

# **“FÍSICA APLICADA Y FISICOQUÍMICA I”**

## **Tema 1**

### **Conceptos básicos de la Termodinámica**

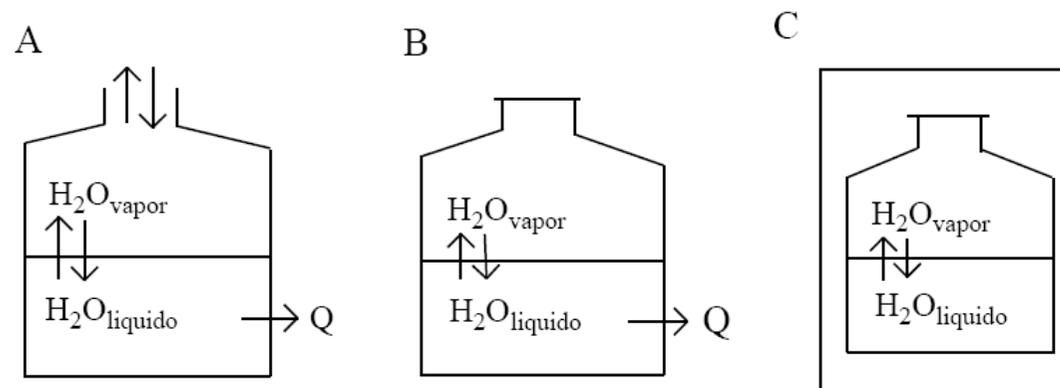
- 1.1 Objetivos y alcance de la Termodinámica
- 1.2 Conceptos básicos: sistema termodinámico, propiedades termodinámicas, ecuación de estado, equilibrio termodinámico, proceso termodinámico
- 1.3 Trabajo
- 1.4 Calor
- 1.5 Principio Cero de la Termodinámica

“La Termodinámica estudia intercambios de energía entre un sistema y sus alrededores y cómo afectan a las propiedades macroscópicas del propio sistema”.

Objetivos de la asignatura:

- exposición de los **principios fundamentales**
- aplicación al **estudio de la energética de las reacciones químicas** y su relación con la **espontaneidad** y el **equilibrio químico**
- estudio de las distintas **propiedades de las disoluciones** y el **equilibrio entre distintas fases de un sistema**

- ✓ **Sistema termodinámico:** porción de materia objeto de nuestro estudio
- ✓ **Entorno (alrededores o ambiente):** parte del universo que puede interaccionar con el sistema (intercambiar materia y/o energía)
- ✓ El sistema se separa del entorno por unas **paredes**, reales o ficticias, que pueden ser:
  - **permeables o impermeables:** si permiten o no el paso de materia
  - **adiabáticas:** si no permiten el paso de calor
  - **diatérmicas:** si son conductoras del calor
  - **móviles o inmóviles (rígidas):** si pueden o no desplazarse
- ✓ **Un sistema termodinámico puede ser:**
  - **abierto:** si puede intercambiar materia y energía con los alrededores (A)
  - **cerrado:** si puede intercambiar energía pero no materia con los alrededores (B)
  - **aislado:** si no puede intercambiar ni materia ni energía con los alrededores (C)



✓ **Propiedades termodinámicas:** composición, volumen, presión, temperatura, ...

Pueden ser:

- **intensivas:** no dependen de la cantidad de materia presente en el sistema
- **extensivas:** dependen de la cantidad de materia presente en el sistema, aumentando con ella

✓ **Ecuación de estado:** relación matemática entre propiedades termodinámicas de un determinado sistema.

✓ **Equilibrio termodinámico.** Un sistema está en equilibrio termodinámico cuando sus propiedades no cambian con el tiempo. Requiere:

- **equilibrio mecánico**
- **equilibrio material**
- **equilibrio térmico**

✓ **Proceso termodinámico:** tiene lugar cuando un sistema no está en equilibrio y sus propiedades cambian con el tiempo.

Proceso reversible (cuasiestático): en el que el sistema se encuentra siempre infinitesimalmente próximo al equilibrio. Sólo un proceso de este tipo se puede describir mediante variables termodinámicas.

Algunos procesos termodinámicos reciben nombres especiales:

- **isotérmicos:**  $T$  constante
- **isobáricos:**  $P$  constante
- **isócoros:**  $V$  constante
- **adiabáticos:** sin intercambio de calor con los alrededores

Existen dos formas de intercambio de energía entre un sistema y sus alrededores: **intercambio de calor** y **realización de un trabajo**.

“Se realiza un trabajo cuando una fuerza produce un desplazamiento en el sistema”.

Trabajo de expansión (de volumen o  $P$ - $V$ ; asociado a un cambio de volumen)

Supongamos un gas encerrado en un cilindro pistón:

• Supongamos  $P_{\text{ext}} = P_{\text{gas}} \Rightarrow F_{\text{ext}} = F_{\text{int}}$  (equilibrio mecánico)

• Si  $P_{\text{ext}} > P_{\text{gas}}$ : el pistón se moverá  $dx$  hacia la derecha  
 $\Rightarrow \downarrow V, \uparrow P$ , hasta que  $P_{\text{ext}} = P_{\text{gas}}$

• Trabajo realizado por los alrededores sobre el sistema:  $\delta w = \mathbf{F}_x dx$

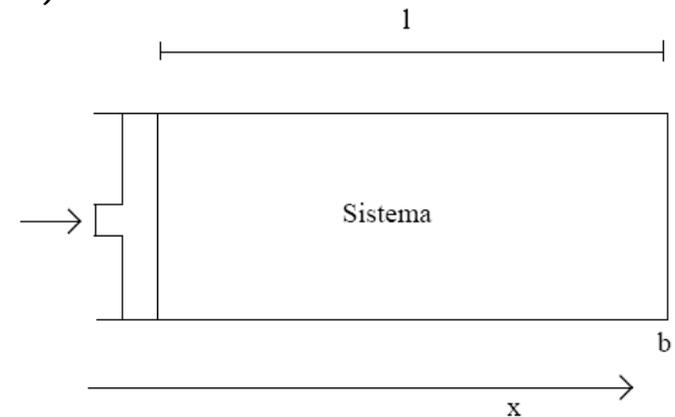
• Sea  $F$  la fuerza ejercida por el sistema sobre el pistón.

3ª ley de Newton:  $F = F_x = PS$ ;  $P = F/S$ ,

$\delta w = Fdx = \mathbf{PSdx}$

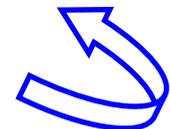
• El sistema tiene de sección  $S$  y de longitud:  $b - x$

• El volumen del gas es  $V = S \cdot l = Sb - Sx$ , por lo que  $dV = -S dx$ , y por tanto,



(sistema cerrado y proceso reversible)

$$\delta w_{\text{rev}} = -PdV$$

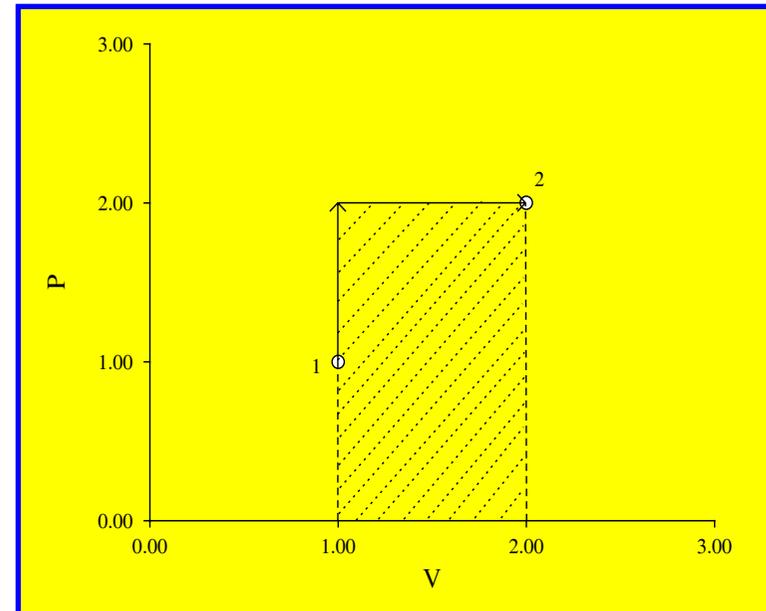
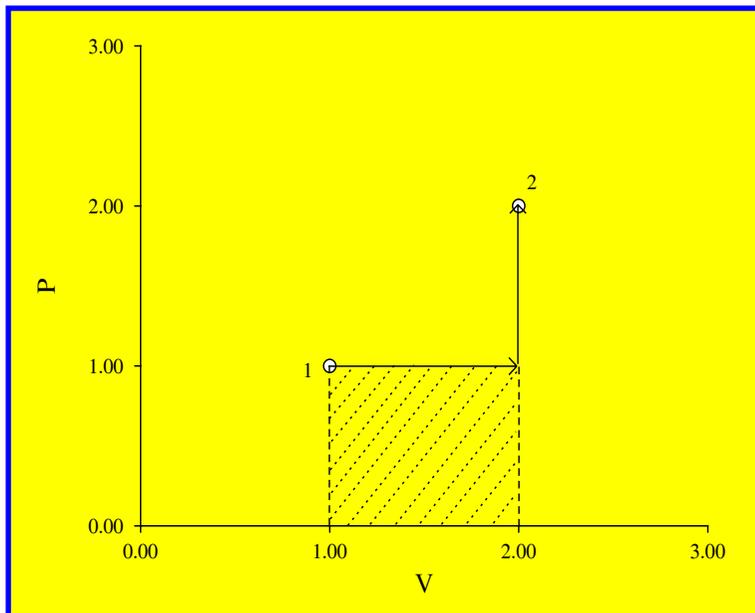


## 1.3 Trabajo

## Tema 1. Conceptos básicos de la Termodinámica

- Para un **proceso reversible finito**: 
$$W = - \int_1^2 P dV$$
 (sistema cerrado y proceso reversible)

Esquema de dos procesos diferentes entre los mismos estados inicial y final:



“el trabajo es diferente”

“el trabajo no es una función de estado” (W)

Casos de procesos reversibles en los que el cálculo del trabajo resulta sencillo:

$$W = - \int_1^2 P dV$$

**a) Proceso isócoro:** Si  $V$  es cte,  $dV = 0$ :

$$\delta w = 0; \quad W = 0$$

**b) Proceso isobárico:** Si  $P$  es cte:

$$W = -P(V_2 - V_1) = -P\Delta V$$

**c) Expansión reversible e isotérmica de un gas ideal:**

$$\delta w = -PdV = -nRT \frac{dV}{V} \quad W = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

CONVENIO:

$W > 0$  si se realiza sobre el sistema

$W < 0$  si lo realiza el sistema

“el calor es la energía transferida entre un sistema y su entorno como consecuencia de una diferencia de temperaturas entre ambos”

“Cuando dos cuerpos con  $T$  diferentes se ponen en contacto, se observa un flujo de calor del más caliente al más frío, hasta alcanzar el equilibrio térmico”

• **Si no hay cambios de fase, ni reacciones químicas** y el conjunto de los dos cuerpos está **aislado** del entorno, experimentalmente se comprueba que:

$$m_2 c_2 (T_2 - T_f) = m_1 c_1 (T_f - T_1) = Q \quad \text{Ec. 1}$$

donde:

- $m_1$ ,  $m_2$ ,  $T_1$  y  $T_2$  son las masas y temperaturas iniciales, con  $T_2 > T_1$
- $Q$  es el calor que pasa del cuerpo 2 al 1
- $T_f$  es la temperatura final
- $c_1$  y  $c_2$  son las **capacidades caloríficas específicas** o **calores específicos** (calor necesario para elevar un grado la temperatura de la unidad de masa de la sustancia de que se trate)

- Unidad de calor utilizada en el S. XIX y principio del S. XX: caloría

*"Caloría: cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 gramo de agua de 14,5 a 15,5 °C a una presión de 1 atm"*

- Por definición:  $c_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$  a 15 °C y 1 atm
- Con  $c_{\text{H}_2\text{O}}$  se puede calcular la capacidad calorífica específica de cualquier otra sustancia:

$$m_2 c_2 (T_2 - T_f) = m_1 c_1 (T_f - T_1)$$

- Cuando se conocen los calores específicos, se puede calcular el Q transferido en cualquier proceso:

$$m_2 c_2 (T_2 - T_f) = m_1 c_1 (T_f - T_1) = Q$$

En realidad, la Ec. 1 no es exactamente cierta pues los calores específicos no son constantes sino función de  $T$  y  $P$ . El calor debe expresarse así:

- Para un proceso infinitesimal:  $\delta q = mc_e dT$  Ec. 2

- Para un proceso finito:  $Q = \int_{T_1}^{T_2} mc_e dT$  Ec. 3

(la ec. 3 se reduce a la ec. 1 si  $c_e$  se puede considerar constante entre  $T_1$  y  $T_2$ )

- **Capacidad calorífica**,  $C = mc_e$  ( $C$  es una propiedad extensiva y  $c_e$  intensivo)
- **Calor molar**, capacidad calorífica por mol de sustancia:  $C_p$  o  $C_v$ , según el calor sea transferido a presión o volumen constante

$$c_v = \frac{1}{n} \frac{\delta q_v}{dT} \qquad c_p = \frac{1}{n} \frac{\delta q_p}{dT}$$

CONVENIO:

$Q > 0$  si fluye de los alrededores al sistema (el sistema gana energía)

$Q < 0$  si fluye del sistema a los alrededores (el sistema pierde energía)

UNIDADES:

Julio (S.I.) pues el calor es una forma de transferencia de energía

1 cal  $\equiv$  4,184 J

## 1.5 Principio Cero de la Termodinámica *Tema 1. Conceptos básicos de la Termodinámica*

---

La Termodinámica se desarrolla a partir de unos principios basados en hechos experimentales.

**Principio Cero:** “dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero, están en equilibrio térmico entre sí”

Existe equilibrio térmico entre dos sistemas cuando sus propiedades no cambian al estar separados por una pared diatérmica.