

Tema 1

TERMODINÁMICA

1.1. Conceptos de cálculo diferencial	13
1.2. Conceptos de termodinámica	16
1.3. Primer principio de la termodinámica	18
1.4. Segundo principio de la termodinámica	19
1.5. Tercer principio de la termodinámica	20
1.6. Magnitudes de energía	20
1.6.1. Magnitudes que no son función de estado	20
1.6.1.1. Trabajo	20
1.6.1.2. Calor	21
1.6.2. Magnitudes que son función de estado	27
1.6.3. Entalpías de formación	28
1.7. Ecuaciones de Gibbs	30
1.8. Relaciones de Maxwell	31
1.9. Criterios de espontaneidad	34
1.10. Potenciales químicos	36
1.10.1. Sistemas multicomponentes de una fase	36
1.10.2. Sistemas multifásicos	36
1.10.3. Expresiones explícitas del potencial químico	37
1.10.3.1. Sólidos y líquidos puros	37
1.10.3.2. Gas ideal puro	38
1.10.3.3. Mezcla de gases ideales	38
1.10.3.4. Disoluciones	39
1.10.3.5. Gases reales	40
1.10.4. Reacción química	40
1.11. Equilibrio material	42

1.1. Conceptos de cálculo diferencial

Sea una expresión diferencial de la forma:

$$g(x, y)dx + h(x, y)dy \tag{1.1}$$

Decimos que esta es una *diferencial exacta* si existe una función $F(x, y)$ tal que:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y = g(x, y)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x = h(x, y)$$

La notación

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y$$

Indica que calculamos la derivada parcial de F respecto a x manteniendo constante la variable y .

Si no existe tal función se dice que (1.1) es una diferencial no exacta.

La diferencial de $F(x, y)$ es:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy \quad (1.2)$$

Y por tanto:

$$dF = g(x, y)dx + h(x, y)dy$$

En (1.2) se cumple la igualdad de las derivadas cruzadas:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)$$

Por lo que una diferencial exacta cumple la relación:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$$

Para una diferencial exacta tenemos:

$$\int_A^B dF = F(B) - F(A)$$

Esto significa que la integral de una diferencial exacta depende de los puntos inicial y final, pero no del camino recorrido para ir de uno al otro, tal como se ilustra en la Figura 1.1. Si $A = B$ entonces:

$$\oint dF = 0$$

Es decir, la integral de una diferencial exacta a lo largo de un camino cerrado es nula, como se muestra en la Figura 1.1.

Si x, y y z son tres variables relacionadas por una cierta función $f(x, y, z) = 0$ entonces se cumplen las igualdades:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1 \quad (1.3)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (1.4)$$

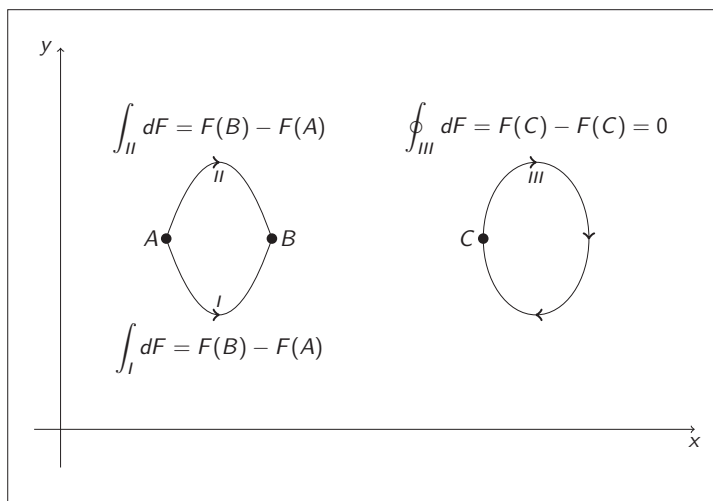


Figura 1.1: Integral de una diferencial exacta.

Sistema	Transferencia de	
	energía	materia
Aislado	No	No
Cerrado	Sí	No
Abierto	Sí	Sí

Tabla 1.1: Tipos de sistemas.

Proceso	Se caracteriza por efectuarse...
Isobaro	a presión constante
Isotermo	a temperatura constante
Isocoro	a volumen constante
Adiabático	sin transferencia de calor

Tabla 1.2: Distintos tipos de procesos.

1.2. Conceptos de termodinámica

La porción del universo estudiada recibe el nombre de *sistema*. El resto del universo recibe el nombre de *entorno*. El sistema está separado del entorno por la *frontera*. El sistema recibe distinto adjetivo dependiendo de si la frontera deja pasar o no energía y/o materia, de acuerdo con la Tabla 1.1.

La descripción macroscópica del estado de un sistema se realiza mediante la determinación de un cierto número de magnitudes físicas que se llaman *variables de estado* (o funciones de estado).

Una variable de estado puede ser:

Extensiva: es proporcional a la cantidad de materia del sistema. Son magnitudes extensivas, por ejemplo, el volumen o la masa.

Intensiva: es independiente de la cantidad de materia del sistema. Son magnitudes intensivas, por ejemplo, la presión o la temperatura.

Una magnitud extensiva se puede hacer intensiva dividiéndola entre la cantidad de materia del sistema:

Magnitud molar: se define como el cociente entre la magnitud extensiva X y el número de moles del sistema n :

$$\bar{X} = \frac{X}{n}$$

Magnitud específica: se define como el cociente entre la magnitud extensiva X y la masa del sistema m :

$$x = \frac{X}{m}$$

Un sistema sufre un *proceso* cuando pasa de un determinado estado a otro estado distinto. Algunos procesos tienen un nombre particular, de acuerdo con la Tabla 1.2.

La variación infinitesimal de una función de estado X , denominada dX , es una diferencial exacta y se escribe en función de las variables de estado z_i como:

$$dX = \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial z_i} \right) dz_i$$

La variación de una función de estado X se puede expresar como la suma de un término de transferencia con el entorno (subíndice e) y otro término de creación interna (subíndice i):

$$dX = \delta_e X + \delta_i X$$

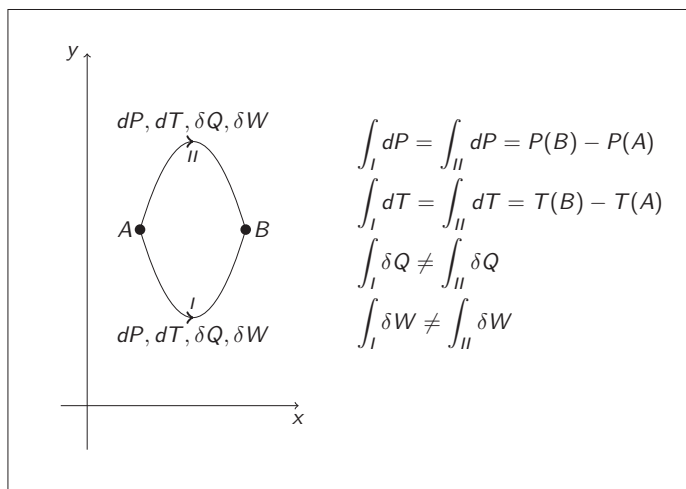


Figura 1.2: Magnitudes que son funciones de estado (P , T) y magnitudes que no lo son (Q , W).

Utilizamos el símbolo δ en vez del símbolo d porque $\delta_e X$ y $\delta_i X$ no son, en principio, diferenciales exactas. Para una variación macroscópica (no diferencial) lo expresamos como:

$$\Delta X = \Delta_e X + \Delta_i X$$

EXISTEN MAGNITUDES TERMODINÁMICAS QUE NO SON FUNCIONES DE ESTADO y por tanto su variación depende del camino seguido en el proceso. Estas son el calor Q y el trabajo W , que se corresponden con transferencias de energía. Sus variaciones infinitesimales no son diferenciales exactas y se simbolizan por δ en vez de d . Esto se ilustra en la Figura 1.2.

Un sistema está en **equilibrio termodinámico** cuando no experimenta ninguna evolución, las acciones exteriores no varían y no existe ninguna transferencia de materia o energía con el entorno. El equilibrio termodinámico requiere:

- Equilibrio térmico: la temperatura es uniforme en todo el sistema
- Equilibrio mecánico: la presión es uniforme en todo el sistema
- Equilibrio químico: la composición química es uniforme en todas las fases del sistema
- Equilibrio eléctrico: el potencial eléctrico es uniforme en todo el sistema

Una transformación es un **proceso reversible** si es una transformación teórica constituida por una sucesión continua de estados de equilibrio. Se trata de un proceso teórico en el que el sistema está siempre infinitamente cercano al equilibrio.

En muchas ocasiones es necesario establecer unas condiciones termodinámicas de referencia. Estas son convencionales y se llaman **condiciones estándar**. Hacen referencia a la presión, la concentración y el estado de agregación, pero no se incluye la temperatura. Por tanto, una sustancia que se encuentra en condiciones estándar tendrá un determinado estado de agregación, una determinada concentración (si está en disolución) y una determinada presión, pero su temperatura no está especificada y puede ser cualquiera. Las condiciones estándar son las siguientes:

- $P = P^\circ = 1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$
- Estado de agregación de sustancias puras: el más estable a 1bar y la temperatura considerada.
- Concentración de las disoluciones: $m = m^\circ = 1\text{m}$ ($1\text{molal} = 1\text{mol soluto/kg de disolvente}$).

Las propiedades termodinámicas de las sustancias, tales como la capacidad calorífica, entropía, entalpías de formación u otras se recogen en **tablas termodinámicas**. Los valores que se proporcionan son, normalmente, los correspondientes a condiciones estándar y 25°C. Estos valores son distintos para los distintos estados de agregación de una misma sustancia, por lo que en las tablas se especifica el estado de agregación de la sustancia y se recogen los valores para los distintos estados de agregación. En el apéndice de la página 213 se proporcionan tablas termodinámicas.

1.3. Primer principio de la termodinámica

Para todo sistema existe una forma de energía propia del sistema que se denomina **energía interna** U y que es una función de estado.

El sistema cerrado puede intercambiar energía con el entorno de dos formas:

- El **calor** Q es la transferencia de energía debida a una diferencia de temperatura. El calor es positivo ($Q > 0$) cuando la energía entra en el sistema ($T_{\text{sistema}} < T_{\text{entorno}}$) y negativo ($Q < 0$) cuando la energía sale del sistema ($T_{\text{sistema}} > T_{\text{entorno}}$).
- El **trabajo** W es la transferencia de energía debida a la acción de una fuerza. El trabajo es positivo ($W > 0$) cuando es el entorno quien realiza trabajo sobre el sistema, y es negativo ($W < 0$) cuando es el sistema quien realiza trabajo sobre el entorno.

Según este criterio de signos, Q y W son positivos cuando aportan energía al sistema y negativos cuando sustraen energía del sistema.

El enunciado del **primer principio** de la termodinámica establece que *la variación de energía interna de un sistema cerrado que sufre un proceso es igual a la suma del calor y el trabajo transferidos en dicho proceso*.

Esto lo podemos expresar tanto en forma macroscópica como en forma diferencial respectivamente como:

$$\Delta U = Q + W$$

$$dU = \delta Q + \delta W \tag{1.5}$$

Observa en esta última expresión como una diferencial exacta puede ser la suma de otras dos diferenciales que no son exactas. Podemos expresar la variación de energía interna como:

$$\Delta U = \Delta_e U + \Delta_i U$$

Es un hecho que no existe creación de energía interna, es decir

$$\Delta_i U = 0$$

Lo que implica que en un **sistema aislado** ($\Delta_e U = 0$) la variación de energía interna es nula:

$$\Delta U = \Delta_e U + \Delta_i U = 0 + 0 = 0$$

Es decir, LA ENERGÍA INTERNA DE UN SISTEMA AISLADO SE CONSERVA.

1.4. Segundo principio de la termodinámica

Para todo sistema existe una función de estado extensiva llamada entropía S . Sus unidades son J/K . La entropía es una medida del desorden del sistema. Expresamos la variación de S en función de los términos de transferencia y de creación interna:

$$dS = \delta_e S + \delta_i S \quad (1.6)$$

$$\Delta S = \Delta_e S + \Delta_i S$$

Para un sistema cerrado, la variación de entropía de transferencia es:

$$\delta_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.7)$$

El **segundo principio** de la termodinámica establece que *la entropía creada en el seno del sistema nunca es negativa*:

$$\begin{aligned} \Delta_i S &\geq 0 \\ \delta_i S &\geq 0 \end{aligned} \quad (1.8)$$

La igualdad es aplicable para procesos reversibles y la desigualdad para procesos irreversibles. La expresión (1.8) indica que se crea entropía interna en procesos irreversibles y no se crea en procesos reversibles.

Para un sistema aislado es $\delta Q = 0$ y $\delta_e S = 0$, lo que implica que:

$$\begin{aligned} \Delta S &\geq 0 \\ \delta S &\geq 0 \end{aligned} \quad (1.9)$$

Esto nos permite enunciar el segundo principio como: LA ENTROPÍA DE UN SISTEMA AISLADO AUMENTA EN PROCESOS IRREVERSIBLES Y PERMANECE CONSTANTE EN PROCESOS REVERSIBLES

La entropía está relacionada con el desorden del sistema, por lo que el desorden de un sistema aislado aumenta en procesos irreversibles y permanece constante en procesos reversibles.

Combinando (1.6), (1.7) y (1.8) podemos poner para un sistema cerrado:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (1.10)$$

Que recibe el nombre de desigualdad de Clausius.

1.5. Tercer principio de la termodinámica

El enunciado del tercer principio de la termodinámica dice que LA ENTROPÍA DE UNA SUSTANCIA CRISTALINA PURA ES CERO A LA TEMPERTURA DEL CERO ABSOLUTO.

Esto nos permite calcular entropías absolutas en condiciones estándar de las sustancias basándonos en el proceso:

$$A(c, \text{puro}, 0K) \rightarrow A(\text{cond. estándar}) \quad (1.11)$$

La variación de entropía de este proceso es:

$$\Delta S = S_A^\circ - S_A(c, \text{puro}, 0K) = S_A^\circ - 0 = S_A^\circ$$

Por lo que la entropía absoluta en condiciones estándar de la sustancia A es:

$$S_A^\circ = \Delta S$$

Siendo ΔS la variación de entropía del proceso (1.11).

1.6. Magnitudes de energía

Presentamos en este apartado varias magnitudes termodinámicas importantes que son todas ellas formas de energía. Se trata de magnitudes extensivas y sus unidades son J . Se pueden definir las correspondientes magnitudes intensivas molares (J/mol) dividiendo entre el número de moles o magnitudes intensivas específicas (J/kg) dividiendo entre la masa.

1.6.1. Magnitudes que no son función de estado

Las magnitudes energéticas que no son función de estado son el calor y el trabajo. Se trata en ambos casos de formas de transferir energía entre el sistema y el entorno y su valor depende del camino seguido en el proceso.

1.6.1.1. Trabajo

El trabajo es la energía transferida debido a la acción de una fuerza. Si un cuerpo se desplaza a lo largo de una trayectoria desde el punto A hasta el punto B y lo hace bajo la acción de una fuerza \vec{F} , el trabajo realizado por esta fuerza viene dado por la integral de línea:

$$W = \int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{\ell}$$

O en forma diferencial:

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{\ell}$$

Cualquier fuerza que actúe en un sistema termodinámico se debe considerar para calcular el trabajo del primer principio de la termodinámica (1.5). Sin embargo, existe una forma de trabajo de especial importancia en termodinámica que es la que vamos a considerar nosotros. Se trata del trabajo realizado por los gases al cambiar su volumen