TEMA 12

SISTEMAS TERMODINÁMICOS ABIERTOS

1. INTRODUCCIÓN

2. MAGNITUDES MOLARES PARCIALES

3. POTENCIAL QUÍMICO Y SU SIGNIFICADO

4. RELACIONES FORMALES PARA ESTOS SISTEMAS

5. CONDICIONES DE EQUILIBRIO MATERIAL

REFERENCIAS

C. Fernández Pineda, S. Velasco Maíllo (Termodinámica) (2009):
Capítulo 10 (Sistemas hidrostáticos de masa y composición variable I)

J. Aguilar Peris (Curso de Termodinámica) (1989):
Capítulo 11: (Aplicaciones de la Termodinámica a sistemas abiertos)

F. Tejerina (Termodinámica: Tomo 1) (1976):
Capítulo 10: (Equilibrio Termodinámico)

1. INTRODUCCIÓN

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

- *Gas que se expansiona en un cilindro provisto de un émbolo*
- *Caldera de una máquina térmica*
- *Máquina térmica completa*
- *Cohete*
- *Vaso térmico cerrado lleno de agua caliente*
- *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"*

Sistemas abiertos:

→ ***Hasta aquí hemos considerado sistemas termodinámicos cerrados en los que únicamente se podía interaccionar con el exterior mediante trabajo o calor (Composición constante)***

→ ***Suponíamos que no era posible una interacción de tipo másico entre el sistema y los alrededores ⇒ La masa del sistema permanecía constante***

→ ***En un sistema abierto existe un flujo de materia que puede modificar su masa y su composición***

⇒ ***Ampliar la estructura formal introduciendo la interacción másica en la ecuación de Gibbs junto con los términos de la interacción térmica y mecánica y en las otras expresiones termodinámicas fundamentales***

→ ***Aparición de una nueva causa de variación de la energía interna originada por el intercambio de materia***

2. MAGNITUDES MOLARES PARCIALES

- Consideremos un sistema formado por varios componentes en una sola fase a p y T

J ↔ Propiedad extensiva:

$$J = J(T, p, n_1, n_2, \ldots n_c)$$

$$J(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2 \ldots, \lambda n_c) = \lambda\, J(T, p, n_1, n_2, \ldots, n_c)$$

↔ J es una función homogénea de grado 1 respecto a los números de moles de cada componente

Aplicación del teorema de Euler a la función J:

$$J = n_1 \left(\frac{\partial J}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_i \neq n_1} + n_2 \left(\frac{\partial J}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_i \neq n_2} + \ldots = \sum_{i=1}^{i=c} n_i \left(\frac{\partial J}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$$

Magnitud molar parcial

$$\bar{J}_i = \left(\frac{\partial J}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \Rightarrow J = \sum_i n_i \bar{J}_i$$

/número total de moles

$$J_m = \frac{J}{\sum_i n_i} = \sum_i x_i \bar{J}_i$$

x_i : Fracción molar del componente i

Sustancia pura: $$J_m = \frac{J}{n_i} = \bar{J}_i$$

$\bar{J}_i$ ***es una función homogénea de grado 0***

→ ***Energía interna molar parcial:*** $$\bar{u}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \Rightarrow U = \sum_i n_i \bar{u}_i$$

→ ***Volumen molar parcial:*** $$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \Rightarrow V = \sum_i n_i \bar{v}_i$$

* ***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 .***

**** El volumen molar de un sistema homogéneo binario a T y p constantes varía con la fracción molar del componente conocido como 1 de la forma:***

$$\boxed{v = a + bx_1}$$

donde a y b son constantes y x_1 es la fracción molar del componente 1.

Expresar los volúmenes molares parciales de los dos componentes.

3. POTENCIAL QUÍMICO Y SU SIGNIFICADO

- ***Representación energética:*** $U = U(S, a_i, n_j)$

n_j : Número de moles de las diferentes especies químicas presentes en el sistema

$$dU = \underbrace{\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{a_i, n_j}}}_{T} dS + \sum_i \underbrace{\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{S, n_j}}}_{A_i} da_i + \sum_j \underbrace{\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right)_{S, a_i, n_{k \neq j}}}}_{\mu_j} dn_j$$

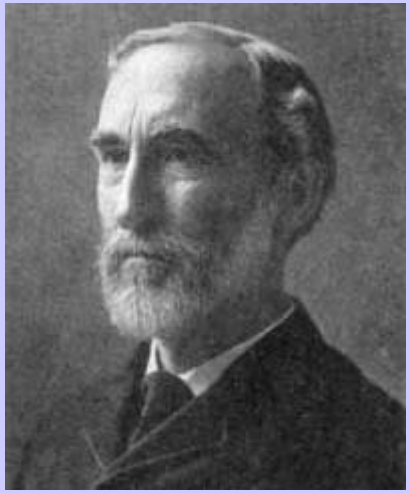
Potencial químico del componente j

- ***Ecuación de Gibbs para un sistema abierto (J.W. Gibbs 1875):***

$$\boxed{dU = TdS + \sum_i A_i da_i + \sum_j \mu_j dn_j}$$

→ ***μ_j : Variable intensiva ↔ Fuerza generalizada respecto de la interacción material***

→ ***n_j : Desplazamiento generalizado***



Josiah Willard Gibbs
1839-1903

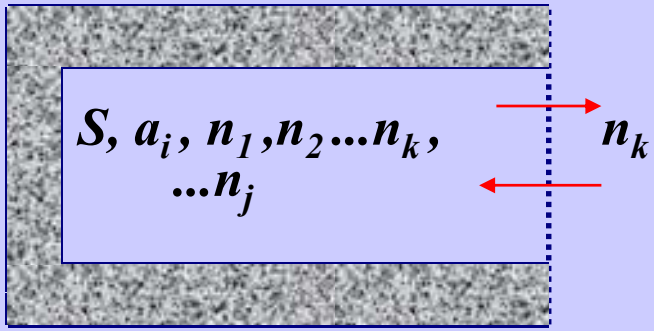
Significado físico:

Sistema termodinámico que evoluciona de modo adiabático y los parámetros externos independientes (a_i) permanecen constantes

$$dU = \sum_j \mu_j dn_j$$

Si existe una permeabilidad selectiva de la pared del sistema dejando pasar solamente el componente k ⇒

$$dU = \mu_k dn_k$$



La única causa de variación de la energía interna del sistema es porque se altera el número de moles del componente k

↔ ***El potencial químico del componente genérico (k) representa la cantidad de energía puesta en juego cuando de modo adiabático, cuasi-estático y permaneciendo constantes los desplazamientos generalizados independientes del sistema, el número de moles de ese componente varía en una unidad***

**** Demuéstrese que en un sistema monofásico y multicomponente se verifica la siguiente relación:***

$$\boxed{\alpha dT - \kappa_T dp + \sum_i \bar{v}_i dc_i = 0}$$

donde α es el coeficiente de dilatación cúbica, κ_T es el coeficiente de compresibilidad isotérmica y c_i y v_i la concentración molar y el volumen molar parcial, respectivamente, del componente, i.

4. RELACIONES FORMALES PARA ESTOS SISTEMAS

**** Teorema de Euler de las funciones homogéneas:***

$$\boxed{U = TS + \sum_i A_i a_i + \sum_j \mu_j n_j}$$

Ecuación de Euler para sistemas abiertos

⇒ Relación entre las variables intensivas:

$$\boxed{SdT + \sum_i a_i dA_i + \sum_j n_j d\mu_j = 0}$$

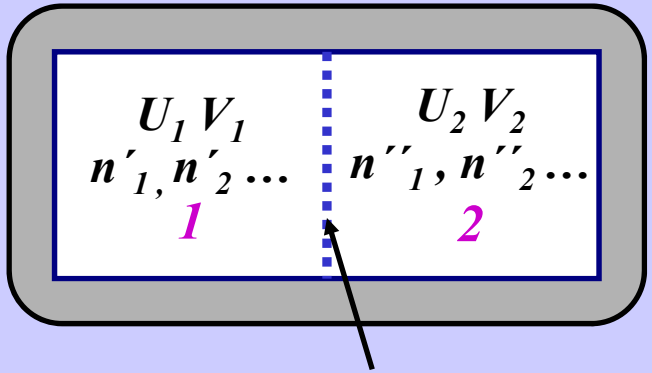
Ecuación de Gibbs-Duhem para sistemas abiertos

**** Se trata de obtener la expresión del potencial químico de un gas cuya ecuación de estado es:***

$$\boxed{pV = n(RT - ap)}$$

donde a es una constante.

5. CONDICIONES DE EQUILIBRIO MATERIAL



→ ***Sistema aislado multicomponente:***

Representación entrópica

$$S = S(U, V, n_i, \ldots)$$

Pared diatérmana, móvil y permeable al componente 1

Subsistema 1: (U_1, V_1, n'_1, n'_2, n'_3, …)

Subsistema 2: (U_2, V_2, n''_1, n''_2, n''_3, …)

→ ***Variación de U, V y n_1 de ambos subsistemas.***

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 - \frac{\mu'_1}{T_1} dn'_1$$

$$dS_2 = \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{p_2}{T_2} dV_2 - \frac{\mu''_1}{T_2} dn''_1$$

$$U = U_1 + U_2 = Cte \Rightarrow dU_1 + dU_2 = 0$$

$$V = V_1 + V_2 = Cte \Rightarrow dV_1 + dV_2 = 0$$

$$n'_1 + n''_1 = Cte \Rightarrow dn'_1 + dn''_1 = 0$$

$$dS = dS_1 + dS_2 \geq 0$$

$$dS = \boxed{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1} + \boxed{\left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) dV_1} - \boxed{\left(\frac{\mu_1'}{T_1} - \frac{\mu_1''}{T_2}\right) dn_1'}$$

Interacción térmica ***Interacción mecánica*** ***Interacción másica***

→ ***En equilibrio la entropía ha de ser máxima*** $\Rightarrow dS=0$

Con variaciones arbitrarias de dU_1 , dV_1 ***y*** dn'_1 ***(independientes)*** $\Rightarrow$

**** Equilibrio térmico:*** $T_1 = T_2 = T$

**** Equilibrio mecánico:*** $p_1 = p_2 = p$

**** Equilibrio másico o material:*** $\mu_1' = \mu_1'' = \mu$ → ***El potencial químico es idéntico en los dos subsistemas***

La interacción material está originada por la existencia de un gradiente de potencial químico y finaliza cuando se igualan los potenciales químicos

¿ El gradiente de potencial químico es realmente la fuerza generalizada que provoca el transporte de materia ?

→ ***Consideramos que el sistema ha alcanzado el equilibrio térmico y mecánico***

$$\boxed{dS = -\left(\frac{\mu_1'}{T} - \frac{\mu_1''}{T}\right) dn_1' = \frac{\mu_1'' - \mu_1'}{T} dn_1'}$$

Variación de la entropía del sistema debido a la interacción material

$$\boxed{dS > 0}$$

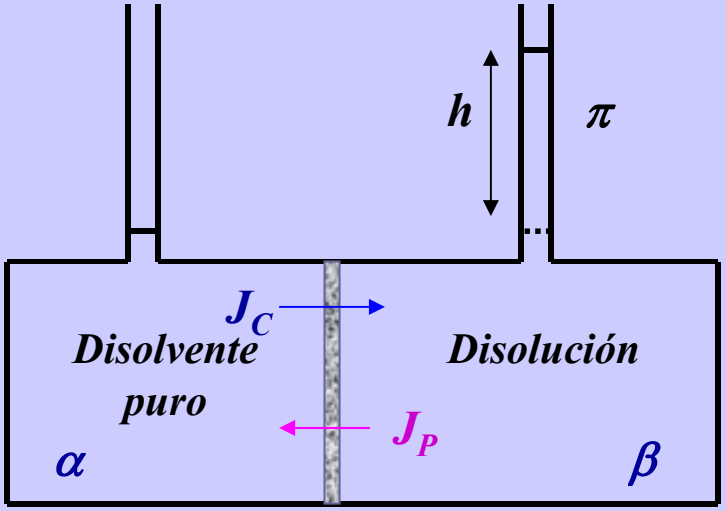
$\boxed{\text{Si} \quad \mu_1' < \mu_1'' \Rightarrow dn_1' > 0}$ ⇒ ***El componente 1 fluye hacia el subsistema 1 de menor potencial químico***

$\boxed{\text{Si} \quad \mu_1' > \mu_1'' \Rightarrow dn_1' < 0}$ ⇒ ***El componente 1 fluye hacia el subsistema 2 de menor potencial químico***

⇒ ***El flujo de materia de un componente siempre va dirigido hacia el sistema en el que posee menor potencial químico***

→ ***Es evidente que la fuerza generalizada que provoca el transporte de materia es el gradiente de potencial químico***

* Ósmosis y ósmosis inversa:



$\alpha \leftrightarrow$ Disolvente puro

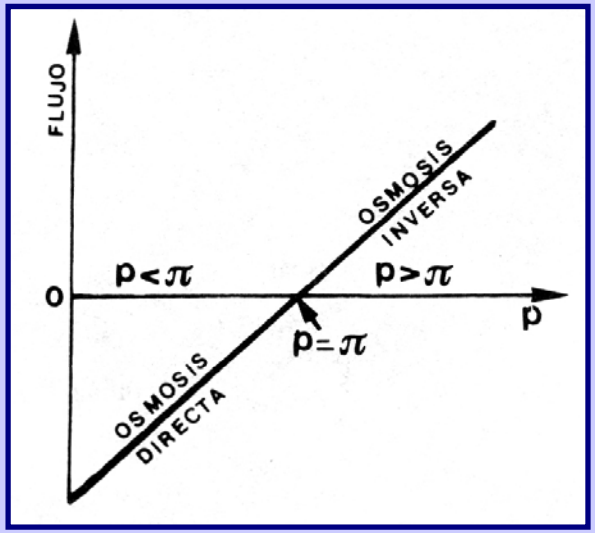
$\beta \leftrightarrow$ Disolución

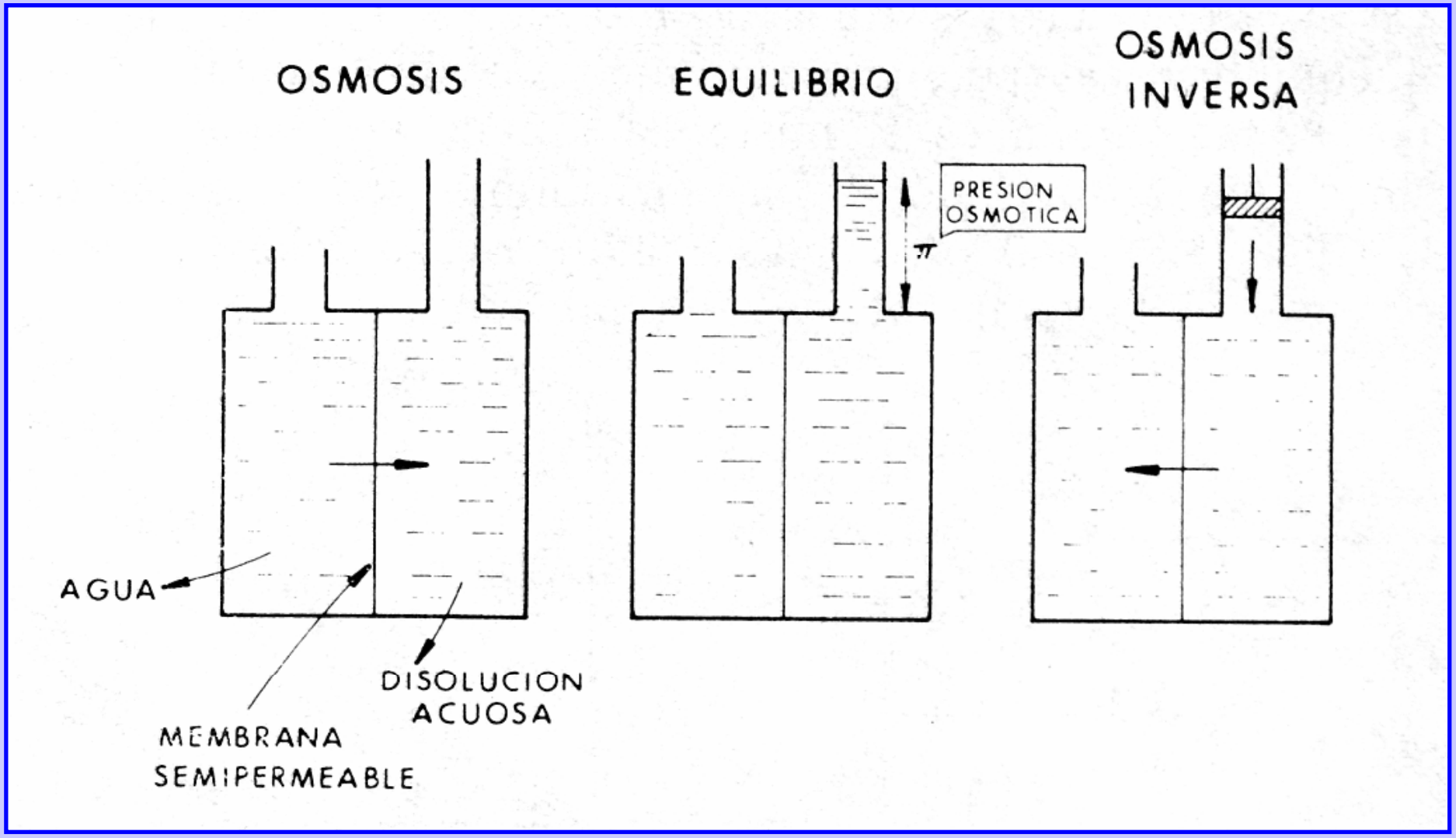
$$\pi = f(x_2)$$

$$\pi = P_\beta - P_\alpha$$

$$\mu_1^\alpha(T, P_\alpha) = \mu_1^\beta(T, P_\beta)$$

Equilibrio difusivo




OSMOSIS
EQUILIBRIO
OSMOSIS INVERSA
PRESION OSMOTICA
π
AGUA
DISOLUCION ACUOSA
MEMBRANA SEMIPERMEABLE