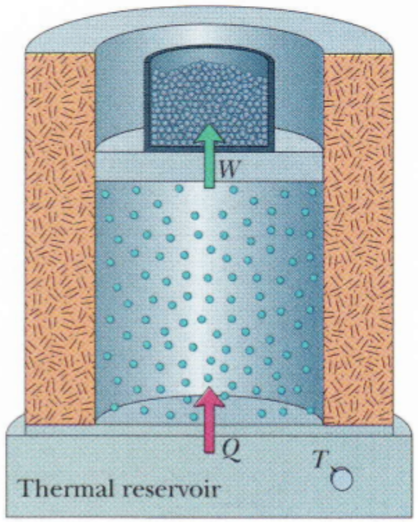
El cambio de energía interna depende solo del cambio de T, independiente del proceso que genero ese cambio de T.


Pressure
Volume
f
f
f
3
1
2
i
T + ΔT
T

# Calor específico molar de un gas ideal a volúmen constante

| Molecule | Example | | $C_V$ (J/mol·K) |
|---|---|---|---|
| Monatomic | Ideal | | $\frac{3}{2}R = 12.5$ |
| | Real | He | 12.5 |
| | | Ar | 12.6 |
| Diatomic | Ideal | | $\frac{5}{2}R = 20.8$ |
| | Real | $N_2$ | 20.7 |
| | | $O_2$ | 20.8 |
| Polyatomic | Ideal | | $3R = 24.9$ |
| | Real | $NH_4$ | 29.0 |
| | | $CO_2$ | 29.7 |

# Calor específico molar de un gas ideal a presión constante



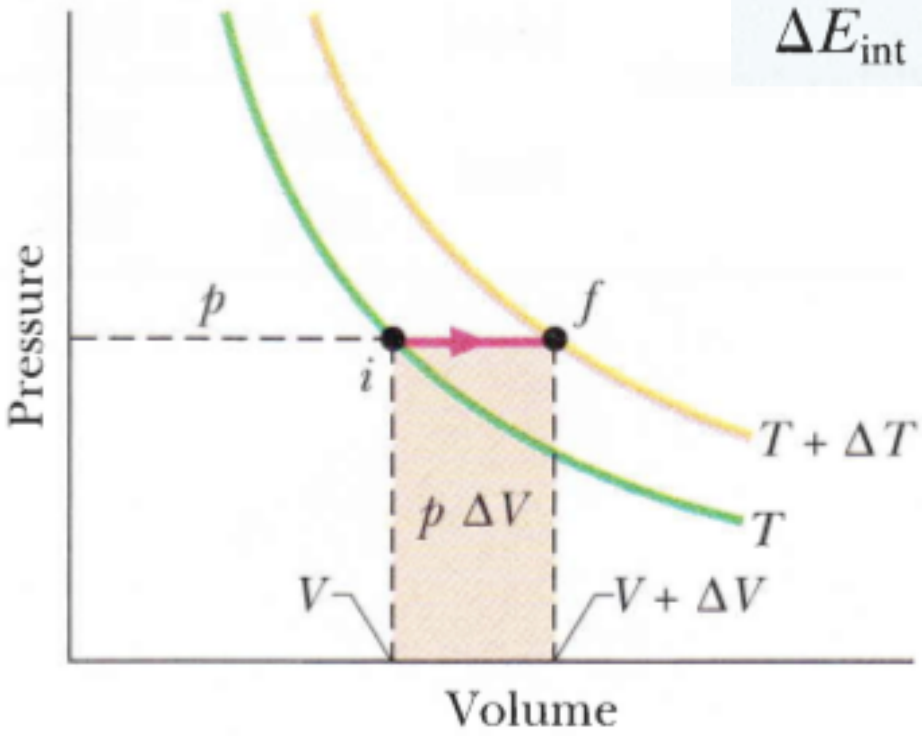

$$Q = nC_p \Delta T$$

$$\Delta E_{\text{int}} = Q - W$$

$$W = p\,\Delta V = nR\,\Delta T.$$

$$pV = nRT$$

$$\Delta E_{\text{int}} = nC_V \Delta T$$



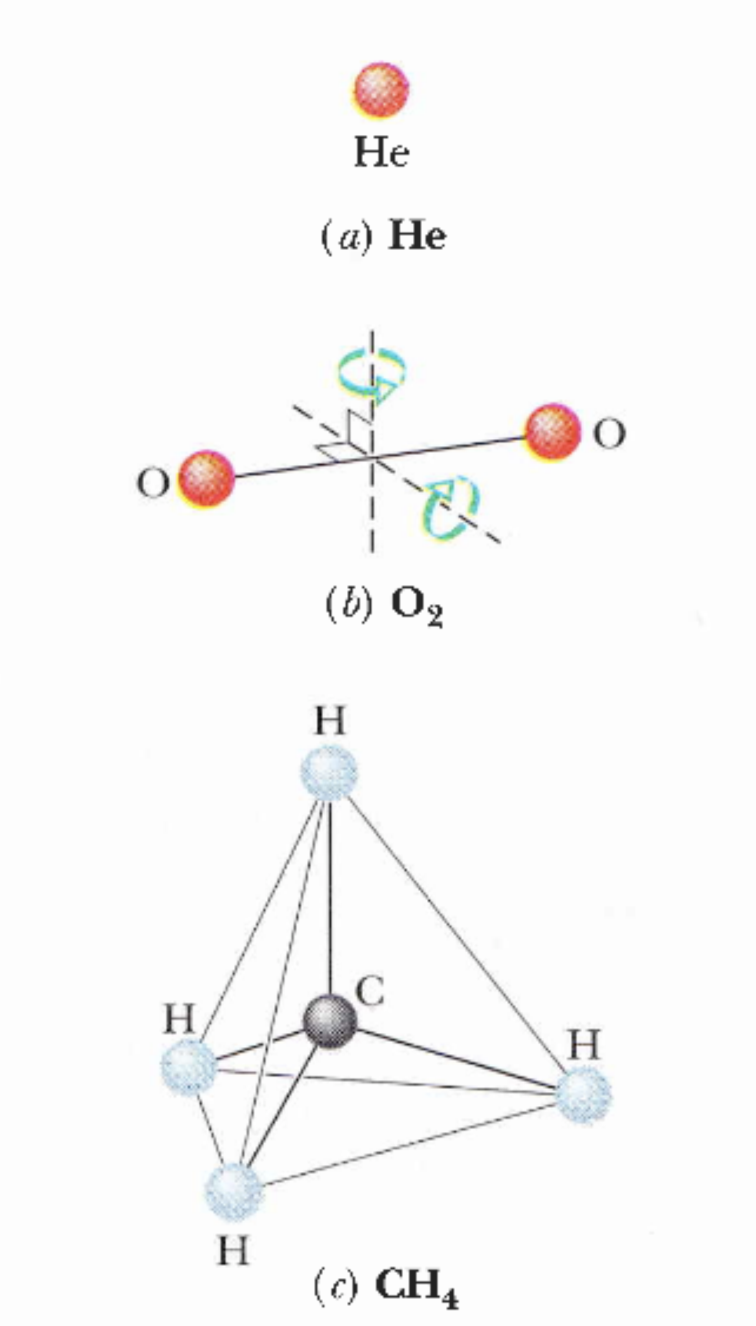

$$C_V = C_p - R$$

$$C_p = C_V + R.$$

# Grados de libertad y calor especifico molar

## Teorema de equipartición de la energía

Toda clase de molécula tiene un cierto número f de grados de libertad que son formas independientes en las cuales la molécula guarda energía Cada grado de libertad está asociado en promedio con la energía *1/2 kT* por molécula.



(a) He
(b) $O_2$
(c) $CH_4$

| | | Degrees of Freedom | | | Predicted Molar Specific Heats | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Molecule | Example | Translational | Rotational | Total ($f$) | $C_V$ (Eq. 19-51) | $C_p = C_V + R$ |
| Monatomic | He | 3 | 0 | 3 | $\frac{3}{2}R$ | $\frac{5}{2}R$ |
| Diatomic | $O_2$ | 3 | 2 | 5 | $\frac{5}{2}R$ | $\frac{7}{2}R$ |
| Polyatomic | $CH_4$ | 3 | 3 | 6 | $3R$ | $4R$ |