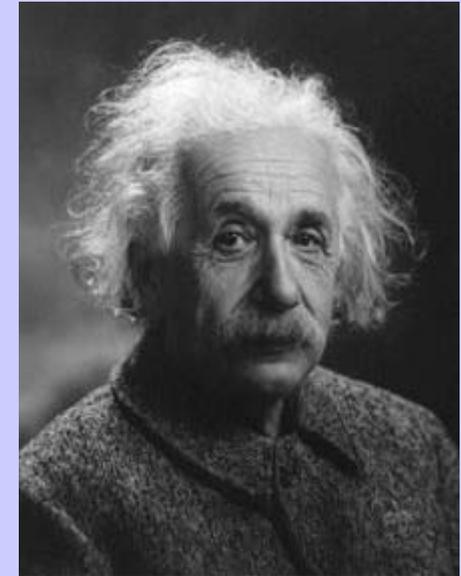




Albert Einstein (1879-1955)

Autobiographical Notes. Harper and Row. N.Y. 1959



*“Una teoría es más grandiosa cuanto mayor es la simplicidad de sus premisas, mayor número de fenómenos relaciona y más extensa es el área de su aplicación. Esta es la razón fundamental de la profunda impresión que me causa la **Termodinámica**. Es la única teoría física de contenido universal respecto de la cual estoy convencido de que dentro de la estructura de la aplicación de sus conceptos básicos, **nunca será destruida**”*



Mapa de la terminología

Macroscopia



Termodinámica Clásica
Termodinámica del Equilibrio



Termodinámica del No-Equilibrio
Termodinámica de los Procesos
Irreversibles (TPI)

Microscopia



Teoría Cinética



Física Estadística



TEMA 1

INTRODUCCIÓN Y CONCEPTOS FUNDAMENTALES

1. OBJETIVOS DE LA TERMODINÁMICA

2. SISTEMAS TERMODINÁMICOS

3. PAREDES Y LIGADURAS TERMODINÁMICAS

Clasificación de los sistemas termodinámicos

4. DESCRIPCIÓN DEL ESTADO DE UN SISTEMA TERMODINÁMICO

Variables termodinámicas, clasificación, funciones homogéneas, teorema de Euler

5. ESTADO DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

6. PROCESOS TERMODINÁMICOS



REFERENCIAS



** C. Fernández Pineda, S. Velasco Maíllo (Termodinámica) (2009):*

Capítulo 1: (Conceptos básicos)

** J. Aguilar Peris (Curso de Termodinámica) (1989):*

Capítulo 1: (Introducción y conceptos fundamentales)

Capítulo 11: (Funciones homogéneas y Teorema de Euler)



1. OBJETIVOS DE LA TERMODINÁMICA

“ Estudia las propiedades macroscópicas de los sistemas físicos que participan en procesos en los que se pone en juego la energía”

Ciencia macroscópica

- *Se ignora la estructura molecular*
- *Pocas variables:*

- *Directamente observables*
- *Sugeridas por los sentidos*
- *Describen el sistema en conjunto*

Intercambios de energía

- *Trabajo (W)*
- *Calor (Q)*
- *Masa (M)*

⇒ Gama de sistemas objeto de estudio de la Termodinámica es muy variada

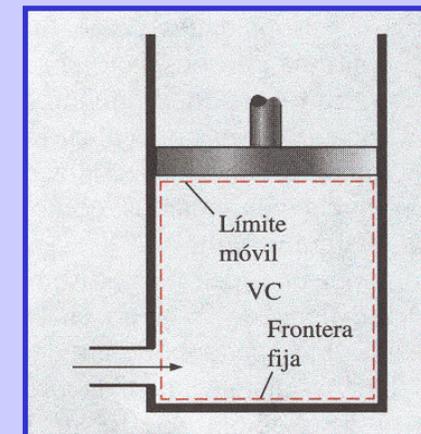
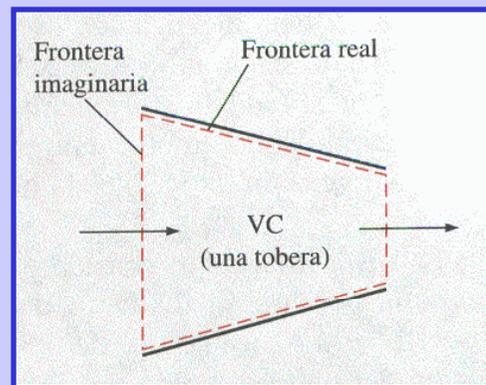


2. SISTEMAS TERMODINÁMICOS

Cualquier porción macroscópica del universo, limitada por una superficie cerrada, que consideramos para su estudio

→ *Susceptible de caracterización por medio de propiedades macroscópicas*

→ *Superficie real o imaginaria (Tipo de interacción)*



** Sistemas termodinámicos abarcan todos los campos de la Física:*

- Pila eléctrica

- Burbuja de jabón

- Hilo tenso

- Cilindro de un automóvil

- Par termoeléctrico

- Núcleo de un transformador, ...etc.



3. PAREDES Y LIGADURAS

Superficies de separación o límites del sistema: Rígidas o deformables

⇒ Intercambio de energía y/o de materia

Tabla 1. Tipos de paredes

Tipo de pared	Denominación	Definición
Prohibitiva 	Aislante	Prohíbe el intercambio de energía y de materia
	Adiabática	Prohíbe el intercambio de energía en forma de calor y de materia
	Impermeable	Prohíbe el intercambio de materia
	Fija y rígida	Prohíbe el intercambio de energía en forma de trabajo (mecánico)
Permisiva 	Diatérmica	Permite el intercambio de energía en forma de calor
	Permeable	Permite el intercambio de materia
	Móvil	Permite el intercambio de energía en forma de trabajo (mecánico)



Clasificación de los sistemas termodinámicos

** Modo de relacionarse con el entorno:*

- 1. Sistemas aislados: Paredes aislantes (energía, materia)*
- 2. Sistemas térmicamente aislados: Paredes adiabáticas (energía en forma de calor, materia)*
- 3. Sistemas cerrados: Paredes impermeables (materia)*
- 4. Sistemas abiertos: Paredes permeables (materia)*

** Composición:*

- Sistemas monocomponentes: 1 solo componente*
- Sistemas multicomponentes: + de un componente*

** Constitución:*

- Sistemas homogéneos: una sola fase*
- Sistemas heterogéneos: varias fases (Presentan discontinuidades)*

** Número de grados de libertad:*

- Sistemas simples: 2 grados de libertad*
- Sistemas compuestos: + 2 grados de libertad*



**** Indíquese si los sistemas siguientes son abiertos, cerrados o aislados:***

- ***Gas que se expande en un cilindro provisto de un émbolo***
- ***Caldera de una máquina térmica***
- ***Máquina térmica completa***
- ***Cohete***
- ***Vaso térmico cerrado lleno de agua caliente***
- ***Galaxia celeste***
- ***Un estadio***
- ***Una planta desalinizadora del agua del mar***

**** Un recinto está cerrado con una membrana a través de la cual pasa el nitrógeno y el argón, pero no el oxígeno. ¿Qué tipo de sistema es?***

**** Dígase si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:***

- ***“Un sistema cerrado es un sistema de volumen constante”***
- ***“Un sistema abierto es el que evoluciona desde un estado inicial a otro final de coordenadas distintas”***

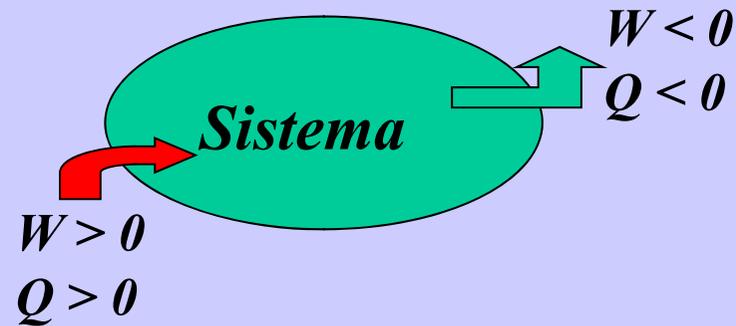


*** ¿ Son homogéneos o heterogéneos los siguientes sistemas?:**

- ***Una mezcla de vapor y agua***
- ***El aire atmosférico***
- ***Una disolución de cloruro sódico en agua en presencia de cristales de la sal (disolución saturada en sal)***
- ***La mezcla de gasolina y aire del carburado de un automóvil***
- ***Los gases de escape del automóvil***



* *Convenio de signos para los intercambios de trabajo y calor*



Para los intercambios de trabajo (W) y calor (Q) del sistema con el medio exterior adoptaremos el siguiente criterio:

- a)- El sistema recibe trabajo: $W > 0$*
- b)- El sistema cede trabajo: $W < 0$*
- c)- El sistema absorbe calor: $Q > 0$*
- d)- El sistema cede calor: $Q < 0$*



*** ¿Qué signos tienen el calor y el trabajo en los siguientes procesos? :**

- ***En una bomba calorimétrica de paredes metálicas rígidas se produce la combustión exotérmica de una sustancia orgánica***
- ***Un gas se comprime dentro de un recipiente de paredes adiabáticas***
- ***Una esfera metálica a 100 °C se introduce en agua a 0 °C
Considérese la esfera como sistema***
- ***Se calienta el gas contenido en un recipiente rígido aumentando su temperatura y su presión***
- ***Un mezcla de H_2 y O_2 en un cilindro de paredes adiabáticas hace explosión por la acción de una chispa y el émbolo se desplaza con aumento de volumen***
- ***El gas en una botella a presión se utiliza para inflar un balón de paredes aislantes (El sistema es el gas de la botella)***



4. DESCRIPCIÓN DEL ESTADO DE UN SISTEMA TERMODINÁMICO

* MECÁNICA: → *Coordenadas espaciales y de velocidad*

* TERMODINÁMICA: → *Coordenadas, parámetros o variables termodinámicas (Presión, Volumen, Densidad, Momento magnético, Intensidad de campo eléctrico, Carga eléctrica, Tensión superficial, Concentración, Fuerza electromotriz, ... etc.)*

↔ *No todas las variables termodinámicas, algunas de ellas capaces de describir de modo completo el estado de un sistema (variables, coordenadas o parámetros de estado) que son variables independientes ⇒ **Función de estado***

Ejemplos: *Varilla (L, P)*

Pila (fem, q)

Masa de un fluido homogéneo ↔ par de variables independientes (P, V, T)



* ***Función de estado:*** *Toda función (Y) que puede expresarse con ayuda de las variables de estado del sistema*

$$\int_1^2 dY = Y_2 - Y_1$$

La variación experimentada por una función de estado es independiente del proceso que conecta dos estados específicos y queda perfectamente definida por el simple conocimiento del estado inicial y final

Ejemplos: *Energía interna*

- *El calor y el trabajo no son funciones de estado.*
- *La diferencial de una función de estado es una diferencial exacta*

* ***Espacio termodinámico:*** *Espacio geométrico de dimensión igual al número de variables independientes del sistema*



Clasificación de las variables termodinámicas

* **Definición operacional:**

$$\boxed{P, V, \rho, U, \dots} + \boxed{P, V, \rho, U, \dots} \longleftrightarrow \boxed{P, 2V, \rho, 2U, \dots}$$

* **Variables termodinámicas que experimentan alteración (V, U) \rightarrow Extensivas**
(Masa, Volumen, Carga eléctrica, Número de moles, Energía interna, Momento magnético, ...)

* **Variables termodinámicas que permanecen inalteradas (P, ρ) \rightarrow Intensivas**
(Presión, Intensidad de campo de fuerzas, Tensión superficial, ... etc.)

- **Son variables intensivas las magnitudes específicas y las magnitudes molares**

El calor específico, $c = C/m$

El volumen específico, $v = V/m$

La energía interna específica, $u = U/m$

Nota: Son excepciones de esta regla la masa, el número de moles.

El volumen molar :

$$v_0 = \frac{V}{n} = \frac{V \cdot M}{m} = \frac{M}{\rho}$$



*** ¿Cuáles de las siguientes magnitudes son extensivas y cuales son intensivas?:**

- ***Índice de refracción de un cristal***
- ***Longitud de un alambre***
- ***Tensión superficial del mercurio***
- ***Campo magnético en el entrehierro de un imán***
- ***Energía radiante contenida en una cavidad***
- ***Capacidad calorífica de un líquido***
- ***Calor específico***

*** ¿Qué magnitudes desempeñan el papel de variable extensiva e intensiva en la energía cinética y la energía potencial gravitatoria?**



**** Indíquese si es extensiva o intensiva:***

- ***La suma algebraica de cantidades extensivas***
- ***El cociente de dos extensivas***
- ***El producto de dos cantidades intensivas***
- ***El producto de una intensiva y otra extensiva***
- ***La derivada de dos intensivas***
- ***La derivada de una extensiva respecto de una intensiva***
- ***La derivada de una intensiva respecto de una extensiva***

**** Conocemos la temperatura y el índice de refracción de un líquido.***

¿Está definido termodinámicamente el sistema?



Funciones homogéneas

$$f = f(x, y) = ax^2 - \pi xy + 5y^2$$

* **Concepto matemático:** *Función homogénea de grado n*

$$f(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \lambda^n f(x, y, z) \quad \lambda \text{ un parámetro que admite cualquier valor}$$

“*Un magnitud termodinámica es **extensiva** si es función homogénea de **grado unidad** respecto a las variables extensivas independientes*”

Análogamente: “*Las magnitudes termodinámicas **intensivas** son funciones homogéneas de **grado cero** respecto a las variables extensivas independientes*”.

Ejemplo: *Mezcla de gases (T, P, n_1, n_2, \dots)*

- *Una propiedad genérica X es extensiva si:*

$$X(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots) = \lambda X(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

Condición de homogeneidad de grado 1

- *Una propiedad genérica Y es intensiva si:*

$$Y(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots) = Y(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

Condición de homogeneidad de grado 0



Teorema de Euler

- Las funciones homogéneas cumplen con el teorema de Euler

⇒ Una función de estado extensiva $X(x_1, x_2, x_3, \dots)$ cumple:

$$X(x_1, x_2, x_3, \dots) = \sum_i x_i \left(\frac{\partial X}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i}$$

⇒ Una función de estado intensiva $Y(x_1, x_2, x_3, \dots)$ cumple:

$$\sum_i x_i \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} = 0$$

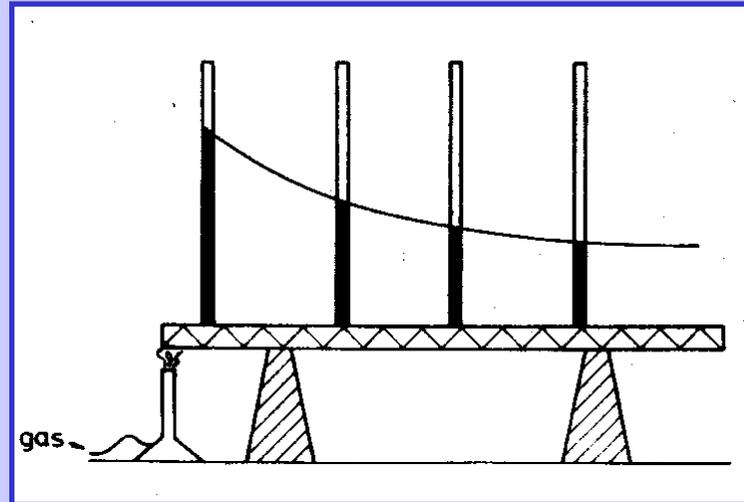
Los sumatorios hacen referencia solamente a variables independientes extensivas

→ Aplíquese el teorema de Euler al volumen de un sistema de tres componentes a p y T constantes, cuyos números de moles son n_1 , n_2 y n_3 .



5. ESTADO DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

* Estado estacionario: → *Ejemplo de la barra*



Las coordenadas termodinámicas de la barra no cambian con el tiempo

*Si además las variables intensivas poseen el mismo valor en todo el sistema ⇒
Estado de equilibrio termodinámico*

→ *“Un sistema aislado se encuentra en equilibrio termodinámico cuando sus propiedades macroscópicas son constantes en el tiempo”*

→ *La condición de equilibrio exige no sólo que las propiedades sean constantes sino que, además, no debe existir interacción alguna.*



→ *Un sistema que se encuentra en equilibrio mecánico, térmico y material se dice que está en equilibrio termodinámico.*

EQUILIBRIO TERMODINÁMICO: *Sistemas: P, V, T, composición*

* *Equilibrio térmico: La temperatura es la misma en todos los puntos del sistema.*

* *Equilibrio mecánico: La presión es la misma en todos los puntos del sistema, en ausencia de efectos gravitatorios, superficiales, ... etc.*

* *Equilibrio químico: La composición química es la misma en todos los puntos del sistema. Circunstancia que exige la ausencia de reacciones químicas en el seno del sistema o lo que es lo mismo que no cambie su composición con el tiempo.*

⇒ *Aquella parte de la Termodinámica que se ocupa del estudio de las propiedades macroscópicas que exhiben los sistemas en los estados de equilibrio termodinámico se denomina “**TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO**”*



= *Mecánica. Un sistema termodinámico puede estar en*

- * *Equilibrio estable: Si al modificar ligeramente sus condiciones vuelve a su estado original.*
- * *Equilibrio inestable: Si al modificar ligeramente sus condiciones desaparece el equilibrio.*
- * *Equilibrio metastable: Cuando es estable para pequeñas modificaciones, pero inestable para mayores cambios.*



**** Supongamos un sistema aislado formado por dos subsistemas separados por una pared. En qué condiciones se produce el equilibrio entre los dos subsistemas si la pared es:***

- ***Rígida, diatérmica e impermeable***
- ***Móvil, diatérmica e impermeable***
- ***Rígida, adiabática e impermeable***

**** ¿ Son estacionarios o no los siguientes procesos?***

- ***Precipitación de una sal en el seno de un disolvente***
- ***Flujo de calor a través de una barra en cuyos extremos se establece una diferencia de temperatura constante***



6. PROCESOS TERMODINÁMICOS

* **Proceso:** “Paso de un sistema de un estado inicial a otro final, ambos de equilibrio termodinámico, como consecuencia de participar en una interacción termodinámica”.

Proceso infinitesimal

Proceso finito

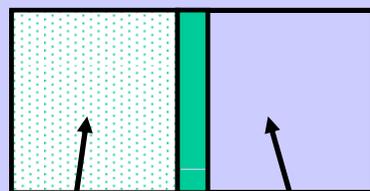
Proceso cíclico

Proceso espontáneo



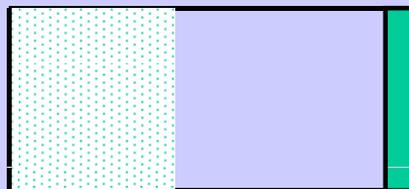
Tiempo de relajación

Ejemplo: Expansión de un gas contra el vacío



Gas

Vacío





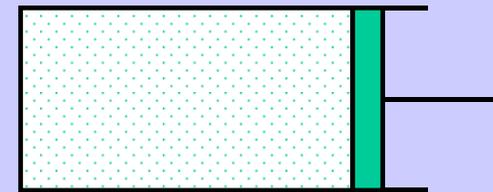
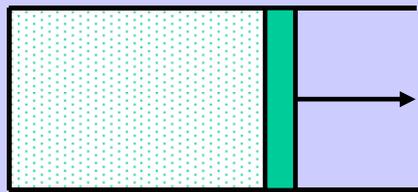
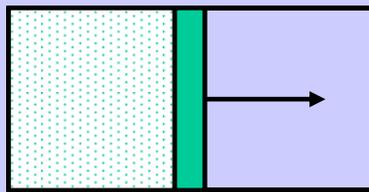
Clasificación de los procesos termodinámicos:

* Estado de equilibrio:

Cuasiestáticos (casi-estáticos)

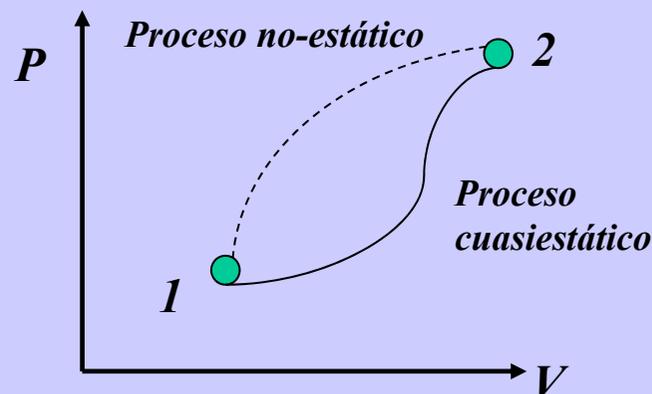
Sucesión de estados de equilibrio
Procesos irreales en sentido estricto
Aproximación: Modo lento

- Gas encerrado en un cilindro



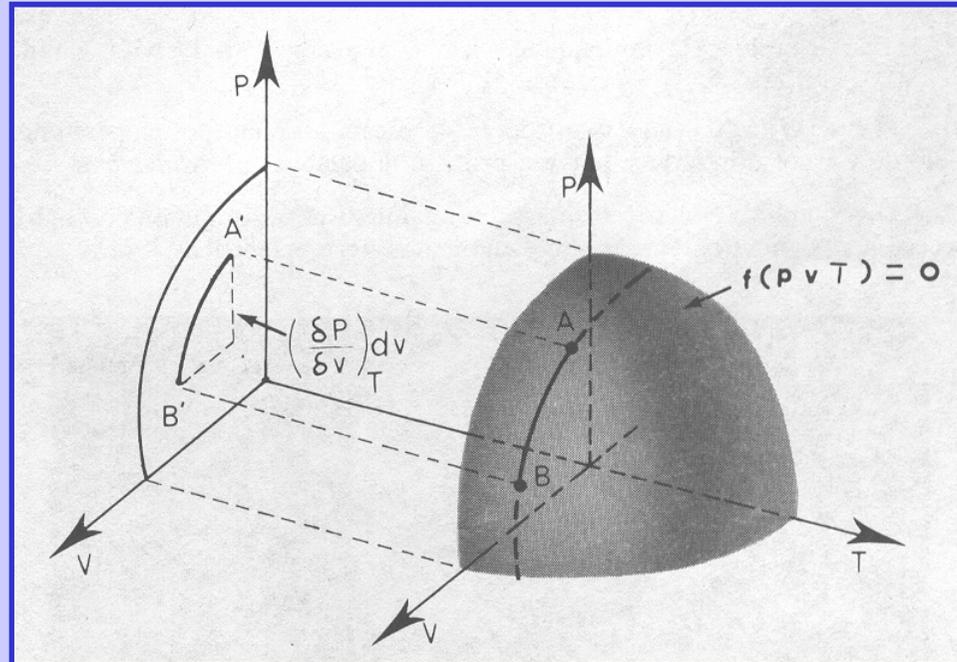
No-estáticos

Tiempo de experimentación del orden del tiempo de relajación en un proceso espontáneo





La función de estado $f(P,V,T)=0$ de una sustancia homogénea simple puede representarse por una superficie utilizando un sistema de ejes P,V,T :



** Si a lo largo del proceso permanece constante alguna de las variables (P,V,T) :*

$P=\text{constante}$



Isóbaro

$V=\text{constante}$



Isóstero

$T=\text{constante}$



Isotermo

$Q=0$



Adiabático



*** ¿En qué condiciones se aproximan a cuasi-estáticas las siguientes transformaciones?**

- ***Disolución de una sal***
- ***Expansión de un gas***
- ***Evaporación de un líquido en un recipiente cerrado***

*** Cítese algunos fenómenos que sean cuasiestáticos y otros no-estáticos**

- ***Expansión muy lenta de un gas***
- ***Expansión brusca de un gas***
- ***Extensión de una goma o de un resorte muy lentamente***
- ***Alargamiento rápido de una goma o muelle***
- ***Fusión lenta del hielo en presencia de agua a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$***
- ***Fusión del hielo y su posterior calentamiento en un recinto a temperatura superior a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$***
- ***Fenómenos naturales***