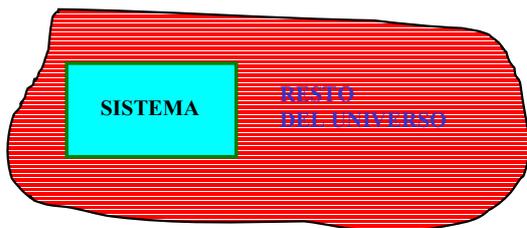


TEMA 1

Conceptos básicos de la termodinámica

La **termodinámica** es el estudio de la transformación de una forma de energía en otra y del intercambio de energía entre sistemas

Un sistema termodinámico es la parte del universo que nos interesa estudiar



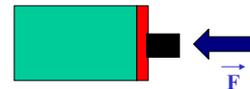
Ejemplos: un gas encerrado en un cilindro
un alambre tenso
una pila eléctrica
un ser vivo

La **energía total** (la capacidad de realizar trabajo) de un sistema puede variar por varios mecanismos

a) haciendo trabajo mecánico. El sistema aplica fuerzas sobre un cuerpo

Ejemplo:

Émbolo con el que se aplica cierta presión sobre un gas



b) intercambiando calor

El calor es la forma de energía que se transmite cuando dos cuerpos están a diferente temperatura

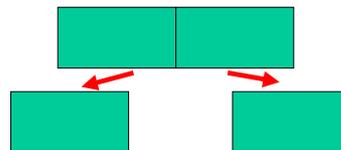
Ejemplo:

Calentar agua con un foco caliente



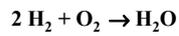
c) incorporando o expulsando materia

Ejemplo: dividiendo un sistema en dos partes



Cada sistema tiene la mitad de la energía

d) mediante reacciones químicas



La energía del sistema con hidrógeno y oxígeno es diferente de la del agua

La reacción es exotérmica \Rightarrow se cede calor al exterior

Los sistemas pueden ser de tres tipos

ABIERTOS



CERRADOS

PARED DIATÉRMICA



AISLADOS



Para describir un sistema se miden ciertas magnitudes que llamamos **variables termodinámicas**

Las variables pueden ser de **dos tipos**

a) **Intensivas**. No dependen del tamaño del sistema
temperatura, presión, densidad

b) **Extensivas**. Dependen del tamaño del sistema
volumen, masa, energía

Para distinguir unas de otras tomamos el sistema que estamos estudiando y lo dividimos por la mitad



A veces en lugar de usar magnitudes extensivas se utilizan magnitudes molares (que son intensivas)

Ejemplos:

Volumen molar $\bar{V} = v = V / n$

Energía molar $\bar{U} = u = U / n$

Entropía molar $\bar{S} = s = S / n$

n es el número de moles

El estado de un sistema es el conjunto de valores que toman las variables termodinámicas

Si las variables termodinámicas no cambian con el tiempo el sistema se dice que está en equilibrio termodinámico

Si alguna de estas variables se modifica con el tiempo el sistema sufre un proceso o transformación termodinámica

Los procesos termodinámicos pueden ser de diversos tipos, según la variable que permanezca constante

- Isotermos ($T = \text{cte}$)
- Isóbaros ($p = \text{cte}$)
- Isócoros ($v = \text{cte}$)
- Adiabáticos ($Q = 0$)

En el equilibrio, no todas las variables termodinámicas pueden variar independientemente.

La dependencia entre las variables de un sistema viene expresada en la ecuación de estado

Ejemplo: Gas ideal en equilibrio

La presión, el volumen, el número de moles y la temperatura de un gas ideal están relacionados

$$pV = nRT \Leftrightarrow p v = RT$$

R constante de los gases 8.31 J/K/ mol
0.082 atm l/ K/mol

Solo pueden variar independientemente 3 variables

Si ponemos en contacto dos o más sistemas con diferentes valores de sus variables, al final alcanzarán un equilibrio común que dependerá de sus paredes de contacto

La temperatura es la propiedad que dos sistemas conectados por una pared diatérmica tienen en común cuando no hay flujo de calor

pared diatérmica



equilibrio térmico

$T_1 = T_2$

paredes exteriores adiabáticas

Existen otros dos tipos de equilibrio. El **equilibrio mecánico** y el **equilibrio químico**

pared móvil



equilibrio mecánico

$p_1 = p_2$

paredes exteriores adiabáticas

p **presión**

pared permeable



equilibrio químico

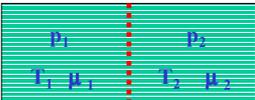
$\mu_1 = \mu_2$

paredes exteriores adiabáticas

μ **potencial químico**

Cuando **no hay paredes** el para que haya **equilibrio termodinámico** tiene que haber **equilibrio térmico, mecánico y químico**

equilibrio



$p_1 = p_2$
 $T_1 = T_2$
 $\mu_1 = \mu_2$

paredes exteriores adiabáticas

Gases

Son **fluidos sin forma ni volumen propios** y de **densidad baja**

Son **homogéneos, isotrópicos** y con **viscosidades muy pequeñas**

Son **muy compresibles** (su coeficiente de compresibilidad es **casi nulo**)

Un **gas ideal** es aquel que está **suficientemente diluido** como para que no existan **interacciones** entre sus **moléculas**

Casi todos los gases reales a **temperatura ambiente** y **presión atmosférica** se comportan así

Existen una **serie de ecuaciones** que describen el **comportamiento de los gases ideales** cuando se ven sometidos a **diferentes procesos termodinámicos**

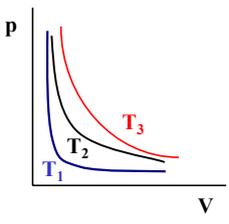
Ecuaciones empíricas de los gases ideales

Ley de Boyle-Mariotte $pV = \text{cte} \Rightarrow p = \text{cte}/V$

ecuación de una hipérbola

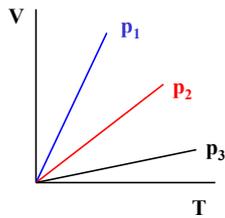
La constante depende de la temperatura

$T_1 < T_2 < T_3$



Ecuaciones empíricas de los gases ideales

Ley de Charles (V = cte T)



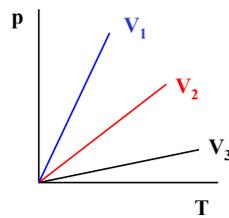
Ecuación de una recta que pasa por el origen

La constante depende de la presión

$$p_1 < p_2 < p_3$$

Ecuaciones empíricas de los gases ideales

Ley de Gay Lussac (p = cte T)



Ecuación de una recta que pasa por el origen

La constante depende del volumen

$$V_1 < V_2 < V_3$$

Ecuación de estado del gas ideal

$$\frac{pV}{T} = \text{cte} = nR$$

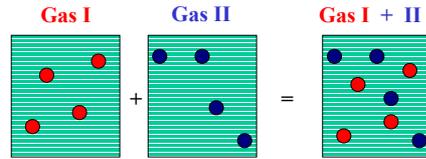
$$R = 8.31 \text{ J / K / mol} = 0.082 \text{ atm l / K / mol}$$

n número de moles

Es un compendio de todas las leyes de los gases ideales

Mezcla de gases ideales

Ley de Dalton



$$p = p_I$$

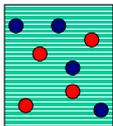
$$p = p_{II}$$

$$p = p_I + p_{II}$$

El volumen y la temperatura son los mismos

Mezcla de gases ideales

Gas I + II



$$p = p_I + p_{II}$$

x_I y x_{II} son fracciones molares $x_I + x_{II} = 1$

p_I y p_{II} son presiones parciales

$$p = n_I R T / V + n_{II} R T / V$$

$$p = n_T R T / V$$

$$p_I = n_I / n_T p = x_I p$$

$$p_{II} = n_{II} / n_T p = x_{II} p$$

En un gas real hay interacciones entre sus moléculas

Ya no es cierto que $p v = R T$

Una aproximación mejor es la ecuación de van der Waals

$$(p + a / v^2) (v - b) = R T$$

v es el volumen molar

Ecuación de van der Waals

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT$$

da cuenta de la **interacción entre partículas**

Si $a > 0 \Rightarrow p < p_{ideal}$
 $a < 0 \Rightarrow p > p_{ideal}$
 a se mide en atm^2/mol^2

volumen de un mol de moléculas
 $(v-b)$ es el volumen libre para moverse
 b se mide en l/mol



Propiedades de transporte en gases

Difusión: Transporte de moléculas cuando hay diferencias de concentración

Conductividad térmica: Transferencia de calor cuando hay diferencias de temperatura

Viscosidad: Transferencia de momento cuando hay diferencias de velocidades

Las expresiones matemáticas que describen las propiedades de transporte son similares

Flujo = constante x gradiente

El **flujo** es la **cantidad** de moléculas, calor o momento que **fluye a través de una superficie por unidad de tiempo**

Difusión



más concentración → menos concentración

dirección de difusión de las moléculas

Difusión Ley de Fick

Moléculas que atraviesan una superficie S en dirección \perp a la de la difusión por unidad de tiempo

Concentración en el punto x en el tiempo t

flujo $j(x,t) = D \frac{dc(x,t)}{dx}$

gradiente

Coefficiente de difusión se mide en m^2/s

Conductividad térmica



alta temperatura → baja temperatura

dirección de flujo de calor (sin movimiento de partículas)

Conductividad térmica Ley de Fourier

Flujo de calor por una superficie S en dirección \perp por unidad de tiempo

Temperatura en el punto x en el tiempo t

$$h(x,t) = \lambda \frac{dT(x,t)}{dx}$$

gradiente

Coefficiente de conductividad térmica se mide en $J / (K m s)$

Difusión térmica

A veces el flujo de partículas se debe no a las diferencias de concentración, sino a las de temperatura. El flujo es entonces

$$j(x,t) = k D \frac{1}{T} \frac{dT(x,t)}{dx}$$

k es la constante de difusión térmica

D es el coeficiente de difusión

Viscosidad Ley de Newton

Tiene el mismo origen que en líquidos



$$F / S = \eta \, dv / dr$$

η es la viscosidad, r separación entre capas

Viscosidad

Puede ser vista como un flujo de momento de una capa a otra

$$\text{Flujo de } p = \frac{m v}{S t} = F / S$$

Para un gas ideal $\eta \propto (M T)^{1/2}$

M masa molecular

T temperatura absoluta