

Termodinámica



¿Que es la termodinámica?

Al principio se definió como la
ciencia que estudiaba el
movimiento del calor.

Termodinámica



Ciencia que estudia los cambios
de la energía.

Balance de energía
(primera ley)

Hacia donde van los procesos
(segunda ley)

Tipos de Termodinámica



⌘ Termodinámica Clásica

⌘ Termodinámica Estadística

⌘ Termodinámica Irreversible

Termodinámica Clásica



Sistemas Macroscópicos

Estados de Equilibrio

Leyes Basadas en Observación

Termodinámica Clásica



Los fundamentos de la termodinámica se encuentran en tres hechos tomados de la experiencia diaria:

1- Los cuerpos están en equilibrio entre sí solamente cuando tienen el mismo grado de "calentamiento".

2- La imposibilidad del movimiento perpetuo.

3- La imposibilidad de invertir totalmente cualquier proceso natural.

Termodinámica Estadística



Sistemas Microscópicos

A partir de modelos Microscópicos se obtienen las propiedades

Propiedades Macroscópicas: son un promedio de las características de cada una de las partículas que componen al sistema

Mecánica Estadística: Einstein, Bose, Fermi, Dirac

Albert
1879-1955

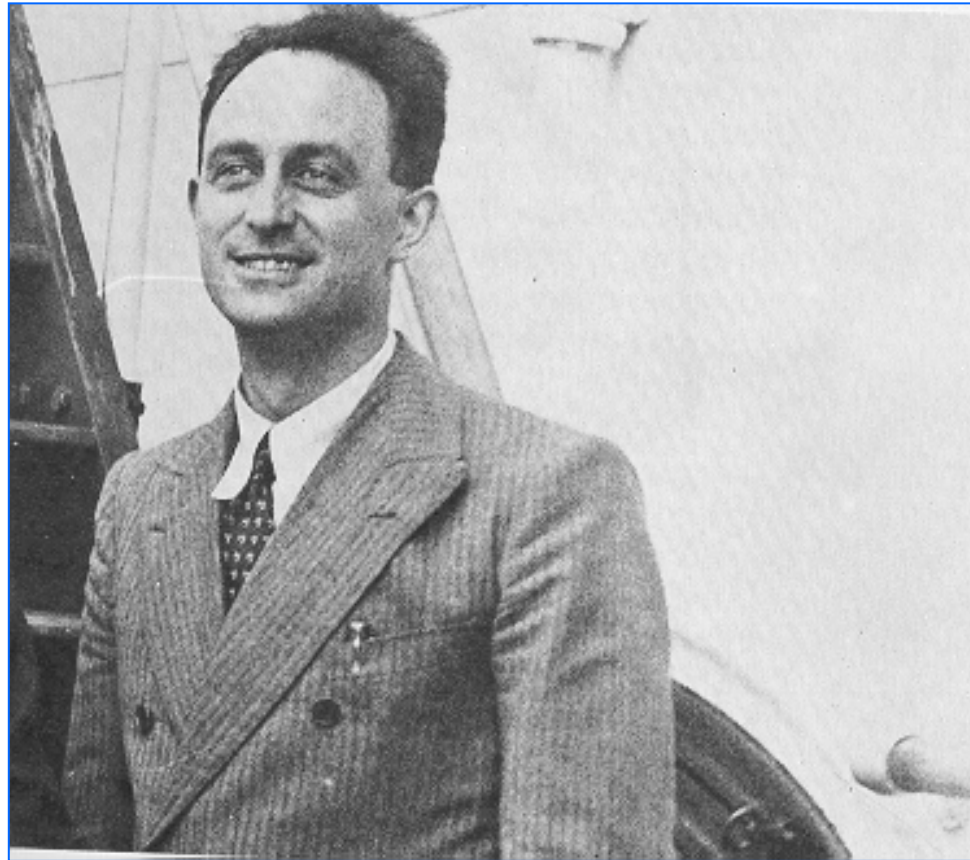


Niels
1885-1962

Bruselas
1933

Enrico
Fermi

1901-1954



Termodinámica Irreversible



Sistemas fuera del Equilibrio

Prigogine

Conocimientos Antiguos



Los griegos:

Empedocles siglo V AC: El mundo formado por el aire, la tierra, el agua y el fuego.

Demócrito siglo III AC: Materia formada por partículas indivisibles:
ATOMOS

Estudio de los Gases



Boyle (1662)

$$PV = k$$

Charles(1787)/Gay-Lussac(1802)

$$V = KT$$

Estudio de los Gases



$$P_1 V_1 / P_2 V_2 = T_1 / T_2$$

Cantidad de moles constante

$$PV/T = R$$

Ley de los Gases Ideales

Estudio de los Gases



En 1801, Dalton formula la ley de las presiones parciales.

Entre 1803 y 1808, Dalton extendió el concepto de combinación química (Lavoisier), por el de la Teoría Atómica.

En 1811, Avogadro propone el concepto de mol

1766-1844

Daltonismo



Termómetro

Siglo XVII: Galileo
inventa el termómetro.

Medidas de "caliente" ó
"frío".

En 1631, Jean Rey
construye el primer
termómetro con líquido.



Teorías sobre el Calor



Galileo propone que el calor proviene de los movimientos rápidos de ciertos tipos de átomos.

Descartes propone tres tipos de partículas: pequeñas de fuego, intermedias y grandes de materia.

Teorías sobre el Calor



Cleghorn propone en 1779 la teoría del calórico.

1 El calórico es un fluido elástico con partículas que se repelen.

2 Las partículas del calórico son atraídas por la materia ordinaria en grados diferentes y para diferentes estados de agregación. Inflamables/no inflamables.

3 El calórico es indestructible y no se puede crear.

4 Es sensible ó latente. El latente se combina con sólidos para cambiar a líquidos y con líquidos para cambiar a vapor.

5 El calórico tiene peso.

Calor y Trabajo



El Conde Rumford, empieza a destruir la teoría del calórico.

Demuestra que el calórico no tiene peso y que se puede producir por fricción. Relación entre trabajo y calor.

La Máquina de Vapor



A principios del siglo XVII, ya se empieza a utilizar el vapor para realizar trabajos.

En 1601, Giovanni Battista utiliza vapor para transferir agua fuera de un recipiente.

En 1698, Savery muestra un modelo de su máquina de vapor a la Royal Society.

La Máquina de Vapor



En el siglo XVIII se desarrolla la máquina de vapor.

La máquina de Newcomen de pistón y cilindro se presentó en 1712.

Watt patenta una máquina más eficiente con condensador separado en 1769.

En 1781, Watt patenta la máquina de vapor de doble acción.

Siglo XVIII



⌘ 1760. La Revolución Industrial en Inglaterra.

⌘ 1775. Comienza la Revolución Americana.

⌘ 1789. La Revolución Francesa.

En 1803,
Richard Trevithick,
inventa la locomotora.

1771-1833



Mejoras en las máquinas de Vapor



Es en el siglo XIX, cuando se producen máquinas de vapor de **alta presión**. Estas son de menor tamaño y le hicieron posible a Trevithick, utilizarlas para impulsar locomotoras.

Máquinas de Vapor

En el siglo XVIII, no había una teoría sólida que explicara el funcionamiento de la máquina de vapor.

1824 Sadi Carnot publica
"Reflexions sur la Puissance
Motrice du Feu".

Máquinas de Vapor




Máquina de Carnot (Segunda Ley).

Eficiencia de las Máquinas.

1834: Clapeyron presenta el ciclo de Carnot en un diagrama P-V y desarrolla expresiones de eficiencia.


Equivalencia entre Calor y Trabajo



Hasta 1842, no se tenía nada claro el concepto de calor. Rumford lo había atacado.

Un segundo paso lo hace Julius Robert von Mayer (1814-1878) al relacionar el calor con el trabajo.

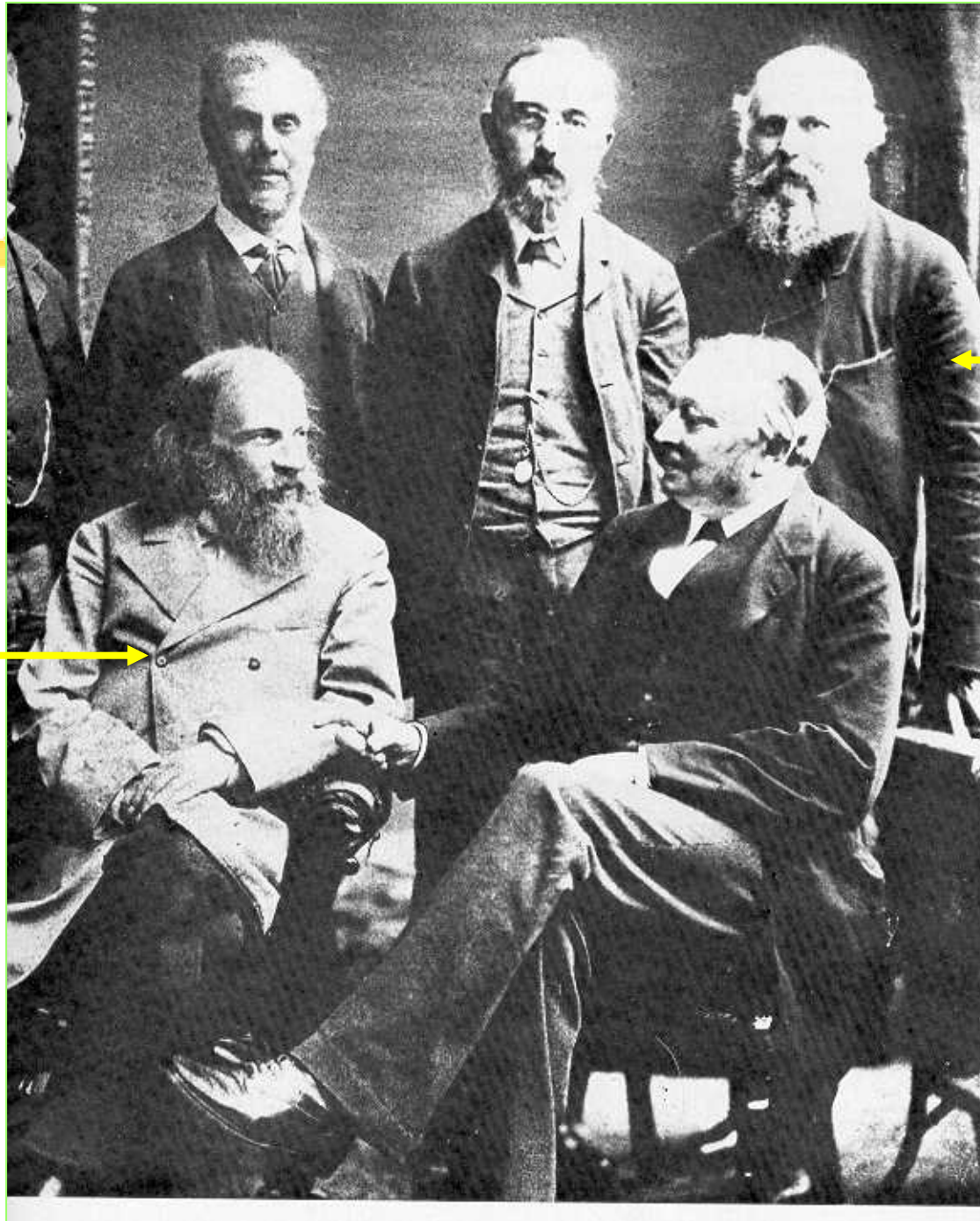
Equivalencia entre Calor y Trabajo



Fue James P Joule, quien definitivamente estableció la equivalencia entre calor y trabajo.

Son dos formas de energía.

Helmutz en 1847, se basó en las experiencias de Joule para formular el principio de conservación de la energía.



Mendeleiev
1834-1907

Joule
1818-1889

Conservación de la Energía

Primera Ley



Antes de entrar a formular la primera ley, es importante aclarar algunos términos:

Sistema: parte del Universo que se estudia.

Alrededores: lo que rodea al sistema y no lo incluye.

$\text{Sistema} + \text{alrededores} = \text{Universo}$

Conservación de la Energía

Primera Ley



Los sistemas se clasifican en:

- 1- Sistemas aislados: Son aquellos que no intercambian ni materia, ni energía con los alrededores.
- 2- Sistemas cerrados: Son aquellos que pueden intercambiar energía con los alrededores pero no pueden intercambiar materia.
- 3- Sistemas abiertos: Son los que pueden intercambiar con los alrededores tanto materia como energía.

Ejemplos: ????????

Conservación de la Energía

Primera Ley



Trabajo:

$$dw = y.dw$$

O de forma más general

$$dw = \sum_i y_i . dx_i$$

En termodinámica es muy común el trabajo de expansión:

$$dw = -p.dV$$

Conservación de la Energía

Primera Ley



Otros tipos de trabajo son:

Aumento del área superficial

$$dw = \gamma.dA$$

Trabajo eléctrico

$$dw = -E.dq$$

Hay otros tipos de trabajo, como el magnético, etc.

Conservación de la Energía

Primera Ley



Si en un sistema aislado, se hace trabajo sobre él o viceversa, la ecuación de balance de energía es:

$$w = U_b - U_a$$

Hay un cambio en la energía interna del sistema (U), que depende sólo de los estados inicial (a) y final (b) del sistema.

El sistema también puede experimentar cambios en su energía cinética (K) y potencial (P), así:

$$dE = dU + dK + dP$$

Conservación de la Energía

Primera Ley



La otra forma de energía que un sistema puede intercambiar con los alrededores es el calor. La transferencia de calor ocurre en virtud de una diferencia de temperaturas entre dos cuerpos.

Si un sistema no recibe, ni entrega trabajo, pero recibe o entrega calor, entonces el cambio de energía interna sería:

$$q = U_b - U_a$$

En general pueden contribuir tanto el calor como el trabajo, así:

$$dU = dq + dw$$

Conservación de la Energía

Primera Ley



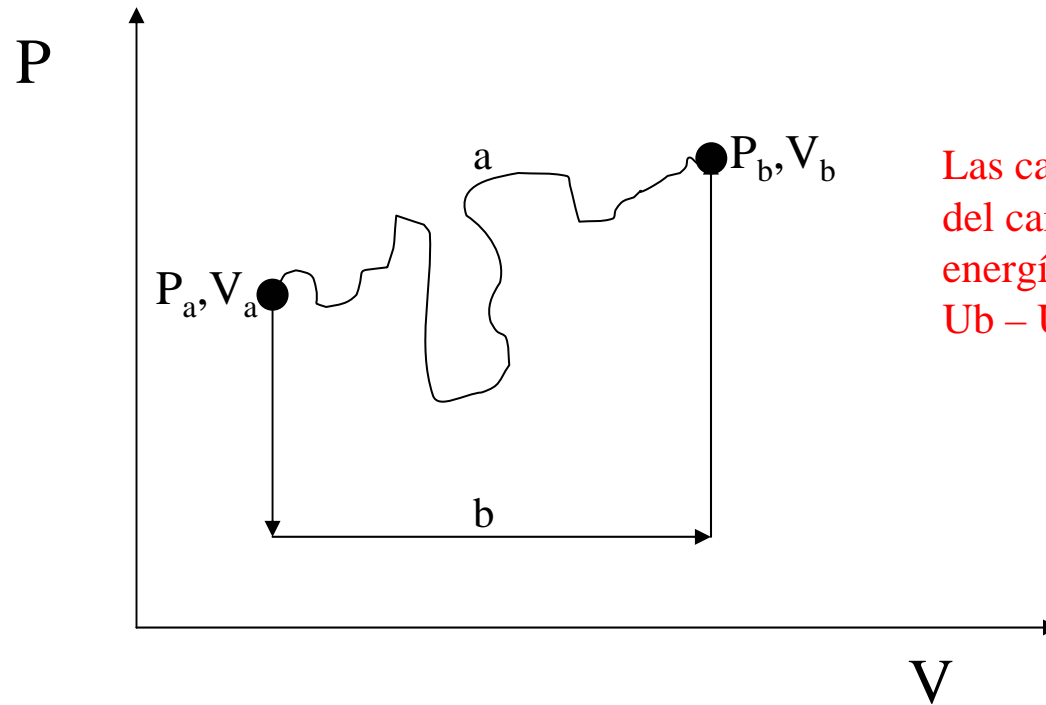
$$dU = \bar{d}q + \bar{d}w$$

Se escriben de forma diferente las diferenciales porque U es una función de estado, es decir su valor depende sólo del estado inicial y final del sistema, mientras que el calor y el trabajo dependen del camino recorrido.

$$U = \int_a^b dU = U_b - U_a \quad q = \int \bar{d}q \quad w = \int \bar{d}w$$

Conservación de la Energía

Primera Ley



Las cantidades de calor y trabajo dependen del camino elegido, no así, el cambio de energía interna, que será siempre:
 $U_b - U_a$

Conservación de la Energía

Primera Ley



También:

$$\oint dU = 0$$

Función de estado

Segunda Ley



William Thomson (Lord Kelvin), dio origen en un artículo (1849) a la palabra termodinámica.

R J E Clausius (1822-1888) formula por vez primera el segundo principio de la termodinámica.

Frío \longrightarrow Caliente

Segunda Ley



Lord Kelvin, formula el segundo principio de la termodinámica.

“No puede haber una máquina cíclica que tome calor de un reservorio y lo convierta completamente en trabajo”

Segunda Ley



Ludwig Boltzmann (1844-1906),
quien se puede considerar el padre
de la mecánica estadística,
relaciona el mundo microscópico
con una propiedad macroscópica:
la entropía.

$$S = k \log W$$

Ludwig Boltzmann
y su esposa Henrietta
en 1875



Propiedades PVT



Hasta 1873, no se introduce una ecuación que represente el comportamiento de los fluidos reales. Esto lo hace J D van der Waals en 1873, formula la primera ecuación de estado aplicable a fluidos reales.

Ecuaciones de Estado



La ecuación de van der Waals no es muy exacta.

Se formulan otras ecuaciones cuyo desarrollo llega hasta nuestros días: RK, BWR, SRK, etc

Equilibrio de Fases y Químico



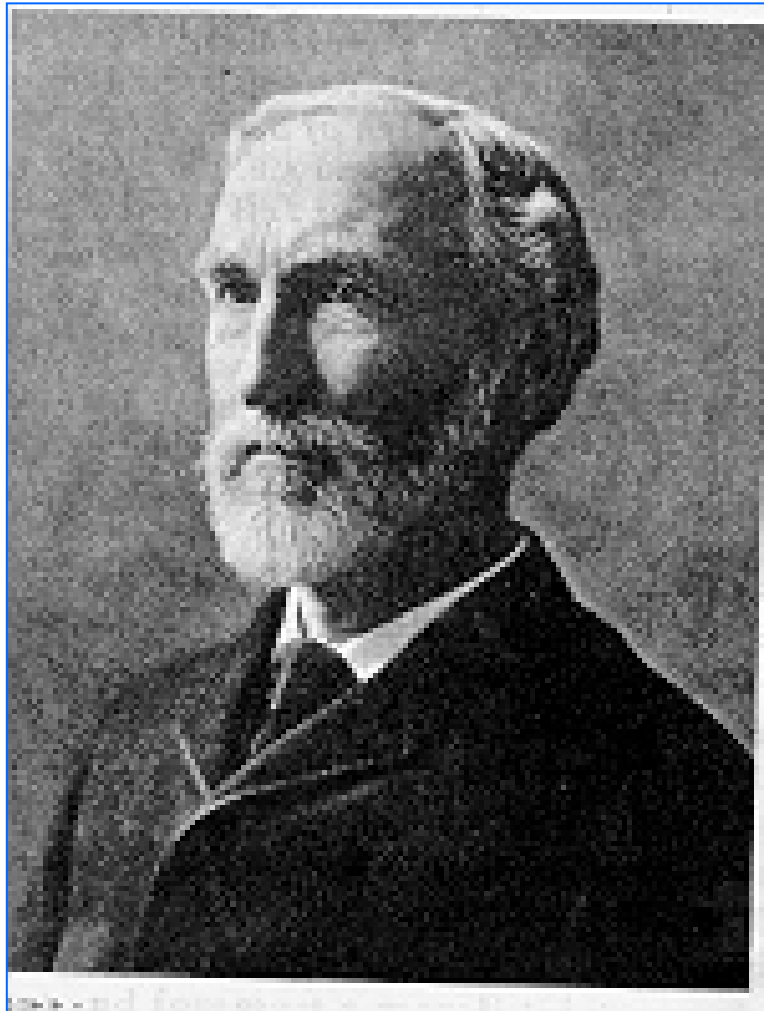
Quien sentó las bases termodinámicas del estudio de los equilibrios de fases y de reacciones químicas fue J W Gibbs (1839-1903).

Descripción de las propiedades de la materia.

Determinación de la presión de equilibrio entre vapor y líquido (1873).

Josiah Willard Gibbs

1839-1903



Equilibrio de Fases y Químico



En 1878, publica un artículo "Sobre el equilibrio de sustancias heterogéneas" donde introduce el concepto de potencial químico.

Equilibrio de Fases y Químico




Las ecuaciones de estado son muy complicadas cuando logran representar el estado líquido.

Se introducen nuevas teorías que modifican a la ley de Raoult.

El primero en introducir estos cambios es J J van Laar (1910).

Coeficiente de actividad

Equilibrio de Fases y Químico



Hasta el día de hoy sigue el desarrollo de modelos que permitan predecir las propiedades de la materia.

Wilson (1964), NTRL (1967),
UNIFAC (1975), UNIQUAC (1977).

Tercera Ley



Fue introducida por Walther
Nerst (1864-1941) en 1906.

Establece un nivel de referencia
a la entropía: S .

¿Porqué estudiar Termodinámica?




- ⌘ Aplicar las leyes de Termodinámica a diferentes sistemas. Esto permite el calculo del calor y del trabajo requerido para realizar un proceso. Requerimientos energéticos = \$\$\$.
- ⌘ Permite calcular la máxima eficiencia de los procesos. Optimizar procesos = \$\$\$.
- ⌘ Predecir si un proceso es factible o no.

¿Porqué estudiar Termodinámica?



- ⌘ Calcular las composiciones en estados de equilibrio. Ejemplo, calculo de torres de destilación, de extracción.
- ⌘ Predecir propiedades de la materia mediante modelos. Ecuaciones de estado, modelos de líquidos.
- ⌘ Herramientas para analizar y diseñar procesos a escala macroscópica en estado estacionario.



Nosotros (la indivisa divinidad que opera en nosotros) hemos soñado el mundo. Lo hemos soñado resistente, misterioso, visible, ubicuo en el espacio y firme en el tiempo; pero hemos consentido en su arquitectura tenues y eternos intersticios de sinrazón, para saber que es falso.

Jorge Luis Borges



Gracias por su atención