



# OTROS SISTEMAS Y MODELOS TERMODINÁMICOS

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



## ÍNDICE

TEORÍA CINÉTICA. GASES IDEALES

SISTEMAS MULTICOMPONENTES

POTENCIAL QUÍMICO

EQUILIBRIO QUÍMICO

ECUACIÓN DE GIBBS

FÍSICA ESTADÍSTICA DE UN GAS IDEAL

ECUACIONES DE ESTADO

PROPIEDADES DE MEZCLAS DE GASES IDEALES

ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

FASES TERMODINÁMICAS

SISTEMAS ABIERTOS ESTACIONARIOS

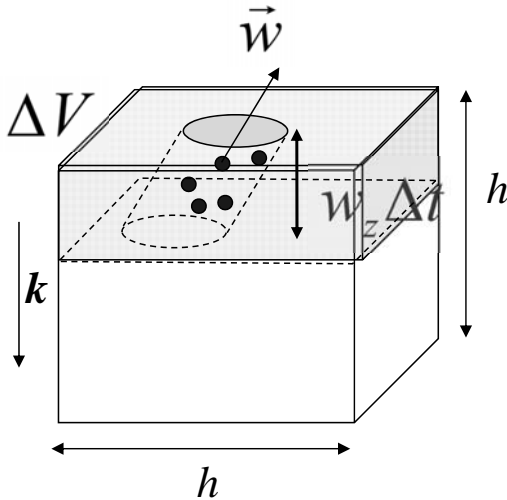
J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





# TEORÍA CINÉTICA. GASES IDEALES

Conjunto de N partículas de masa m iguales, con choques elásticos con las paredes y que no interaccionan entre sí.



Cambio de la cantidad de movimiento en la colisión de una partícula:

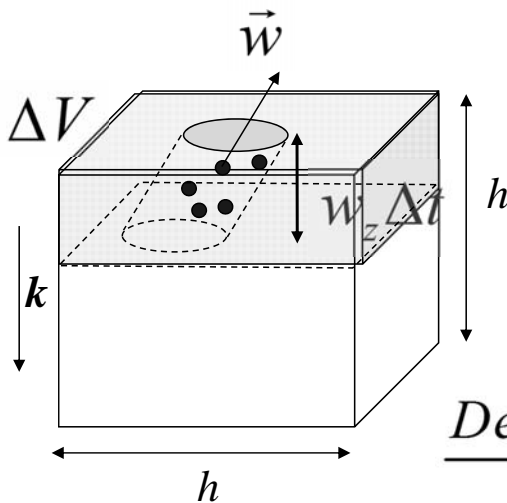
$$\Delta \vec{p} = (mw_z - (m(-w_z)))\vec{k} = 2mw_z\vec{k}$$

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# TEORÍA CINÉTICA. GASES IDEALES

Número de choques por unidad de tiempo de moléculas con velocidad  $\vec{w}$  sobre la cara superior:



Número de moléculas con velocidad  $\vec{w}$

$$\frac{\text{Densidad} \times \Delta V}{\Delta t} = \frac{N_w}{2h^3} \frac{w_z \Delta t h^2}{\Delta t} = \frac{N_w w_z}{2h}$$

Sólo la mitad de las moléculas en promedio tienen la velocidad positiva

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





# TEORÍA CINÉTICA. GASES IDEALES

Presión del gas sobre la base superior:

Promedio

$$\Delta F_{w_z} = \overbrace{(2mw_z)}^{\Delta p} \frac{w_z}{2h} = \frac{mw_z^2}{h} \rightarrow p = \frac{\Delta F}{h^2} = \frac{N \langle \Delta F_{w_z} \rangle}{h^2} = \frac{mN \langle w_z^2 \rangle}{V}$$

Fuerza que produce una molécula

$$3pV = mN(\langle w_x^2 \rangle + \langle w_y^2 \rangle + \langle w_z^2 \rangle) = mN \langle w^2 \rangle = 2N \langle E_c \rangle$$

$$pV = \frac{2}{3} nN_A \langle E_c \rangle = nRT \rightarrow RT = \frac{2}{3} N_A \langle E_c \rangle$$

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# TEORÍA CINÉTICA. GASES IDEALES

Constante de Boltzmann:  $k = \frac{R}{N_A}$

$$kT = \frac{2}{3} \langle E_c \rangle$$

Esta relación permite definir el valor de la temperatura. Además físicamente se interpreta como 2/3 de la energía cinética media de una molécula de gas.

Temperatura Absoluta:

Se define a partir del termómetro de gas ideal y asigna al punto triple del H<sub>2</sub>O (coexisten las tres formas de agregación: sólido, líquido y gas) el valor de 273,16 K.

El otro punto fijo es el 0 K o reposo absoluto de un gas ideal.

El valor de k depende de la escala termométrica.

La definición del Kelvin conduce a un valor de  $k \approx 1,28 \times 10^{-23}$  J/K.

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# SISTEMAS MULTICOMPONENTES



## POTENCIAL QUÍMICO

En ausencia de ligaduras, los parámetros extensivos maximizan el valor de la Entropía respecto a otros estados con ligaduras.

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$$

Relación fundamental del sistema en la representación entrópica de un sistema multicomponente.

Es invertible respecto de la energía:

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

Relación fundamental del sistema en la representación energética

Sistema de  $r$  componentes

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# SISTEMAS MULTICOMPONENTES



## POTENCIAL QUÍMICO

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N_1, \dots, N_r} \Delta U + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N_1, \dots, N_r} \Delta V + \sum_{j=1}^r \left. \frac{\partial S}{\partial N_j} \right|_{U, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r} \Delta N_j$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N_1, \dots, N_r} \equiv \frac{1}{T}$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N_1, \dots, N_r} \equiv \frac{p}{T}$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial N_j} \right|_{U, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r} \equiv -\frac{\mu_j}{T}$$

Potencial Químico

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# SISTEMAS MULTICOMPONENTES



## POTENCIAL QUÍMICO

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j}{T} dN_j$$

$$T = T(U, V, N_j); p = p(U, V, N_j); \mu_j = \mu_j(U, V, N_j)$$

### ECUACIONES DE ESTADO:

Relacionan los parámetros intensivos con los parámetros extensivos.

Ecuaciones de Estado  $\longleftrightarrow$  Relación Fundamental

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval

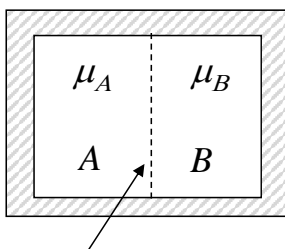


# SISTEMAS MULTICOMPONENTES



## EQUILIBRIO QUÍMICO

### Sistema Monocomponente



Pared Rígida  
Permeable

$$N_A + N_B = cte \rightarrow dN_B = -dN_A$$

$$U_A + U_B = cte \rightarrow dU_B = -dU_A$$

$$0 \simeq dS = \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A - \left( \frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B} \right) dN_A$$

Equilibrio

$$T_A = T_B \quad \mu_A = \mu_B$$

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval

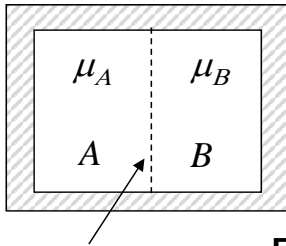


# SISTEMAS MULTICOMPONENTES



## EQUILIBRIO QUÍMICO

Potenciales próximos y misma temperatura



$$0 < \Delta S = \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \Delta U_A - \left( \frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B} \right) \Delta N_A$$

Pared Rígida  
Permeable

El sistema evoluciona maximizando la entropía



Si  $\mu_A > \mu_B$ , ha de ser  $\Delta N_A < 0$  para que  $\Delta S > 0$ .

El flujo de materia se produce desde regiones con potencial químico alto a regiones con potencial químico bajo.

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# SISTEMAS MULTICOMPONENTES



## ECUACIÓN DE GIBBS

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j$$

Proceso  
reversible

$$\Delta U = \int TdS - \int pdV + \sum_{j=1}^r \int \mu_j dN_j$$

Sistema cerrado con UNA sola especie:

$$\Delta U = Q + W = \int TdS - \int pdV$$

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# SISTEMAS MULTICOMPONENTES



## ECUACIÓN DE GIBBS

En ausencia de desplazamiento de fronteras  
( $V=\text{cte}$ , no hay trabajo)

y si el proceso es reversible  
( $T$  definida):

$$\Delta U = Q = \int T dS \rightarrow dS = \frac{\delta Q_R}{T}$$

En un proceso adiabático ( $Q=0$ ) reversible ( $S=\text{cte}$ ,  $p$  definida):

$$\Delta U = W = -\int p dV$$

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# FÍSICA ESTADÍSTICA DE UN GAS IDEAL



## Microestado

Posición y velocidad de todas la partículas del sistema.

## Macroestado

Estado de un sistema termodinámico aislado en equilibrio determinado por  $\mu$ ,  $p$  y  $T$ .

A un número muy grande de microestados  $\Gamma$  (peso estadístico o probabilidad termodinámica) le corresponde un único macroestado.

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





# FÍSICA ESTADÍSTICA DE UN GAS IDEAL

Como hemos visto un sistema evolucionará maximizando su probabilidad.

Las probabilidades de dos subsistemas son multiplicativas, por tanto  $\ln \Gamma$  y entropía tienen propiedades equivalentes.

Boltzmann estableció:  $S = k \ln \Gamma$

## Gas Ideal o Perfecto:

Sistema de partículas iguales microscópicas que no interaccionan entre sí. Los gases reales verifican este modelo a baja presión y alta temperatura.

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# FÍSICA ESTADÍSTICA DE UN GAS IDEAL

## ECUACIONES DE ESTADO

### Gas monoatómico:

Consideremos un gas de  $N$  partículas en el interior de un volumen  $V$ , se demuestra que:

$$\Gamma = \frac{1}{\sqrt{U/N}} \left[ e^c \frac{V}{N} \left( \frac{U}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^N$$

$C$  es una constante que depende del tipo de átomo

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval

$\Gamma$  es homogénea





# FÍSICA ESTADÍSTICA DE UN GAS IDEAL



## ECUACIONES DE ESTADO

$$\Gamma \propto V^N; \quad \Gamma \propto U^{(3N-1)/2} = \frac{U^{3N}}{\sqrt{U}}$$

$3N-1$  grados de libertad ( $E=\text{cte}$ )

$$E_c = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# FÍSICA ESTADÍSTICA DE UN GAS IDEAL



## ECUACIONES DE ESTADO

$$S = kN \left( \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{N} + C \right) - \frac{k}{2} \ln \frac{U}{N} \approx$$

$$\approx kN \left( \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{N} + C \right) \quad N \gg 1$$

$$kN = nR; \quad N = nN_A$$

$$S = nR \left( \ln \frac{V}{n} + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{n} + C' \right)$$

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# FÍSICA ESTADÍSTICA DE UN GAS IDEAL



## ECUACIONES DE ESTADO

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} \equiv \frac{1}{T}$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N} \equiv \frac{p}{T}$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V} \equiv -\frac{\mu}{T}$$

$$U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

$$pV = NkT = nRT$$

Ecuación de Estado de los  
Gases Ideales o Perfectos

$$\mu = -kT \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{N} + C - \frac{5}{2} \right]$$

$$R = kN_A \approx 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Constante molar de los gases

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# FÍSICA ESTADÍSTICA DE UN GAS IDEAL



## ECUACIONES DE ESTADO

**GAS POLIATÓMICO:**

En general, para un gas ideal de moléculas arbitrarias se tiene:

$$\Gamma \propto \frac{U^{N/(\gamma-1)}}{\sqrt{U}}$$

$\gamma$  = coeficiente de Poisson o coeficiente adiabático del gas perfecto

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# FÍSICA ESTADÍSTICA DE UN GAS IDEAL



## ECUACIONES DE ESTADO

$$S = nR \left( \ln \frac{V}{n} + \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{U}{n} + C' \right)$$

$$U = \frac{nRT}{\gamma - 1}; \quad pV = nRT$$

**Ley de Joule:**

La energía interna de un gas ideal depende sólo de la temperatura

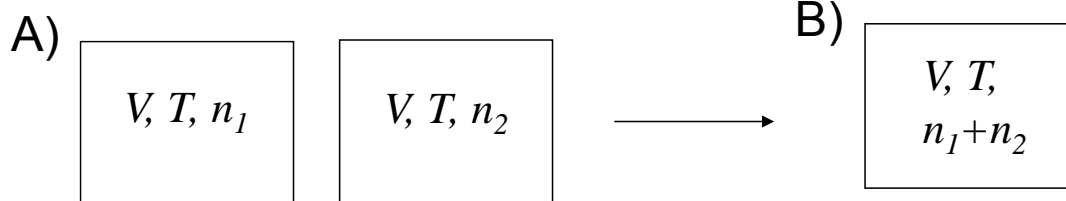
J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# FÍSICA ESTADÍSTICA DE UN GAS IDEAL



## PROPIEDADES DE MEZCLAS DE GASES IDEALES



Estado A:

$$U_A = \frac{n_1 R T}{\gamma_1 - 1} + \frac{n_2 R T}{\gamma_2 - 1}$$

$$S_A = n_1 R \left( \ln \frac{V}{n_1} + \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{U}{n_1} + C'_1 \right) + n_2 R \left( \ln \frac{V}{n_2} + \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{U}{n_2} + C'_2 \right)$$

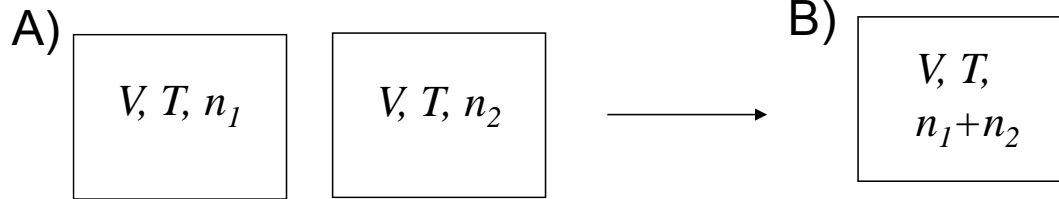
J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# FÍSICA ESTADÍSTICA DE UN GAS IDEAL



## PROPIEDADES DE MEZCLAS DE GASES IDEALES



Estado B:

$$U_B = \sum_l \frac{n_l R T}{\gamma_l - 1}$$

$$S_B = \sum_l n_l R \left( \ln \frac{V}{n_l} + \frac{\ln U}{\gamma_l - 1} + C'_l \right)$$

Se supone despreciable la interacción entre las moléculas

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# FÍSICA ESTADÍSTICA DE UN GAS IDEAL



## PROPIEDADES DE MEZCLAS DE GASES IDEALES

$$kN = nR; N = nN_A$$

$$p = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, n_1, \dots, n_r} = RT \sum_l \frac{n_l}{V} = \sum_l p_l$$

La presión total es suma de las presiones parciales de las especies:

$$p_l = n_l R T / V \quad \text{Ley de Dalton}$$

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# FÍSICA ESTADÍSTICA DE UN GAS IDEAL



## PROPIEDADES DE MEZCLAS DE GASES IDEALES

Aumento de Entropía cuando se unen dos recintos de Gas

A)

$V, T, n_1$	$V, T, n_2$
-------------	-------------

B)

$2V, T,$ $n_1+n_2$
-----------------------

$$S_A = n_1 R \left( \ln \frac{V}{n_1} + \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{U}{n_1} + C'_1 \right) + n_2 R \left( \ln \frac{V}{n_2} + \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{U}{n_2} + C'_2 \right)$$

$$S_B = n_1 R \left( \ln \frac{2V}{n_1} + \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{U}{n_1} + C'_1 \right) + n_2 R \left( \ln \frac{2V}{n_2} + \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{U}{n_2} + C'_2 \right)$$

$$S_B - S_A = (n_1 R \ln 2 + n_2 R \ln 2) \quad \text{Entropía de mezcla si los gases son distintos}$$

J.C. Jiménez Sáez

S. Ramírez de la Piscina Millán

U.D. Física II

Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



## ENERGÍA LIBRE DE GIBBS



La energía libre de Gibbs se define como:

$$G \equiv U + pV - TS$$

Al ser extensiva se tiene:  $G = N \chi(p, T)$

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$dG = N \left( \frac{\partial \chi}{\partial p} dp + \frac{\partial \chi}{\partial T} dT \right) + \chi dN = \mu dN + V dp - S dT$$

Por tanto:  $\chi = \mu; \quad \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_T = \frac{V}{N}; \quad \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_p = -\frac{S}{N}$

J.C. Jiménez Sáez

S. Ramírez de la Piscina Millán

U.D. Física II

Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# FASES TERMODINÁMICAS



Un sistema puede presentar diferentes estados de agregación o fases.

Se tienen dos fases 1 y 2 de un sistema cerrado en equilibrio.

La entropía será máxima:

$$S = S_1(U_1, N_1, V_1) + S_2(U_2, N_2, V_2)$$

$$U_1 + U_2 = U_0, \quad N_1 + N_2 = N_0, \quad V_1 + V_2 = V_0$$



$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$$

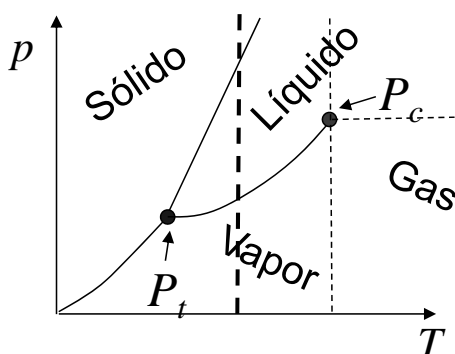
J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# FASES TERMODINÁMICAS



Se puede tener hasta tres fases en equilibrio simultáneo (punto triple  $P_t$ , véase figura):



$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) = \mu_3(T, p)$$

El punto crítico  $P_c$  es el final de la curva de equilibrio líquido-gas:

Todas las variables intensivas ( $p$ ,  $T$  y  $\mu$ ) son iguales en ese punto  $P_c$

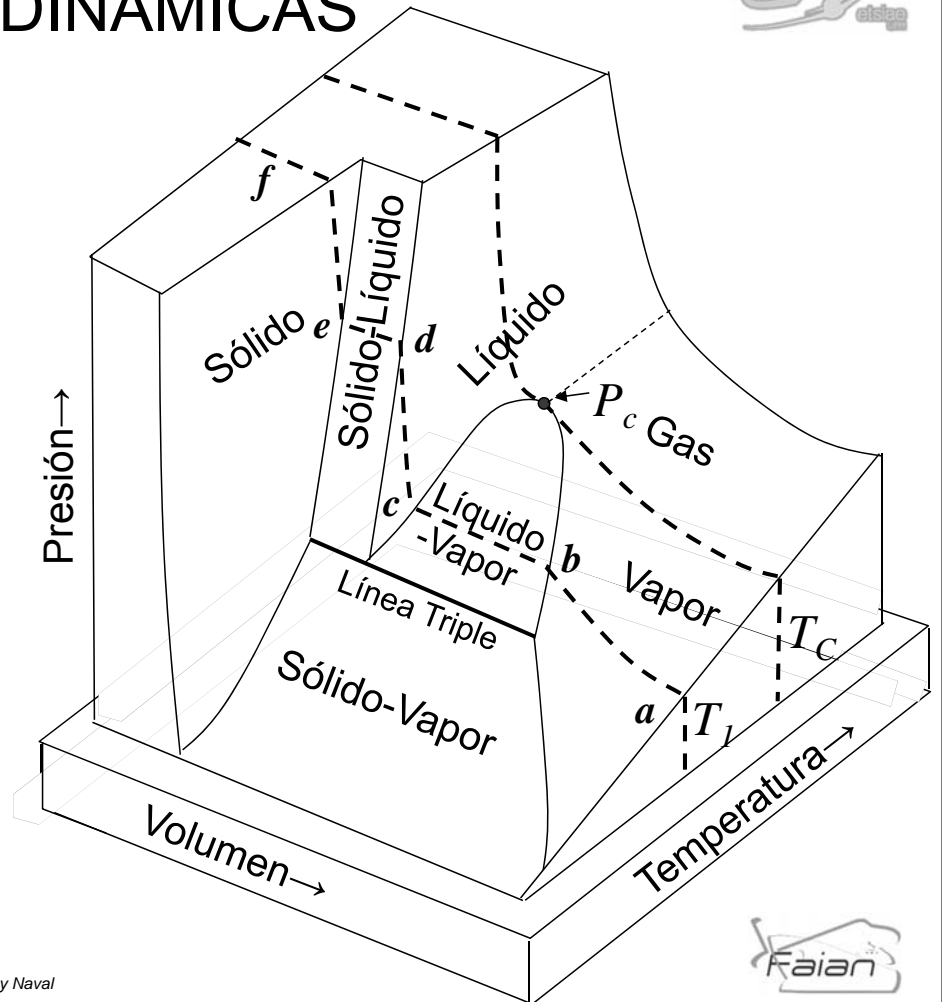
J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# FASES TERMODINÁMICAS



Superficie  $p-V-T$  de una sustancia que se contrae al solidificarse.  
 La isoterma  $T_1$  presenta dos tramos isobáricos ( $P=cte$ )  $b-c$  y  $d-e$  donde coexisten dos fases.



J.C. Jiménez Sáez  
 S. Ramírez de la Piscina Millán  
 U.D. Física II  
 Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# FASES TERMODINÁMICAS



$$d\mu_1 = d\mu_2 = \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_T dp$$

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_T = \frac{V}{N}; \quad \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_p = -\frac{S}{N}$$

$$-\frac{S_1}{N_1} dT + \frac{V_1}{N_1} dp = -\frac{S_2}{N_2} dT + \frac{V_2}{N_2} dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

Entropía o volumen por unidad de masa o específicos

J.C. Jiménez Sáez  
 S. Ramírez de la Piscina Millán  
 U.D. Física II  
 Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





## FASES TERMODINÁMICAS

En un cambio de fase reversible a temperatura  $T$  y presión  $p$  el calor de cambio de fase por unidad de masa es:

$$h_2 - h_1 = L = \int T ds = T(s_2 - s_1)$$

↙
↙

Entalpía específica  $p = cte$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)}$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



## FASES TERMODINÁMICAS

Si 1 es líquido ( $l$ ) y 2 es gas ( $g$ ) (vapor), entonces  $v_2 \gg v_1$

$$\left. \frac{\partial \mu_l}{\partial p} \right|_T = \frac{V}{N} \approx 0$$

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \rightarrow \mu_l(T) = \mu_g(T, p)$$

Si 2 es gas ideal:

$$v_2 = \frac{nRT}{pm} = \frac{RT}{p\mu_m} \quad (\mu_m = m/n, \text{ masa molar})$$

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



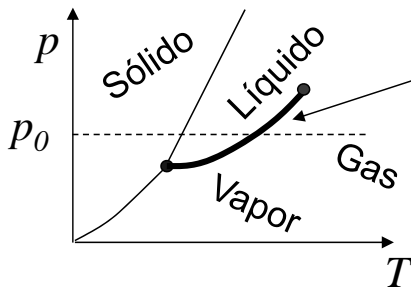




# FASES TERMODINÁMICAS

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)} \rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\mu_m L p}{RT^2}$$

Y tomando  $L=cte$  e integrando:  $p(T) \approx p^* e^{-\frac{\mu_m L}{RT}} \equiv p_v$   
 Presión de vapor



La temperatura de ebullición para una presión dada  $p_0$  se obtiene por:

$$p_v(T_e) = p_0$$

La evaporación como fenómeno superficial que es puede darse para  $T < T_e$ , no así la ebullición que se produce en el interior del líquido.

J.C. Jiménez Sáez  
 S. Ramírez de la Piscina Millán  
 U.D. Física II  
 Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# FASES TERMODINÁMICAS



## Mezcla de Gases y Fases:

Tenemos un líquido  $a$  en equilibrio con su vapor que es gas ideal, mezclado con otro gas ideal  $b$ .

El máximo de la entropía:

$$S = S_l(U_l, N_{al}, V_l) + S_g(U_g, N_{ag}, N_{bg}, V_g)$$

Con las restricciones:

$$U_l + U_g = U_0, \quad N_{al} + N_{ag} = N_{a0}, \quad V_l + V_g = V_0$$

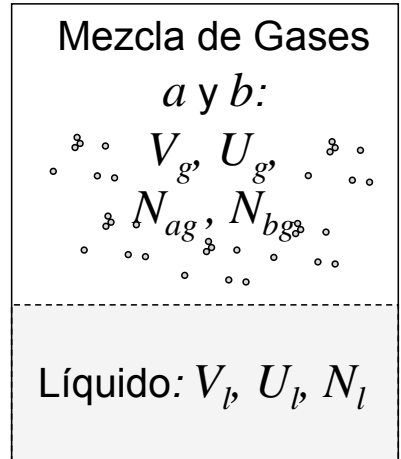
Satisface las condiciones:

$$T_l = T_g = T, \quad p_l = p_g = p_{ag} + p_{bg} = p$$

$$\mu_{al}(T) = \mu_{ag}(T, p_{ag}) \rightarrow p_{ag}(T) = p_v(T)$$

Presión parcial

La presión de vapor es igual a la presión parcial sólo del gas  $a$

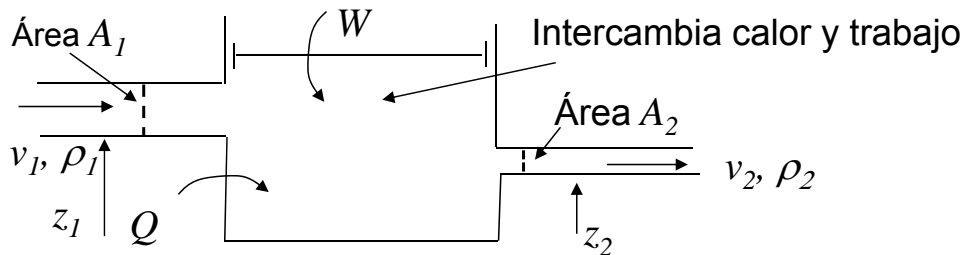


J.C. Jiménez Sáez  
 S. Ramírez de la Piscina Millán  
 U.D. Física II  
 Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# SISTEMAS ABIERTOS ESTACIONARIOS

El movimiento es estacionario cuando las magnitudes intensivas que describen el movimiento del fluido no dependen del tiempo (pueden depender de la posición). Consideraremos que hay equilibrio local, y por tanto, se pueden aplicar las relaciones termodinámicas localmente. En la sección de entrada y de salida se toman para las variables sus valores medios.



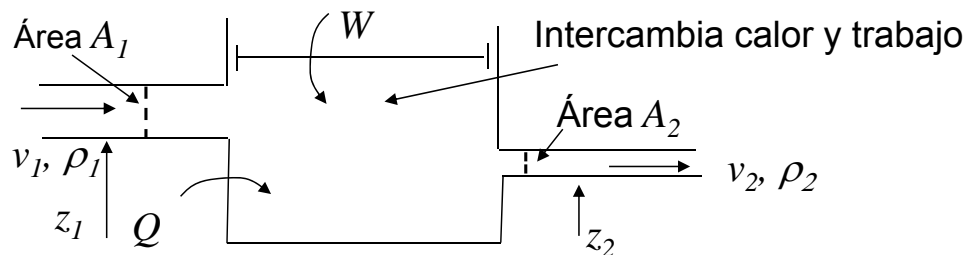
La masa que entra por la sección 1 por unidad de tiempo (gasto másico):

$$\frac{dm_1}{dt} = \rho_1 v_1 A_1$$

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# SISTEMAS ABIERTOS ESTACIONARIOS



La masa entre 1 y 2 se mantiene constante porque la densidad no depende de  $t$ .

$$\frac{dm_1}{dt} = \rho_1 v_1 A_1 = \rho_2 v_2 A_2 = \frac{dm_2}{dt} = \frac{dm}{dt}$$

(Para un líquido  $\rho_1 \approx \rho_2$ )

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval





# SISTEMAS ABIERTOS ESTACIONARIOS

Generalización del primer principio:

$$\Delta U = Q + W + E_1 - E_2$$

Energía entrante

Energía saliente

$$E_1 = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + m_1 g z_1 + m_1 u_1 + m_1 p_1 v_1 = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + m_1 g z_1 + m_1 h_1$$

Trabajo del flujo asociado al gasto

Entalpía específica

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval



# SISTEMAS ABIERTOS ESTACIONARIOS

La variación de energía interna del sistema permanece constante:

$$\frac{d\Delta U}{dt} = 0$$

Derivando respecto del tiempo obtenemos la expresión instantánea del primer principio:

$$\frac{d}{dt}(Q + W) = \frac{dm}{dt} \left( h_2 - h_1 + \frac{1}{2}(v_2^2 - v_1^2) + g(z_2 - z_1) \right)$$

Si tenemos un circuito cerrado:  $\frac{dQ}{dt} + \frac{dW}{dt} = 0$

J.C. Jiménez Sáez  
S. Ramírez de la Piscina Millán  
U.D. Física II  
Departamento de Física Aplicada a las Ingenierías Aeronáutica y Naval

