



Universidad Autónoma del Estado de México
Facultad de Ingeniería



Termodinámica

Material Didáctico

Dr. Jorge Alejandro Loza Yáñez

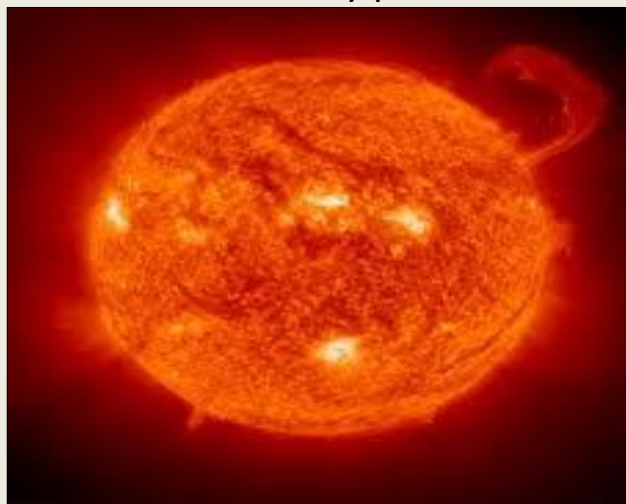
Relación:

ISES. Termodinámica. L43922. Unidad de competencia I. Propiedades de Sustancias Puras

Introducción al estudio de la fisicoquímica

Conceptos termodinámicos básicos I:

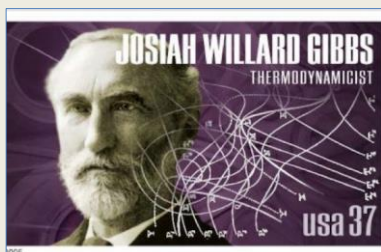
Sistemas, ciclos y procesos



1876

Fisicoquímica

Campo de estudio asignado tanto a escala macroscópica como subatómica al estudio de fenómenos que ocurren en sistemas químicos explicándolos en base a conceptos físicos.



“La fisicoquímica es el estudio de todo aquello que resulte interesante”

Definición!

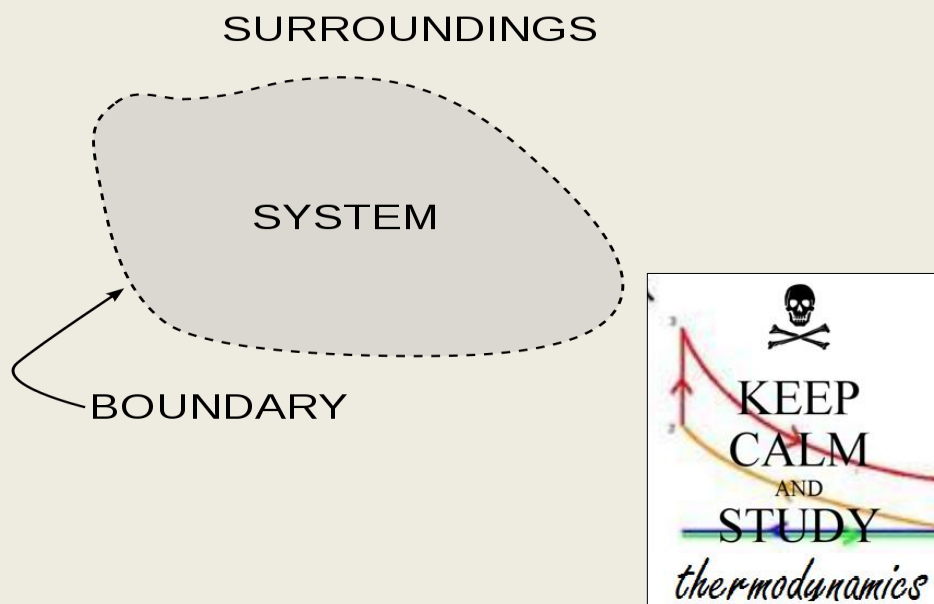
Termodinámica

- Ciencia que estudia el flujo y las relaciones entre distintas formas de energía cuando ocurren procesos, cambios o transformaciones físicas y químicas.
- Su estudio se basa y enfoca en los EVENTOS que ocurren en los llamados “Sistemas termodinámicos”
- Los sistemas son definidos como aquella porción del universo que es considerada para su análisis.
- Los sistemas pueden ser cualquier cosa: organismo, circuito, máquina, solución, matraz, tubo, tubería... etcétera.

Clasificación !

- **TD Clásica:** Dedicada al estudio de sistemas macroscópicos.
- El criterio para determinar que un sistema sea macroscópico se establece como sistemas que contienen una cantidad de materia cuya masa sea mayor a 10^{-18} kg. *Propiedades emergentes*
- **TD Estadística:** Dedicada al análisis de sistemas tan pequeños como un solo átomo o molécula.

Definición de sistemas (desde 1824)





Conceptos !

Clasificación de las fronteras (boundaries)

Por el flujo de energía:

- Adiabáticas: No permiten el flujo de energía entre el sistema y los alrededores.
- Diatérmicas: Si permiten el flujo de energía entre el sistema y los alrededores.

Por la transferencia de masa:

- Permeables: Libre flujo de materia ambos sentidos.
- Semipermeables: Flujo selectivo de materia en un sentido (Osmosis)
- Impermeables: No existe flujo de materia en ningún sentido.

Clasificación de los sistemas

- **Abiertos:**

Permiten la transferencia de masa
Permiten la transferencia de energía

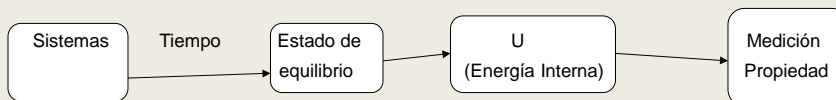
- **Cerrados:**

No Permiten la transferencia de masa
Permiten la transferencia de energía

- **Aislados:**

No Permiten la transferencia de masa
No Permiten la transferencia de energía

Equilibrio de sistemas



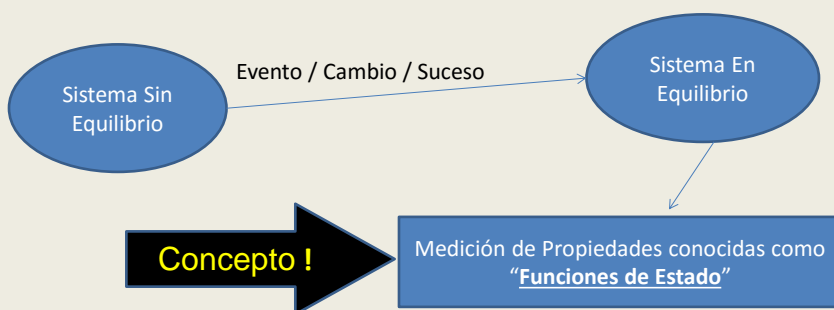
- El equilibrio es concebible con más facilidad en Sistemas Aislados.
- Usualmente en sistemas abiertos o cerrados, el equilibrio se establece cuando ocurre o se considera un **“Estado Estacionario”**. Es decir, el flujo de cambio de energía y/o materia transcurre de manera predecible, por lo tanto cuantificable matemáticamente en lapsos prolongados de acuerdo a una **“Tasa”** de transferencia.

Conceptos !

- Cuando la Tasa de transferencia cambia por un proceso complejo, errático, caótico o estocástico se conoce como **“Estado Transiente”**.
- La tasa de transferencia existe siempre debido a la denominada **“Fuerza Impulsora”** (Driving Force) esto puede ser una diferencia de concentraciones, temperaturas, energías cinética o potencial entre dos o más sistemas.

Propiedades de los sistemas

- Expresan a través de cantidades físicas medibles el estado energético de un sistema cuando este se encuentra en equilibrio. Son un “reflejo” de la energía interna del sistema.
- Se miden como un valor después de ocurrido un Evento o etapa de cambio en un sistema, no importando como haya sido ese evento.



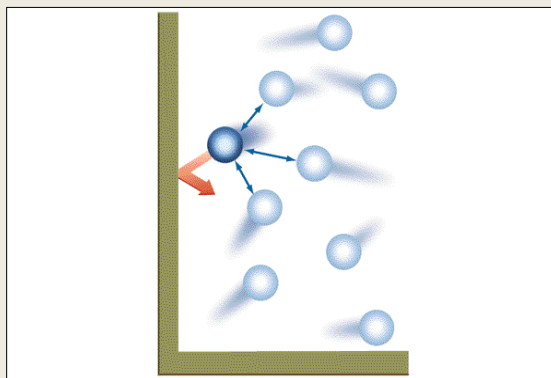
Clasificación de Propiedades

Tiempo	No dependen del tiempo
Velocidad de reacción	Presión
Velocidad de difusión	Densidad
Velocidad de conductancia	Temperatura
Velocidad de Flujo	Índice de refracción

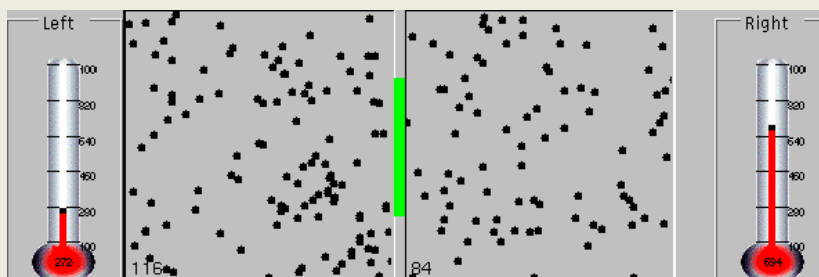
Intensivas (No dependen de la cantidad de sustancia contenida en un sistema)	Extensivas (Si dependen de la cantidad de sustancia contenida en el sistema)
Presión (P)	Masa (kg, g)
Temperatura (T)	Volumen (V, mL)
Tensión superficial (τ)	Distancia (d)
Fuerza electromotriz (f.e.m.)	Carga electrostática (C)
Densidad de Flujo Magnético (B)	Cantidad de sustancia (mol)
Viscosidad (μ)	Radioactividad (c.p.m, Bq)

Describir un sistema requiere de al menos 1 Intensiva + 1 extensiva

Conceptos termodinámicos básicos II: Equilibrio y Ley 0 de la termodinámica

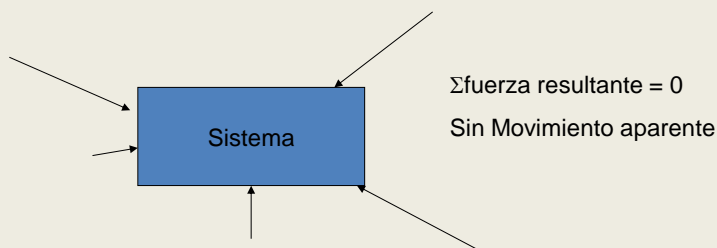


NOCIONES DE EQUILIBRIO



Equilibrio Mecánico

- Equilibrio que se logra cuando la resultante las fuerzas aplicadas sobre un sistema es nula.
- Equilibrio más evidente de percibir macroscópicamente por la manifestación de movimiento.
- “El notar un sistema como estático no implica necesariamente la inexistencia de fuerzas actuando sobre él”



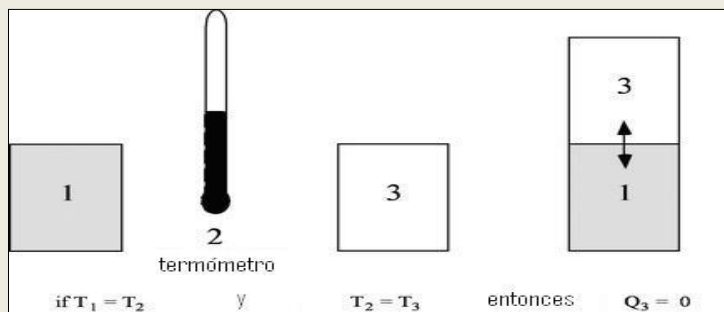
Equilibrio térmico

- Toda sustancia emite un flujo de energía hacia los alrededores denominado “calor” directamente proporcional a la temperatura del sistema y de los alrededores. El gradiente de Temperaturas es la “Fuerza Impulsora”.
- Ocurre cuando en un sistema macroscópico los cambios medibles de temperatura han cesado en un lapso suficiente con respecto a la T de alrededores
- El equilibrio térmico no implica uniformidad cinética absoluta en los átomos o moléculas del sistema.
- La denominada Ley 0 de la termodinámica expresa las implicaciones de este equilibrio.

Ley!

Ley 0 de la Termodinámica

- Si dos sistemas A y B están en equilibrio térmico, y, a la vez B está en equilibrio térmico con un sistema C, entonces A y C están en equilibrio térmico”.



- Establece un estado de misma temperatura entre sistemas. Es decir un equilibrio térmico.
- Implica que la energía siempre fluye del sistema con mayor energía al de menor energía.
- Este principio es fundamental, describe el comportamiento de la temperatura. Fue formulado formalmente hasta después de haberse enunciado las otras tres leyes.



Equilibrio Químico

- Para cualquier reacción química:



- Se considera eq. Químico cuando la velocidad a la cuál se forman los productos iguala a la velocidad a la cuál estos últimos se reconvierten a reactivos.
- Estas velocidades pueden ser tan pequeñas como milonésimas de segundo o tan grandes como la edad del universo.

Equilibrio dinámico

- Describe sistemas abiertos o cerrados en estado estacionario. Es decir cuando la tasa de influentes (energía y/o materia) es igual al tasa de efluentes de tal forma que la composición del sistema no cambia en función del tiempo.
- La ley de Henry es un típico caso:
$$P = kc$$
- La constante de disociación de ácidos bases (sistema homogéneo)
- El equilibrio de calor irradiado naturalmente entre sistemas: Principio de Prevost.

Equilibrio termodinámico

- Cuando coexisten equilibrio mecánico, térmico, químico y de radiación térmica.
- Determinado por el valor de propiedades intensivas (P, T)
- Ocurre por procesos de termalización: alcanzan equilibrio térmico mediante interacciones mutuas que transfieren energía cinética (momentum).
- Involucra el alcanzar un estado de mínima energía interna.

- Involucra el cese de intercambio de energía térmica por flujos de calor entre sistemas.
- No existen “Fuerza impulsoras” dentro del sistema.
- El sistema ya no experimenta cambios cuando es aislado de sus alrededores.
- Dos sistemas se encuentran en equilibrio térmico cuando sus temperaturas son las mismas.
- Dos sistemas se encuentran en equilibrio mecánico cuando sus presiones son las mismas.
- Dos sistemas se encuentran en equilibrio químico cuando sus difusividades o potenciales químicos son los mismos



Reflexión !

La paradoja del equilibrio:

Para poder medir cualquier propiedad de un sistema, este debe estar “en equilibrio”, es decir no cambiar por un periodo de tiempo, sin embargo, de nada serviría medir una propiedad si ese mismo sistema no cambia en función del tiempo a otro estado ya que la propiedad cuantitativa seguiría siendo la misma.

Por lo tanto el sistema, debe necesariamente “perder” el equilibrio aunque sea por un instante para poder transformarse.

Esa condición solamente macroscópica se denomina: **CUASIEQUILIBRIO** y ocurre en virtud de un potencial o fuerza impulsora que condiciona el cambio natural.

Condiciones de equilibrio

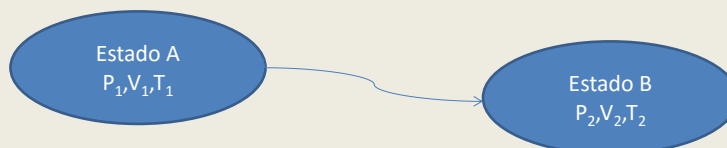
Los potenciales termodinámicos

- Para un sistema aislado, $\Delta S = 0$ en el equilibrio.
- Para un sistema a volumen y temperatura constantes, $\Delta A = 0$ en el equilibrio.
- Para un sistema a presión y temperaturas constante, $\Delta G = 0$ en el equilibrio.

Concepto !

Cambios:

- Diferencias medibles de cualquier propiedad entre un estado final (B) y un estado inicial (A).
- Cambios grandes: Ej. $T_b - T_a = \Delta T$ (Delta)
- Cambios pequeños: Ej. $T_b - T_a = dT$ (Diferencial)



Las funciones de Estado

- Debido a que las propiedades medibles en un sistema cambian cuando el sistema cambia y permanecen constantes cuando el sistema se encuentra en equilibrio, entonces se conoce a las **propiedades** con el nombre de:

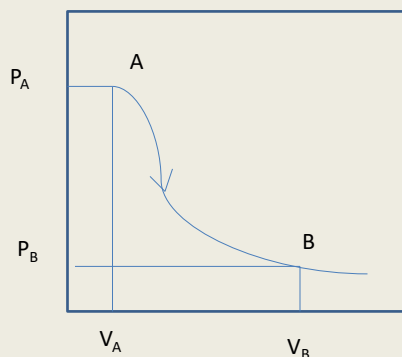
“Funciones de Estado”

Puede cuantificarse el cambio de cualquier función de Estado si se conoce el estado inicial y final de un sistema cuando el sistema se considera en condiciones de equilibrio o *cuasiequilibrio*.

Concepto !

Diagrama Indicador

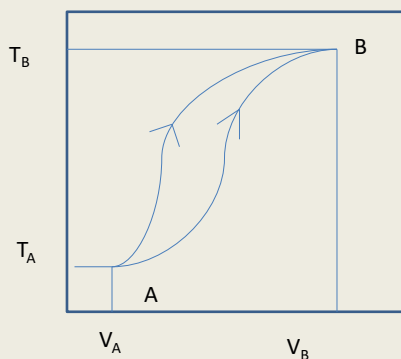
- Representación gráfica de los cambios en los valores numéricos de las propiedades que ocurren en un sistema



Trayectoria: Sucesión de cambios que experimenta un sistema respecto a mínimo dos variables.

Proceso: Sucesión exacta de Estados a lo largo de una Trayectoria. Es la evolución energética de un sistema.

- La cuantificación de las Funciones de Estado es independiente de la trayectoria del proceso. Sólo se determina por: Estado final (B) y Estado Inicial (A) del sistema.



**Conceptos !**

Tipos de Procesos

- Reversible: Proceso cuya sucesión de cambios entre un estado final e inicial SIEMPRE pueden considerarse en equilibrio. ¡OJO!
- Irreversible: Proceso en el que no se pueden cuantificar las funciones de estado a lo largo de TODA la trayectoria.

**Vocabulario !**

- Isotérmico: Temperatura es constante
- Isobárico: Presión es constante
- Isocórico: Volumen es constante
- Adiabático: No existe transferencia de calor
- Cíclico: Mismo estado final e inicial
- Isoentrópico: Con entropía constante
- Isoentálpicos: Con Entalpía constante
- Politrópico: Cumple la relación $PV^n = \text{constante}$
- Cuasiestático: Proceso infinitamente lento. Infinitesimalmente cercanos al equilibrio.