

# UNITEC<sup>MR</sup>

---

Universidad Tecnológica de México

piensa **actúa** avanza

# PROCESOS DE TERMODINÁMICA (IM8601)

## CLASE 2: Introducción Segunda Parte

CICLO ESCOLAR: 22-2

DOCENTE: M. en I. José Ulises Cedillo Rangel

## Leyes de la Termodinámica

Las maquinas térmicas, como la que impulsa a esta locomotora, funcionan en el ciclo que produce trabajo resultante a partir del calor suministrado.



La **termodinámica** se ocupa de la transformación de la energía térmica en energía mecánica y del proceso inverso, la conversión del trabajo en calor. Puesto que casi toda la energía disponible de las materias primas se libera en forma de calor, es fácil comprender por qué la termodinámica desempeña un papel tan importante en la ciencia y en la tecnología.

<https://youtu.be/e9-wTBclnw4>

LAS LEYES DE LA TERMODINÁMICA 7:00

La **Ley Cero de la Termodinámica** es un principio de generalización del equilibrio térmico entre cuerpos, o sistemas termodinámicos, en contacto, en el que interviene como parámetro físico empírico la temperatura

<https://youtu.be/cQVheWILkfA>

Ley cero de la termodinámica 2:02

## Leyes de la Termodinámica

Las leyes fundamentales que deben cumplirse en todos los casos en que la energía térmica se utiliza para realizar trabajo. La primera es simplemente otra forma de postular el principio de la conservación de la energía. La segunda ley impone restricciones en torno al empleo eficiente de la energía disponible.

### Calor y trabajo

La equivalencia de calor y trabajo como dos formas de energía ha quedado establecida con toda claridad. Se ha demostrado que es posible extraer calor de un sistema por tiempo indefinido, siempre que se le suministre trabajo externo al sistema. Joule demostró la equivalencia mecánica de calor.

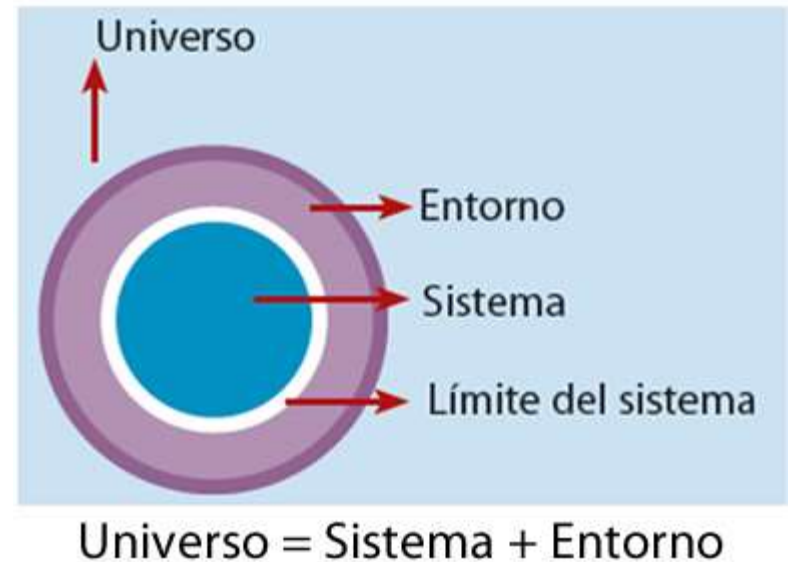
El trabajo, lo mismo que el calor, supone la transferencia de energía, pero existe una diferencia importante entre estos dos términos. En mecánica definimos el trabajo como una cantidad escalar, igual en magnitud al producto de una fuerza por un desplazamiento.

## Leyes de la Termodinámica

El calor, por otra parte, es energía que fluye de un cuerpo a otro a causa de la diferencia de temperatura. Una condición indispensable para que se transfiera calor es que exista una diferencia de temperatura. El desplazamiento es la condición necesaria para que se realice un trabajo.

### Función de la energía interna

Al estudiar las transformaciones de calor en trabajo o, viceversa, de trabajo en calor es útil exponer el concepto del sistema termodinámico y sus alrededores. Entendemos por sistema un conjunto de moléculas u objetos en los que se encuentra nuestra atención. Es común describirlo por su masa, presión, volumen y temperatura: en cierto modo, esta contenido por sus alrededores.



# Leyes de la Termodinámica

## Primera ley de la termodinámica

La primera ley de la termodinámica es simplemente una nueva exposición del principio de la conversión de la energía.

La energía no puede crearse o destruirse, solo transformarse de una forma a otra.

Al aplicar esta ley a un proceso termodinámico se observa, a partir de la secuencia, que

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$$

Esta ecuación representa un postulado matemático de la primera ley de la termodinámica, la cual puede enunciarse como sigue: **en cualquier proceso termodinámico, el calor neto absorbido por un sistema es igual a la suma del trabajo neto que este realiza y el cambio de su energía interna.**

[https://youtu.be/EC8Ei-39\\_e8](https://youtu.be/EC8Ei-39_e8)

Primera ley de la termodinámica 6:02

## Leyes de la Termodinámica

### Segunda ley de la termodinámica

Cuando nos frotamos las manos vigorosamente, el trabajo hecho contra la fricción incrementa la energía interna y ocasiona una elevación de temperatura. El aire de los alrededores constituye un gran depósito a una temperatura más baja, y la energía térmica se transfiere al aire sin que este cambie su temperatura de manera considerable. Cuando dejamos de frotarnos, nuestras manos vuelven a su estado original. De acuerdo con la primera ley de la termodinámica, la energía mecánica se ha transformado en calor con una eficiencia de 100%.

$$\Delta W = \Delta Q$$

Este tipo de transformación puede continuar indefinidamente en tanto se suministre trabajo. Consideremos ahora el proceso inverso. ¿Es posible convertir la energía térmica en trabajo con una eficiencia del 100%? En el ejemplo anterior, ¿es posible capturar todo el calor transferido al aire y hacerlo volver a nuestras manos, provocando que ellas se froten indefinidamente en forma espontánea? En un día de frío invernal, este proceso favorecería a los cazadores de manos frías. Por desgracia, tal proceso no puede ocurrir, aun cuando no infrinja la primera ley. Tampoco es posible recuperar todo el calor perdido al frenar un automóvil con el propósito de que las ruedas empiecen a girar de nuevo.

<https://youtu.be/gTbpGHiPsl0> Segunda ley de la termodinámica 4:38

## El ámbito de la termodinámica

La ciencia de la termodinámica nació en el siglo XIX como una necesidad de describir el funcionamiento de las máquinas de vapor y de establecer límites a los que éstas podían hacer. Es así como el nombre mismo significa potencia generada por el calor, y sus aplicaciones iniciales fueron las máquinas térmicas, de las cuales la más representativa es la máquina de vapor.

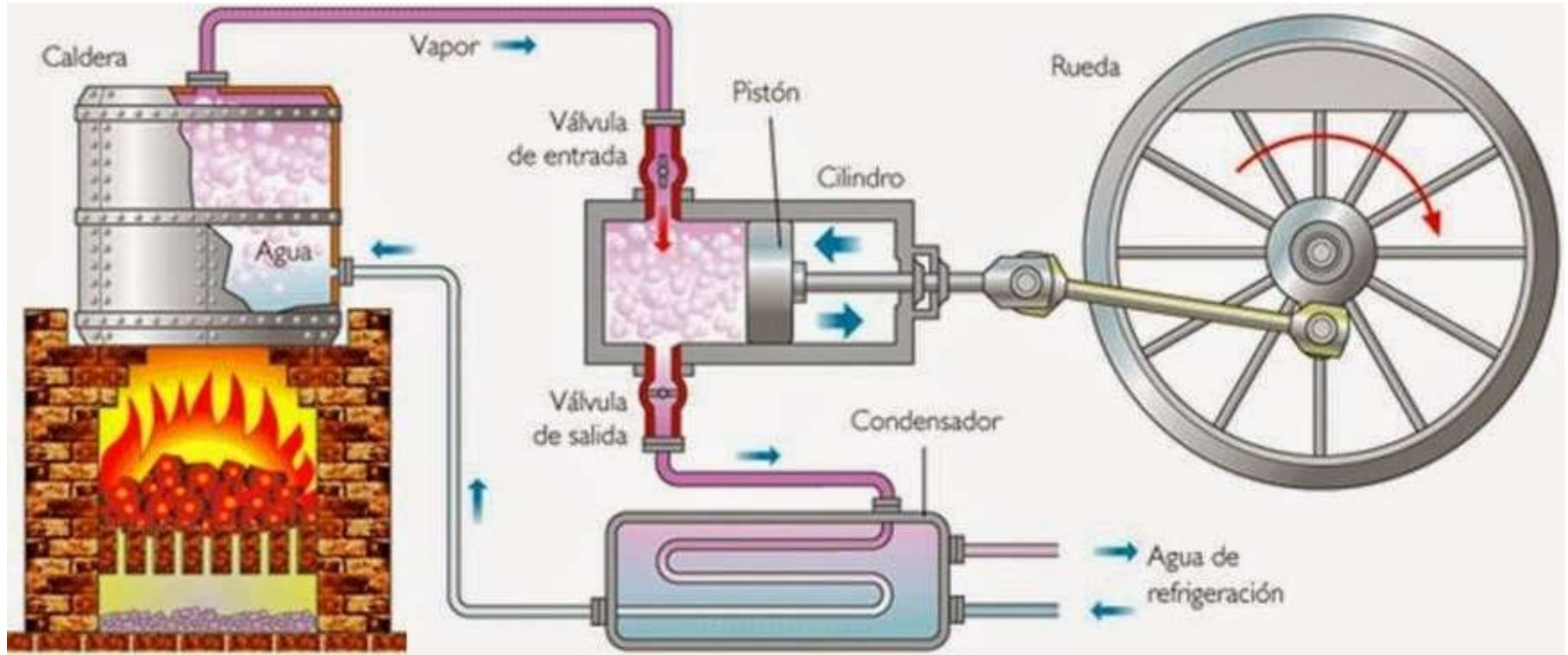
Las consideraciones termodinámicas no establecen la *rapidez* con la que se llevan a cabo los procesos físicos o químicos. Ningún planteamiento termodinámico, que es una formulación de una propiedad macroscópica (longitud, tiempo, masa, temperatura, cantidad de sustancia), pueden revelar los mecanismos microscópicos (moleculares) de los procesos físicos o químicos.

Por otra parte, el conocimiento del comportamiento microscópico de la materia puede ser útil en el cálculo de propiedades termodinámicas.

<https://youtu.be/koi1ljGnyyl> La máquina de vapor 1:20

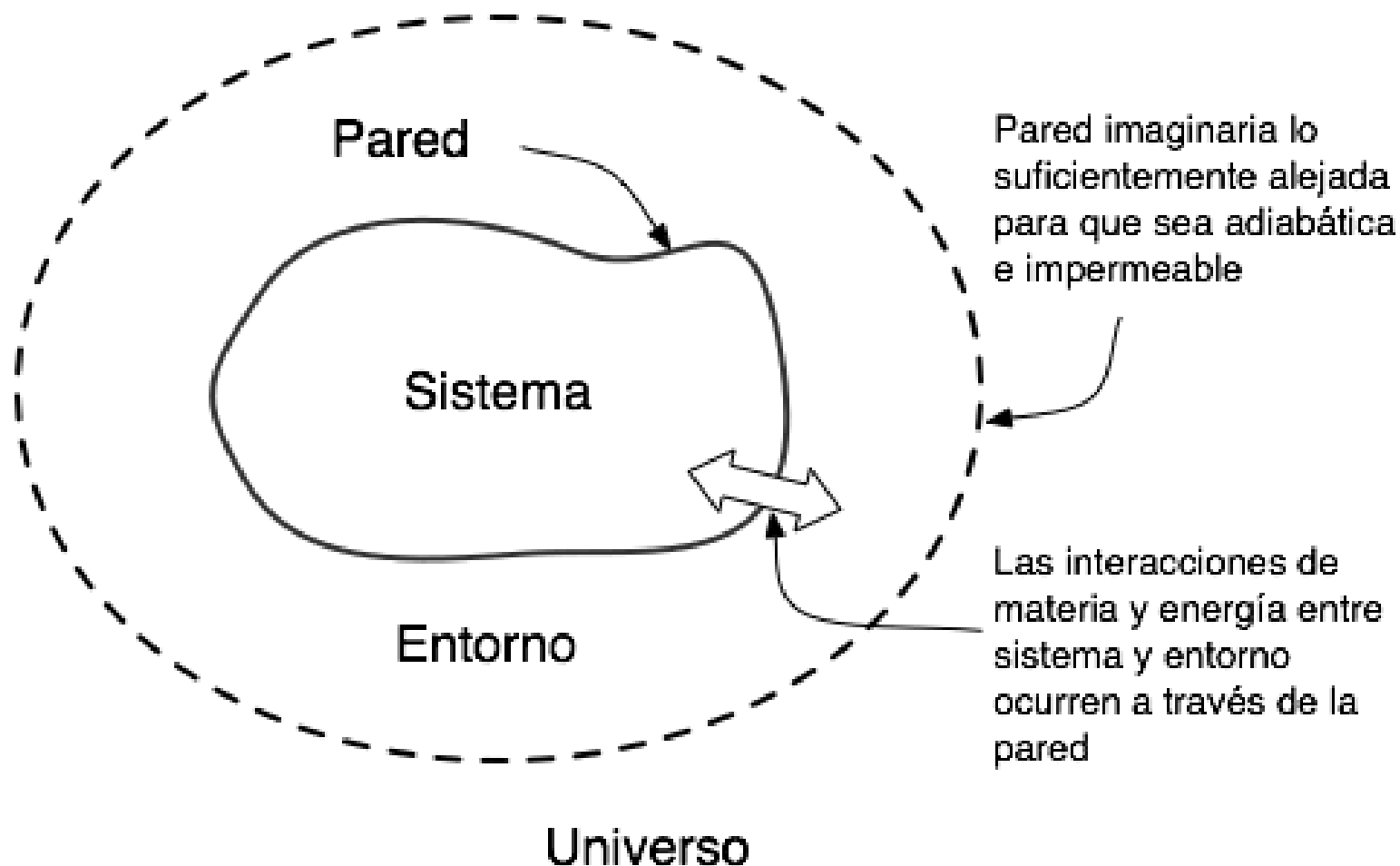


## Introducción



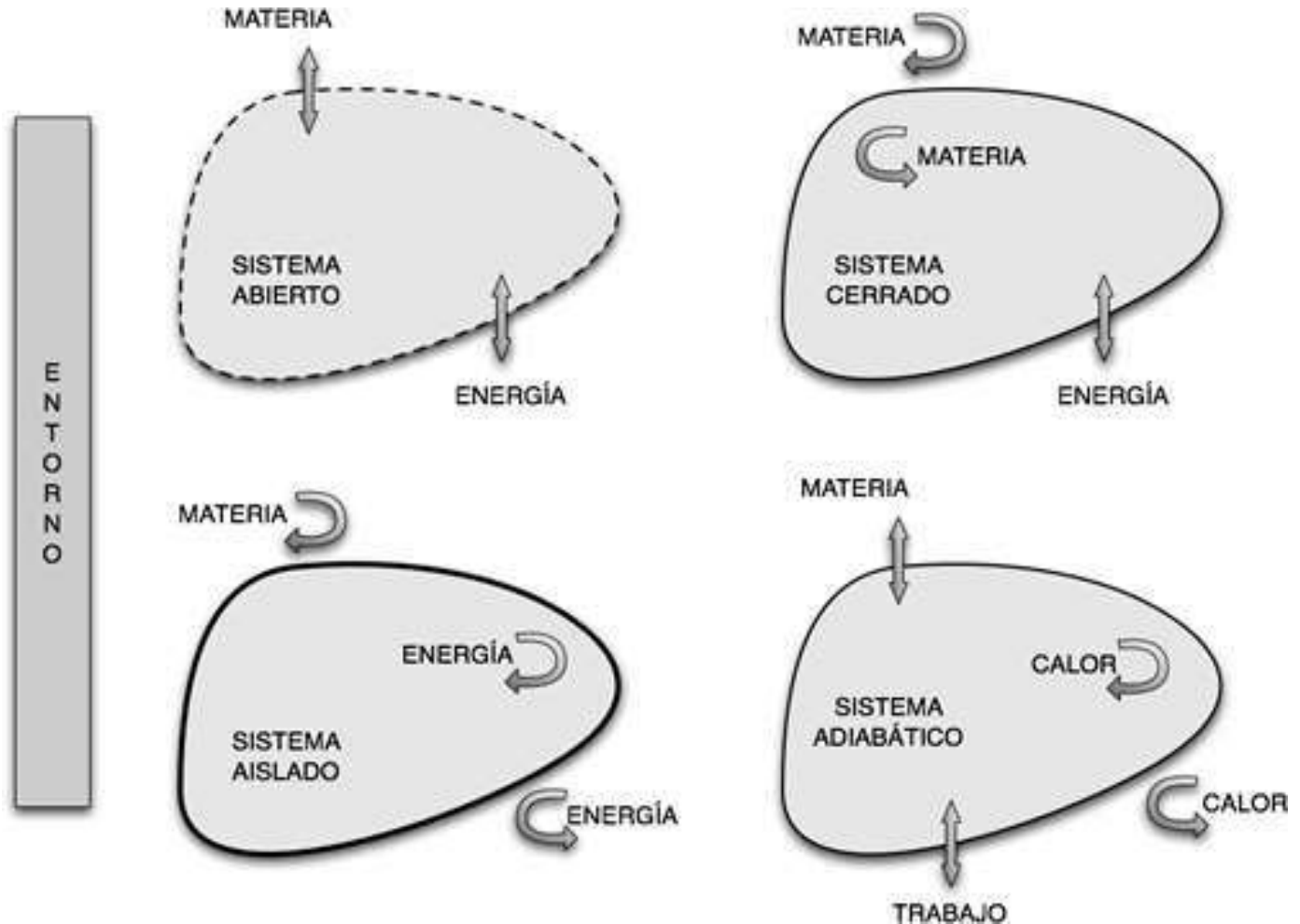
## Introducción

### Representación de un sistema en termodinámica



# Introducción

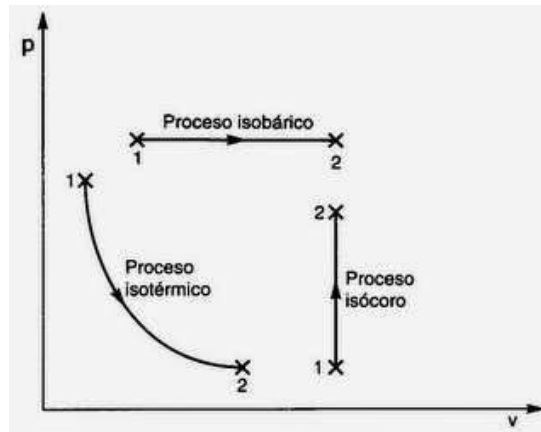
## Naturaleza de un sistema termodinámico



## Estado de un sistema termodinámico

La caracterización de un sistema termodinámico implica el establecer las variables o propiedades termodinámicas que influyen en él, ello es importante ya que su cuantificación macroscópica sirve medir su energía y el estado del sistema.

Las principales variables termodinámicas usadas para lograr este objetivo son el número de moles ( $n$ ), la presión ( $P$ ), el volumen ( $V$ ) y la temperatura termodinámica ( $T$ )



## Estado de un sistema termodinámico

Cuando un sistema es afectado por sus alrededores y la interacción tiene como consecuencia un cambio en el estado del sistema, se ha efectuado un proceso.

Al definir el concepto de función de estado termodinámico se consideran dos ideas:

- A cada punto del proceso le corresponde un valor determinado de presión, volumen, temperatura y energía; son las llamadas propiedades puntuales
- El cálculo de cada una de estas variables de estado está definido sólo considerando las condiciones finales ( $x_2$ ) e iniciales ( $x_1$ ) del proceso:

$$\Delta x_{total} = x_2 - x_1$$

Esta expresión es uno de los más importantes términos para calcular el valor de las funciones de estado presión, volumen, temperatura, energía y entalpía, y no así para el calor y el trabajo.

## Introducción

Un sistema termodinámico puede describir una serie de transformaciones que lo lleven desde un cierto estado inicial (en el que el sistema se encuentra a una cierta presión, volumen y temperatura) a un estado final en que en general las variables termodinámicas tendrán un valor diferente. Durante ese proceso el sistema intercambiará energía con los alrededores.

Los procesos termodinámicos pueden ser de tres tipos:

***Cuasi estático:*** es un proceso que tiene lugar de forma infinitamente lenta. Generalmente este hecho implica que el sistema pasa por sucesivos estados de equilibrio, en cuyo caso la transformación es también reversible.

***Reversible:*** es un proceso que, una vez que ha tenido lugar, puede ser invertido (recorrido en sentido contrario) sin causar cambios ni en el sistema ni en sus alrededores.

***Irreversible:*** es un proceso que no es reversible. Los estados intermedios de la transformación no son de equilibrio.

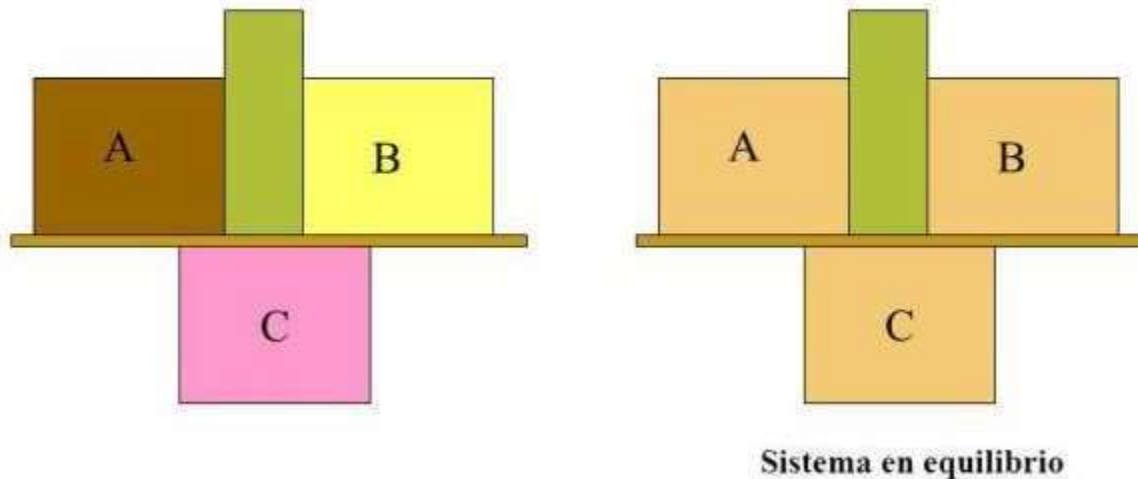
[https://youtu.be/46jT61KJ\\_70](https://youtu.be/46jT61KJ_70)

Procesos Termodinámicos 3:42

## Principio cero de la Termodinámica

Dos o más cuerpos en contacto que se encuentran a distinta temperatura alcanzan, pasado un tiempo, el equilibrio térmico (misma temperatura).

*“Cuando dos sistemas A y B están en equilibrio térmico con un tercero C, A y B también están en equilibrio térmico entre si”*



## Introducción

La expresión que relaciona la cantidad de calor que intercambia una masa  $m$  de una cierta sustancia con la variación de temperatura  $\Delta T$  que experimenta es:  $Q = mc\Delta T$ , donde  $c$  es el calor específico de la sustancia. El calor específico (o capacidad calorífica específica) es la energía necesaria para elevar en un 1 grado la temperatura de 1 kg de masa. Sus unidades en el Sistema Internacional son J/kg K.

Cuando se trabaja con gases es bastante habitual expresar la cantidad de sustancia en términos del número de moles  $n$ . En este caso, el calor específico se denomina capacidad calorífica molar  $C$ .

**$C_v$ :** es la cantidad de calor que es necesario suministrar a un mol de gas ideal para elevar su temperatura un grado mediante una transformación isocora.

**$C_p$ :** es la cantidad de calor que es necesario suministrar a un mol de gas ideal para elevar su temperatura un grado mediante una transformación isóbara.



## Calor latente

Cuando se produce un cambio de fase, la sustancia debe absorber o ceder una cierta cantidad de calor para que tenga lugar. El calor absorbido o cedido en un cambio de fase no se traduce en un cambio de temperatura, ya que la energía suministrada o extraída de la sustancia se emplea en cambiar el estado de agregación de la materia. Este calor se denomina calor latente.

**Calor latente (L)** o calor de cambio de estado, es la energía absorbida o cedida por unidad de masa de sustancia al cambiar de estado. De sólido a líquido este calor se denomina calor latente de fusión, de líquido a vapor calor latente de vaporización y de sólido a vapor calor latente de sublimación. El calor latente para los procesos inversos tiene el mismo valor en valor absoluto, pero serán negativos porque en este caso se trata de un calor cedido. En el Sistema Internacional, el calor latente se mide en J/kg.

<https://youtu.be/jAa4XynomsM> Calor latente y Calor sensible 4:01

## Introducción

### Primera Ley de la Termodinámica

Un sistema termodinámico puede intercambiar energía con su entorno en forma de trabajo y de calor, y acumula energía en forma de energía interna. La relación entre estas tres magnitudes viene dada por el principio de conservación de la energía.

La expresión de la primera ley de la termodinámica involucra la suma de energías asociadas a cambio en las condiciones de un sistema, tales energías son el trabajo  $W$ , el calor  $Q$ ; de tal manera se tiene que:

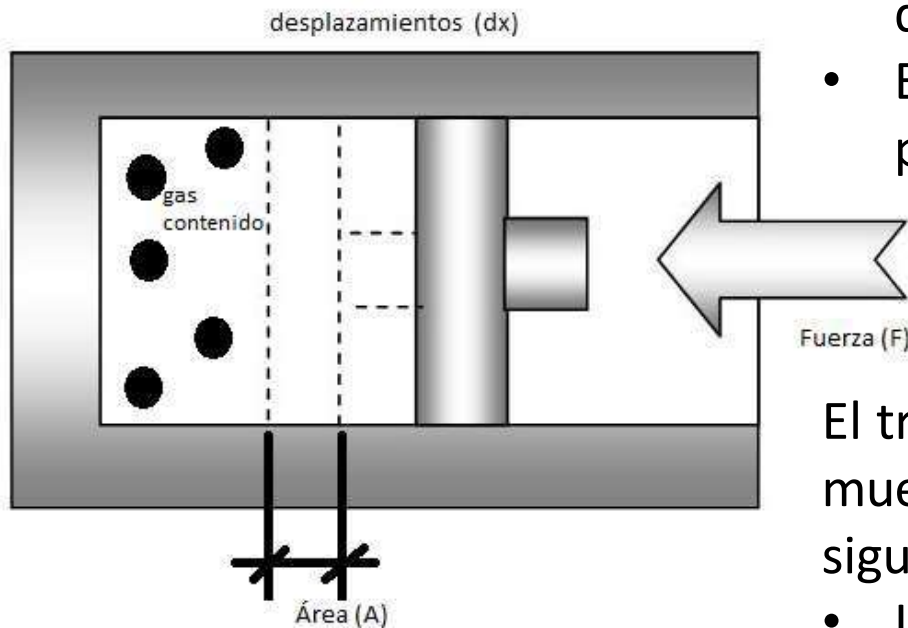
$$\Delta E = Q + W$$

El trabajo se define en función de las propiedades de estado de un sistema, a partir de considerar las interacciones de tipo mecánico en un sistema que contiene un gas, donde hay ausencia de transferencia de calor hacia los alrededores, encerrado en un recipiente de forma cilíndrica con área  $A$  en su sección transversal y provisto de un émbolo de peso  $F$  que puede deslizarse verticalmente, sin fricción y sin fugas de gas a lo largo del cilindro.

## Introducción

### Proceso cuasiestático de compresión

- Las moléculas del gas chocan contra las paredes ocasionando un desplazamiento ( $dx$ )
- Una de las paredes es un émbolo móvil de área ( $A$ )
- El número de colisiones se representa por una fuerza ( $F$ )



El trabajo  $W$  efectuado en el sistema que se muestra en la figura se caracteriza de la siguiente manera:

- La pared móvil del émbolo de área  $A$  se desplaza.
- Existe la aplicación de una Fuerza  $F$  que ocasiona un desplazamiento  $dx$

## Introducción

La energía producida en el sistema se expresa como el trabajo efectuado por la fuerza  $F$  a través del camino recorrido  $dx$ :

$$dW = -Fdx = -pAdx = -dV$$

con la presión del gas  $p$  y el cambio de volumen  $dV$ , el signo negativo indica que el sistema realiza trabajo (aumento de volumen) y su energía interna disminuye; mientras que si realiza trabajo sobre el sistema (disminución de volumen) su energía interna aumenta.

Otra forma de expresar el trabajo de un sistema en función de los cambios de volumen presentados es:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

La expresión anterior es la definición del trabajo termodinámico básica para un Sistema termodinámico reversible.

## Funciones de estado

**Entalpía (H):** flujo de calor en los procesos químicos efectuados a presión constante cuando el único trabajo es de presión-volumen», es decir, la cantidad de energía que un sistema intercambia con su entorno.

**Entropía (S):** es la medida directa de la aleatoriedad o del desorden de un sistema.

La entropía describe el grado en que los átomos, las moléculas o los iones se distribuyen en forma desordenada en una determinada región del espacio. En el caso de cualquier sustancia, las partículas en el estado sólido están más ordenadas que las del estado líquido y éstas, a su vez, están más ordenadas que las del estado gaseoso; para la misma cantidad molar de una sustancia:

$$S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}} \ll S_{\text{gas}}$$

## Segunda Ley de la Termodinámica

La entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y se mantiene constante en un proceso que se encuentra en equilibrio. Debido a que el universo está constituido por el sistema y los alrededores, para cualquier proceso el cambio de entropía del universo ( $\Delta S_{univ}$ ) es la suma de los cambios de entropía del sistema ( $\Delta S_{sist}$ ) y de sus alrededores ( $\Delta S_{alred}$ ).

Para un proceso espontáneo:  $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} > 0$

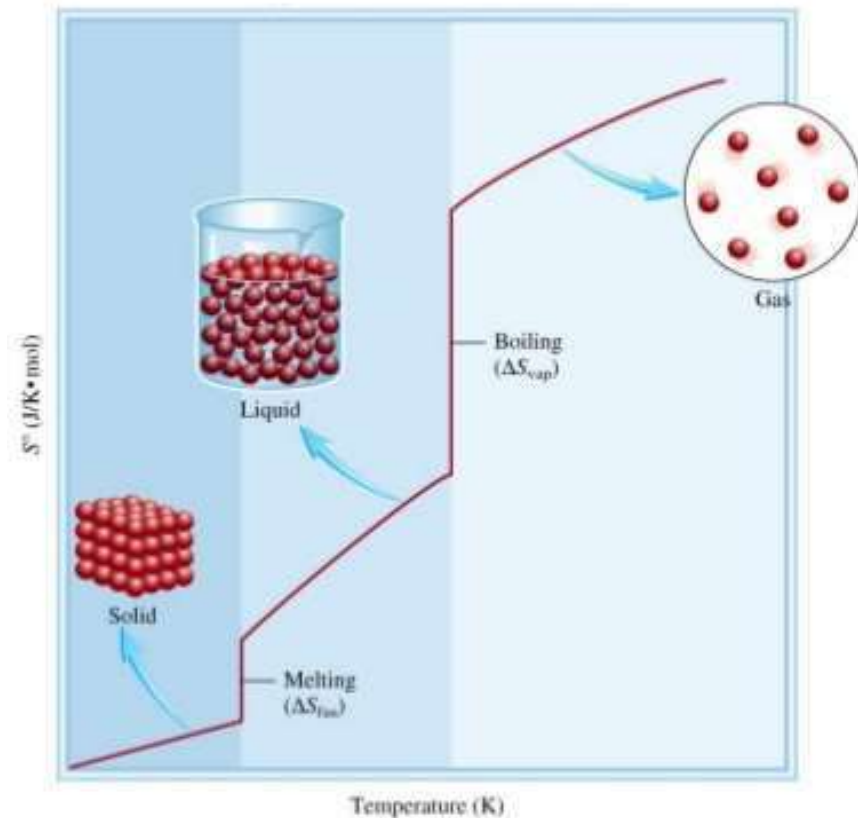
Para un proceso en equilibrio:  $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} = 0$

En tanto  $\Delta S_{alred} = \frac{-\Delta H_{sist}}{T}$

## Introducción

### Tercera Ley de la Termodinámica

La entropía de una sustancia cristalina perfecta es cero a la temperatura del cero absoluto. A medida que aumenta la temperatura la libertad de movimiento también se incrementa. Así la entropía de cualquier sustancia a temperatura superior a 0 K es mayor a cero. Si el cristal es impuro o tiene defectos, entonces su entropía es mayor a cero aun a 0 K porque no está perfectamente ordenado.



## Energía Libre de Gibbs

Para poder determinar la espontaneidad de una reacción de una manera directa se puede utilizar la función termodinámica *energía libre de Gibbs (G)*:

$$G = H - TS$$

Todas las cantidades de la ecuación son propiedades del sistema y T es su temperatura; por lo tanto G también es una función de estado al igual que H y S. El cambio de energía libre de un sistema para un proceso a temperatura constante es:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

En este contexto, la energía libre es la energía disponible para realizar un trabajo. Así si en una reacción particular se libera energía útil (es decir, si su  $\Delta G$  es negativo), podemos mencionar que la reacción es espontánea , sin importar lo que ocurra con el resto del universo.

$\Delta G < 0$  la reacción es espontánea en dirección directa.

$\Delta G > 0$  la reacción no es espontánea. Es espontánea en dirección opuesta.

$\Delta G = 0$  el sistema está en equilibrio. No hay cambio neto.



# Introducción

Ecuaciones Clave	
$C = mCe$	Capacidad calorífica
$q = mCe\Delta t$	Cálculo del intercambio de calor en función del calor específico
$q = C\Delta t$	Cálculo del intercambio de calor en función de la capacidad calorífica
$\Delta H_{reacción} = n\Delta H^{\circ}_f(productos) - m\Delta H^{\circ}_f(reactivos)$	Cálculo de la entalpía estándar de reacción
$\Delta E = q + w$	Expresión matemática para la primera ley de la termodinámica
$w = -P\Delta V$	Cálculo del trabajo realizado durante la expansión o la compresión de un gas
$H = E + PV$	Definición de entalpía
$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$	Cálculo del cambio de entalpía (o energía) para un proceso a presión constante
$\Delta E = \Delta H - RT\Delta n$	Cálculo del cambio de entalpía (o energía) para un proceso a presión constante

# Introducción

Ecuaciones Clave	
$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} > 0$	Segunda ley de la termodinámica (procesos espontáneos)
$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} = 0$	Segunda ley de la termodinámica (procesos en equilibrio)
$\Delta S^{\circ}_{reacción} = nS^{\circ}(\text{productos}) - mS^{\circ}(\text{reactivos})$	Cambio de entropía estándar de una reacción
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Cambio de energía libre a temperatura constante
$\Delta G^{\circ}_{reacción} = n\Delta G^{\circ}_f(\text{productos}) - m\Delta G^{\circ}_f(\text{reactivos})$	Cambio de energía libre estándar de una reacción
$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT\ln Q$	Relación entre cambio de energía libre, cambio de energía libre estándar y cociente de reacción
$\Delta G^{\circ} = -RT\ln K$	Relación entre el cambio de energía libre estándar y la constante de equilibrio

## Introducción. Resumen y repaso

La termodinámica es la ciencia que estudia la conversión del calor en trabajo o el proceso inverso, la conversión del trabajo en calor. Hemos visto que en esos procesos no sólo se debe conservar la energía, sino que también hay límites para la eficiencia.

- La primera ley de la termodinámica es un replanteamiento del principio de la conservación de la energía. Indica que el calor neto  $\Delta Q$  impartido a un sistema es igual al trabajo neto  $\Delta W$  realizado por el sistema más el cambio neto de la energía interna  $\Delta U$  del sistema. Simbólicamente:

$$\Delta Q = \Delta W + \Delta U \quad \text{Primera ley de la termodinámica}$$

- En termodinámica, el trabajo  $\Delta W$  suele realizarse sobre un gas. En esos casos el trabajo se representa en términos de la presión y el volumen. Un diagrama P-V es útil también para medir  $\Delta W$ . Si la presión es constante

$$\Delta W = P \Delta V$$

$\Delta W = \text{área bajo la curva P-V}$

## Introducción. Resumen y repaso

Se presentan casos especiales de la primera ley cuando una de las cantidades no se somete a un cambio.

a. Proceso adiabático

$$\Delta Q = 0 \quad \Delta W = -\Delta U$$

b. Proceso isocórico

$$\Delta V = 0 \quad \Delta W = 0 \quad \Delta Q = \Delta U$$

c. Proceso isotérmico

$$\Delta T = 0 \quad \Delta U = 0 \quad \Delta Q = \Delta W$$

d. Proceso isobárico

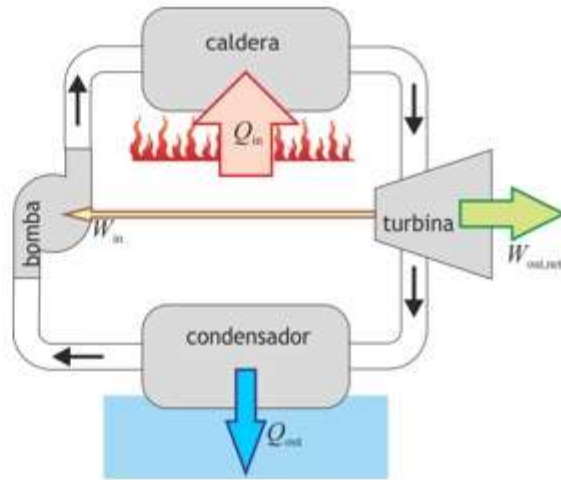
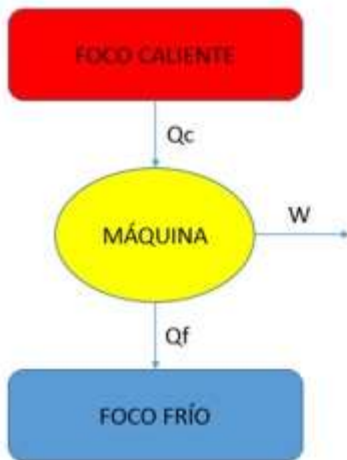
$$\Delta P = 0 \quad \Delta W = P \Delta V$$

- La segunda ley de la termodinámica impone restricciones a la posibilidad de satisfacer la primera. En suma, indica que en todo proceso tiene lugar cierta pérdida de energía a causa de las fuerzas de fricción u otras fuerzas de disipación. Un motor 100% eficiente, o sea, que convierte todo el calor de entrada en un trabajo útil de salida, no es posible.

## Introducción. Resumen y repaso

En general, una máquina térmica se representa tal como se muestra en la siguiente figura. El significado de los símbolos empleados en las ecuaciones siguientes puede tomarse de ella. El trabajo que realiza la máquina es la diferencia entre el calor de entrada y el de salida:

$$W = Q_{\text{ENT}} - Q_{\text{SAL}} \text{ Trabajo (kcal o J)}$$



<https://youtu.be/f4X0NokgJh0> Maquinas térmicas 11:48

## Introducción. Resumen y repaso

La eficiencia  $e$  de un motor es la razón entre la salida de trabajo y la entrada de calor. Se puede calcular para un motor ideal con cualquiera de las relaciones siguientes:

$$e = \frac{Q_{ent} - Q_{sal}}{Q_{ent}}$$

$$e = \frac{T_{ent} - T_{sal}}{T_{ent}} \text{ Eficiencia}$$

El refrigerador es una máquina térmica que funciona al revés. Una medida del rendimiento de esos aparatos es el grado de enfriamiento que se obtiene a cambio del trabajo que es necesario introducir en el sistema. El enfriamiento se produce a causa de la extracción del calor  $Q_{frio}$  del depósito de enfriamiento. El coeficiente de rendimiento  $K$  se obtiene ya sea con:

$$K = \frac{Q_{frio}}{Q_{calor} - Q_{frio}}$$

o

$$K = \frac{T_{frio}}{T_{calor} - T_{frio}}$$

## Introducción. Ejercicios

1. Un refrigerador ideal funciona entre los 500 y los 400 K. En cada ciclo extrae 800 J de un depósito frío. ¿Cuánto trabajo se lleva a cabo en cada ciclo y cuánto calor se libera al medio?

## Introducción. Ejercicios

Un refrigerador ideal funciona entre los 500 y los 400 K. En cada ciclo extrae 800 J de un depósito frío. ¿Cuánto trabajo se lleva a cabo en cada ciclo y cuánto calor se libera al medio?

Primero calcularemos el coeficiente de rendimiento  $K$  a partir de la temperatura proporcionada. Como  $K$  es la razón de calor extraído  $Q_{\text{frío}}$  (800 J) a calor de entrada, después determinamos el trabajo hecho en cada ciclo. El calor de salida puede entonces hallarse porque el trabajo es igual a la diferencia ( $Q_{\text{frío}} - Q_{\text{calor}}$ ).

**Solución:** Al sustituir las temperaturas absolutas se obtiene:

$$K = \frac{T_{\text{frío}}}{T_{\text{calor}} - T_{\text{frío}}} = \frac{400 \text{ K}}{500 \text{ K} - 400 \text{ K}}; \quad K = 4.00$$

Entonces el trabajo en un ciclo se determina, como sigue:

$$K = \frac{Q_{\text{frío}}}{W_{\text{ent}}} \quad \text{o} \quad W_{\text{ent}} = \frac{Q_{\text{frío}}}{K}$$

$$W_{\text{ent}} = \frac{800 \text{ J}}{4} = 200 \text{ J}$$



## Introducción. Ejercicios

Ahora, puesto que  $W_{\text{ent}} = Q_{\text{calor}} - Q_{\text{frio}}$ , es posible hallar  $Q_{\text{calor}}$  del modo siguiente:

$$Q_{\text{calor}} = W_{\text{ent}} + Q_{\text{frio}} = 200 \text{ J} + 800 \text{ J}$$
$$Q_{\text{calor}} = 1000 \text{ J}$$

Cabe advertir que en este ejemplo hemos usado el coeficiente de rendimiento máximo posible. En un refrigerador real, un valor de  $K$  más pequeño resulta en la necesidad de más de 200 J de trabajo por ciclo.

## Introducción. Ejercicios

2. Una máquina térmica realiza 240 J de trabajo durante el cual su energía interna disminuye en 400 J. ¿Cuál será el intercambio de calor neto de este proceso?

## Introducción. Ejercicios

2. Una máquina térmica realiza 240 J de trabajo durante el cual su energía interna disminuye en 400 J. ¿Cuál será el intercambio de calor neto de este proceso?

La energía interna disminuye, así que  $\Delta U$  es negativo; el trabajo lo efectúa un motor, así que  $\Delta W$  es positivo. La magnitud y el signo del intercambio de energía térmica  $\Delta Q$  se halla con base en la primera ley de la termodinámica.

### Solución:

Al sustituir  $\Delta U = -400 \text{ J}$  y  $\Delta W = +240 \text{ J}$  se obtiene

$$\begin{aligned}\Delta Q &= \Delta U + \Delta W = (-400 \text{ J}) + (240 \text{ J}) \\ &= -400 \text{ J} + 240 \text{ J} = -\mathbf{160 \text{ J}}\end{aligned}$$

El signo negativo del intercambio de calor indica que el calor neto es expulsado por el sistema. Si no hay cambio de fase, la temperatura del sistema disminuirá.

# UNITEC<sup>MR</sup>

---

Universidad Tecnológica de México

piensa **actúa** avanza