



Universidad Autónoma del Estado de México
Unidad Académica Profesional Tlanguistenco

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

Unidad Académica Profesional Tlanguistenco

Programa educativo: Ingeniería en Plásticos

Unidad de Aprendizaje: **Termodinámica**

Unidad 1.- Conceptos básicos de Termodinámica

Por:

M. en C. Isaias Alcalde Segundo

Agosto de 2018



UNIDAD 1. CONCEPTOS BÁSICOS

- 1.1 Introducción
- 1.2 Sistemas y volúmenes de control
- 1.3 Variables de estado
- 1.4 Procesos y ciclos
- 1.5 Primera ley de la termodinámica
- 1.6 Calor y trabajo



1.1 Introducción

CONCEPTO DE TERMODINÁMICA

- ▶ La palabra proviene de dos palabras griegas: *thermé* que significa “calor”, y *dynamis*, cuyo sentido original es “fuerza”.
- ▶ Etimológicamente, TERMODINÁMICA, sería la ciencia que estudia los cambios en los sistemas físicos en los que interviene el calor.
- ▶ *La termodinámica es la ciencia del calor*



CONCEPTO DE LA TERMODINÁMICA

La **ENERGÍA**, palabra griega que significa fuerza en acción, o capacidad para producir trabajo, es el protagonista principal de la Termodinámica.

La **TERMODINÁMICA** es la Ciencia que estudia la conversión de unas formas de energías en otras.

La **termodinámica** es la *parte de la física* que estudia los *estados de los sistemas materiales macroscópicos*, y los cambios que pueden darse entre esos estados, en particular, en los que respecta a *temperatura, calor y energía*.



La Termodinámica se desarrolla a partir de cuatro Principios o Leyes:

- a. **Principio Cero:** permite definir la **temperatura** como una propiedad.
- b. **Primer Principio:** define el concepto de **energía** como magnitud conservativa.
- c. **Segundo Principio:** define la **entropía** como magnitud no conservativa, una medida de la dirección de los procesos.
- d. **Tercer Principio:** postula algunas propiedades en el cero absoluto de temperatura.

El desarrollo histórico de esta ciencia no ha sido ciertamente línea.



Peter William Atkins ha expuesto así la cronología de las leyes termodinámicas (The Second Law, Scientific American Library 1984):

"There are four laws. The third of them, the Second Law, was recognized first; the first, the Zeroth Law, was formulated last; the First Law was second; the Third Law might not even be a law in the same sense as the others. Happily, the content of the laws is simpler than their chronology, which represents the difficulty of establishing properties of intangibles."



Universidad Autónoma del Estado de México
Unidad Académica Profesional Tianguistenco



DIMENSIONES Y UNIDADES

NOMENCLATURA DE MAGNITUDES INTENSIVAS Y EXTENSIVAS

Las **magnitudes extensivas**, p.ej. V , E , U ó A (área), se expresan con mayúsculas. La masa y el número de moles se denominan m y N .

Las **magnitudes intensivas específicas**, p.ej. v (volumen específico $\equiv V/m$), ρ (densidad $\equiv m/V$) ó u (energía interna específica $\equiv U/m$), se expresan en minúsculas. Las magnitudes intensivas puras, presión y temperatura (P y T), en mayúsculas.

Las **magnitudes intensivas molares**, p.ej. v (volumen molar $\equiv V/N$), ρ (densidad molar $\equiv N/V$) ó u (energía interna molar $\equiv U/N$), se emplean en minúsculas y con raya superior.



VOLUMEN, VOLUMEN ESPECÍFICO Y DENSIDAD

Estas propiedades se pueden definir de la siguiente manera:

Volumen (V) es el espacio que ocupa una sustancia; se mide en metros cúbicos (m^3).

Volumen específico (v) es el espacio que ocupa la unidad de masa de una sustancia; se mide en metros cúbicos por kilogramo (m^3/kg).

Densidad (ρ) es la masa de la unidad de volumen de una sustancia; se mide en kilogramos por metro cúbico (kg/m^3).



Presión

La presión se define como la fuerza por unidad de superficie ejercida por un fluido sobre una superficie real o imaginaria, en dirección normal a la superficie.

En unidades SI la presión se mide en newton por metro cuadrado (N/m^2), unidad denominada Pascal (Pa).

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2 = 0,1 \text{ MPa} = 100 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ N/m}^2 = 1,01325 \text{ bar} = 101,325 \text{ kPa}$$



Unidades de presión

Nombre	Símbolo	Valor
Pascal	1 Pa	1 N m ⁻² , 1 kg m ⁻¹ s ⁻²
Bar	1 bar	105 Pa
Atmósfera	1 atm	101 325 Pa
Torr	1 Torr	(101 325/760) Pa = 133.32... Pa
Milimetro de mercurio	1 mmHg	133.322... Pa
Libra por pulgada cuadrada	1 psi	8.849 757... kPa



La presión puede medirse de dos maneras, la primera en términos absoluto y la segunda en términos relativos

- **Presión absoluta.** Se mide con relación al cero absoluto o vacío total.

$$P \text{ absoluta} = P \text{ manométrica} + P \text{ atmosférica}$$

- **Presión relativa.** Se mide con respecto a la presión atmosférica, es decir, su valor cero corresponderá al valor de la presión absoluta atmosférica.
- **Presión atmosférica.** Es la presión que ejerce la atmósfera sobre todos los cuerpos de la tierra o que están en el interior de la atmósfera.



Otro tipo de medida (presión diferencial)

- a) Presión de vacío
- b) Presión manométrica
- c) Presión hidrostática
- d) Presión de línea
- e) Presión diferencial



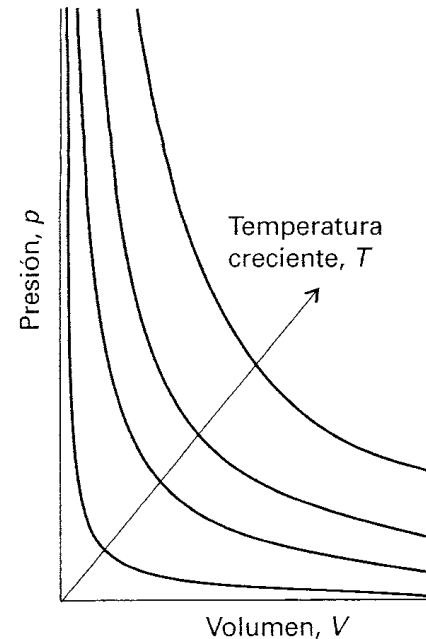
Leyes de los gases

a) Las leyes particulares de los gases

Ley de Boyle.

A una temperatura constante y para una masa dada de un gas, el volumen del gas varía de manera inversamente proporcional a la presión absoluta que recibe.

$$PV = k$$



Dependencia presión-volumen de una cantidad fija de gas a diferentes temperaturas. Cada curva es una hipérbola ($pV = \text{constante}$)



Leyes de los gases

- **Ley de Boyle.** A una temperatura constante y para una masa dada de un gas, el volumen del gas varía de manera inversamente proporcional a la presión absoluta que recibe.

$$PV = k$$

- **Ley de Charles.** A una presión constante y para una masa dada de un gas, el volumen del gas varía de manera directamente proporcional a su temperatura absoluta.

$$\frac{V}{T} = k$$

- **Ley de Gay-Lussac.** A un volumen constante y para una masa determinada de un gas, la presión absoluta que recibe el gas es directamente proporcional a su temperatura absoluta.

$$\frac{P}{T} = k''$$



b) La ley combinada de los gases

$$pV = cte \cdot nT$$

$$pV = nRT$$

Ecuación del gas ideal

La constante de los gases expresada en diferentes unidades, R.

8.314 J K⁻¹mol⁻¹.

8.20578 x 10⁻² L atm K⁻¹mol⁻¹

8.31451 x 10⁻² L bar K⁻¹ mol⁻¹

8.31451 Pa m³ K⁻¹ mol⁻¹

62.364 L Torr K⁻¹ mol⁻¹

1.98722 cal K⁻¹mol⁻¹



Termómetros y escalas termométricas

La temperatura es una propiedad esencial en Termodinámica. Su unidad es el kelvin (K).

La Ley Cero de la Termodinámica postula que es posible medir la temperatura, es decir, que la temperatura es una propiedad.

Sistema	Variable fija	Propiedad termométrica
Líquido en vidrio	Presión P	Longitud de la columna L
Alambre de P_t	Diferencia de potencial V	Resistencia eléctrica R
Termopar	Diferencia de potencial V	Fuerza electromotriz E
Gas en bulbo	Presión P	Volumen V
Gas en bulbo	Volumen V	Presión P



OTRAS ESCALAS DE TEMPERATURAS

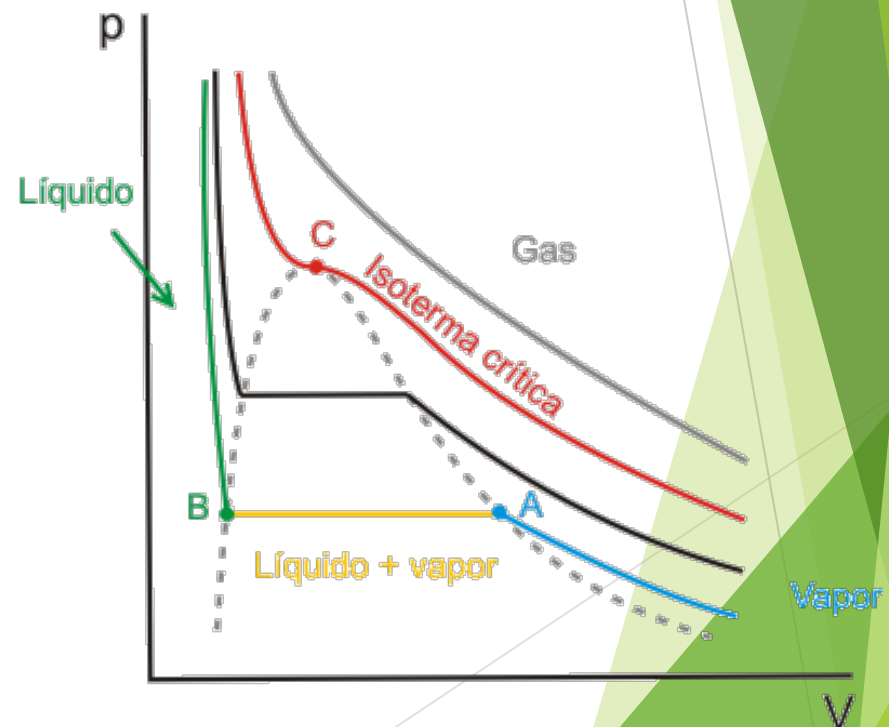
- a. Celsius: $t [^{\circ}\text{C}] = T [\text{K}] - 273,15$; $\Delta t [^{\circ}\text{C}] = \Delta T [\text{K}]$
- b. Fahrenheit: $t [^{\circ}\text{F}] = t [^{\circ}\text{C}] * 1,8 + 32$; $\Delta t [^{\circ}\text{F}] = \Delta t [^{\circ}\text{C}] * 1,8$
- c. Rankine: $T [^{\circ}\text{R}] = T [\text{K}] * 1,8 = t [^{\circ}\text{F}] + 459,67$;
 $\Delta T [^{\circ}\text{R}] = \Delta T [\text{K}] * 1,8 = \Delta t [^{\circ}\text{F}]$



Los gases reales

Gases reales

- Un **gas real** se define como un gas con un comportamiento termodinámico que no sigue la ecuación de estado de los gases ideales.
- Un gas puede ser considerado como real, a elevadas presiones y bajas temperaturas, es decir, con valores de densidad bastante grandes.





Los gases reales

Gases reales

a) Interacciones moleculares

- El factor de compresión
- Coeficientes del virial
- La condensación
- Las constantes críticas

b) La ecuación de van der Waals

- Fiabilidad de la ecuación
- Las características de la ecuación

c) El principio de los estados correspondientes



Universidad Autónoma del Estado de México
Unidad Académica Profesional Tianguistenco

Ecuación de van der Waals

$$\left(p + a \frac{n}{V}\right)(V - nb) = nRT$$

La constante a y b dependen del gas cuyo comportamiento se este estudiando



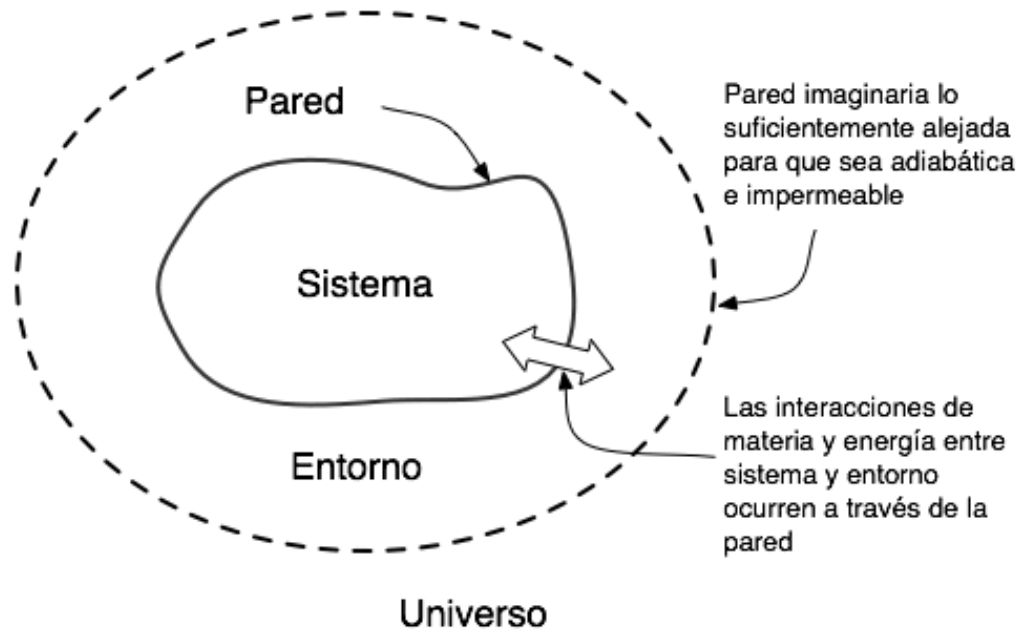
Otras ecuaciones de estado

Ecuación	Su expresión en estados correspondientes
Dieterici $P = \frac{RTe^{-a/\bar{V}RT}}{\bar{V} - b}$	$P_r = \frac{T_r e^{(2-2/P_r T_r)}}{2V_r - 1}$
Berthelot $\left(P + \frac{a}{T\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT$	$P_r = \frac{8}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r}$
Ecuación virial $P\bar{V} = RT \left(1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \frac{D}{\bar{V}^3} + \dots\right)$	
Ecuación virial en función de la presión $P\bar{V} = RT(1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots)$	



1.2 Sistemas y volúmenes de control

¿SISTEMA, PARED, ENTORNO, UNIVERSO?





Universidad Autónoma del Estado de México
Unidad Académica Profesional Tianguistenco



SISTEMA + ENTORNO (O MEDIO AMBIENTE) = UNIVERSO



Sistemas y sus restricciones

- **Sistema termodinámico.**- Está constituido por cierta cantidad de materia o radiación del espacio que se considera para su estudio.
- **Alrededores.**- La parte del sistema que interacciona con el sistema constituye sus alrededores. El grado de interacción con sus alrededores dependerá de la naturaleza de sus paredes.



Tipos de paredes

- **Paredes adiabáticas.** Son aquellas que no permiten que un sistema modifique su grado relativo de calentamiento. Solo permite interacciones en forma de trabajo entre el sistema y su entorno.
- **Paredes diatérmicas.** Son aquellas que permiten interacciones que modifiquen el grado relativo de calentamiento. Una pared **diatérmica** permite interacciones de energía de otras formas que no son trabajo.

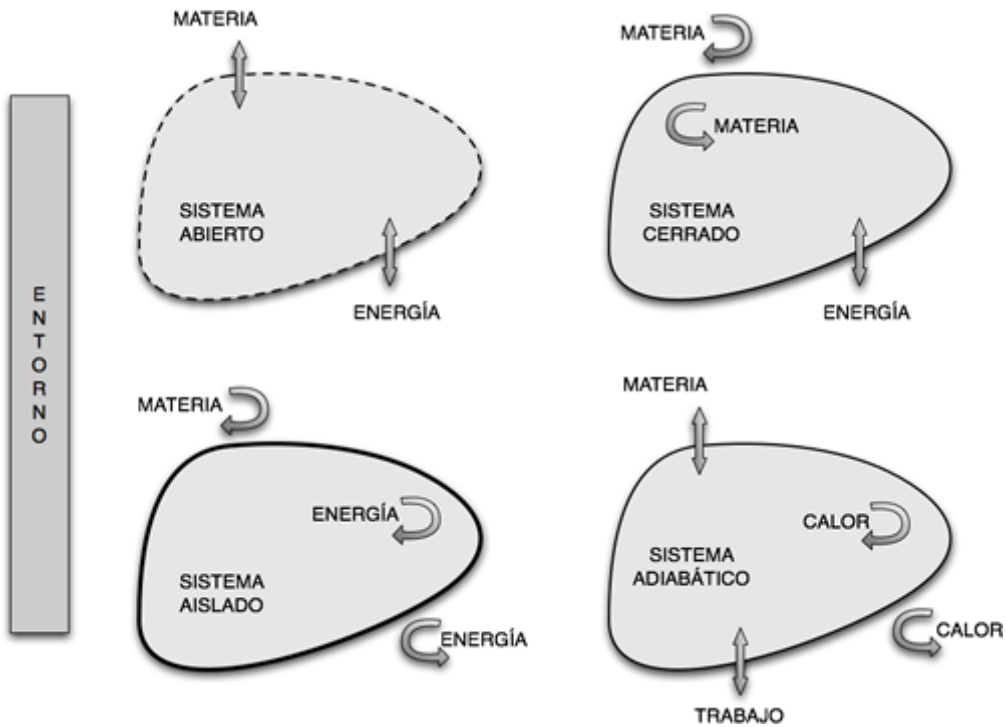


En virtud de la naturaleza de las paredes, los sistemas termodinámicos se pueden clasificar en:

- 1 **Sistema cerrado.** Tiene paredes impermeables al paso de la materia; el sistema no puede intercambiar materia con sus alrededores, y su masa permanece constante.
- 2 **Sistema abierto.** Puede existir intercambio de materia o de alguna forma de energía con sus alrededores.
- 3 **Sistema aislado.** No puede tener absolutamente ningún intercambio con sus alrededores: la pared resulta impermeable a la materia y a cualquier forma de energía mecánica o no mecánica.



Universidad Autónoma del Estado de México
Unidad Académica Profesional Tlanguistenco





Universidad Autónoma del Estado de México
Unidad Académica Profesional Tianguistenco

SISTEMA	CLASIFICACION	COMENTARIOS
Una célula	abierto	Hay intercambio de materia con los alrededores, así como de calor y trabajo
Un huevo de gallina	abierto	La cáscara del huevo permite el pasaje de gases. Este sistema tampoco es adiabático, pues permite el pasaje de calor de la madre.
Una cápsula espacial	cerrado	No se permite el intercambio de materia con el exterior, pero sí recibe energía desde fuera (como radiación)
El Universo	aislado	Por definición



Variables termodinámicas o propiedades de las sustancias

- a. **Propiedades extensivas:** Son aquellas que dependen del tamaño del sistema.

Por ejemplo: la masa, el volumen, y todas las clases de energía.

- b. **Propiedades intensivas:** son aquellas que son propias del sistema, es decir no dependen del tamaño del sistema. Son independientes del tamaño, masa o magnitud del sistema.

Por ejemplo la presión, temperatura, viscosidad y altura.

Las propiedades extensivas se convierten en intensivas si se expresan por unidad de masa (**propiedad específica**), de moles (**propiedad molar**) o de volumen (**densidad de propiedad**).



Variables termodinámicas

TIPO	EXTENSIVO	INTENSIVO
Relacionadas con la masa	Masa	Densidad Concentración de un soluto
P-V-T	Volumen	Volumen específico (vol/masa) Volumen molar (vol/num.de moles) Presión Temperatura
Energía térmica	Capacidad calorífica Energía Entropía Entalpía Energía libre	Calor específico (cap.cal/masa) Energía molar Entropía molar Entalpía molar Potencial químico
Otras propiedades		Constante dieléctrica Índice de refracción Viscosidad



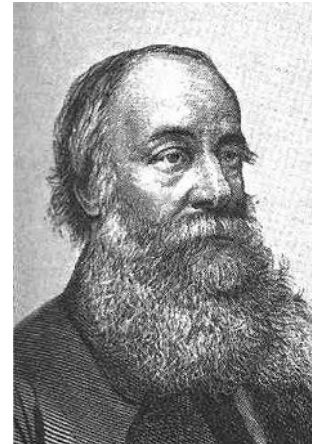
Universidad Autónoma del Estado de México
Unidad Académica Profesional Tianguistenco

Ley cero de la Termodinámica

Ley cero, calor y temperatura



Sadi Carnot
(1796-1832)



James Joule
(1818-1889)

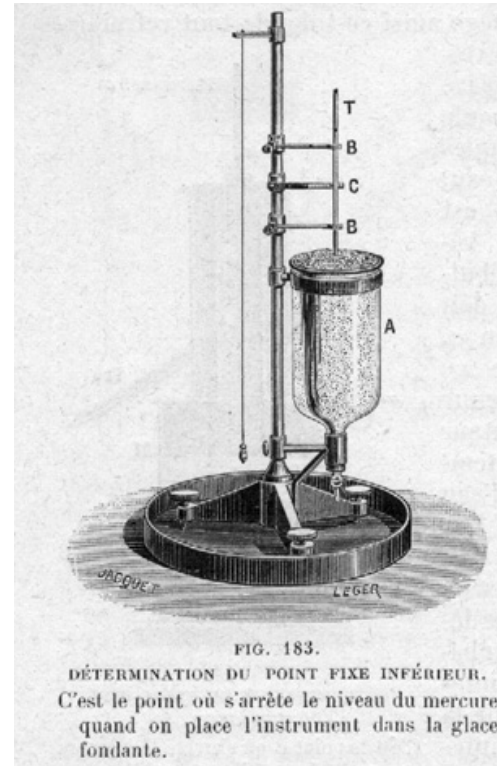


Universidad Autónoma del Estado de México
Unidad Académica Profesional Tianguistenco

La temperatura es la propiedad de los sistemas termodinámicos que permite cuantificar las nociones táctiles intuitivas de caliente y frío.

El Principio Cero asegura la operatividad y significado físico del concepto de temperatura.

La Ley Cero de la Termodinámica postula que es posible medir la temperatura, es decir, que la temperatura es una propiedad.





Principio Cero

Dos sistemas aislados A y B, puestos en contacto diatermo prolongado, acaban por alcanzar el equilibrio térmico. Si los sistemas A y B están cada uno por separado en equilibrio térmico con un tercer sistema C, entonces están también en equilibrio térmico entre sí.

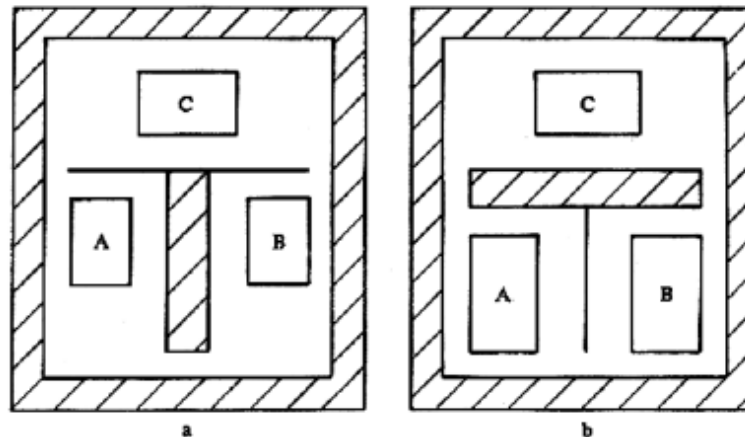


Figura 59. Ley Cero de la Termodinámica. a) A y B se encuentran en equilibrio térmico con C. b) A y B se encuentran en equilibrio térmico entre sí.



La formulación de la Ley Cero contiene tres ideas:

- a) La existencia de una variable de estado, llamada **temperatura**.
- b) La **igualdad de temperatura** como una condición para el equilibrio térmico entre dos sistemas, o entre partes del mismo sistema.
- c) La existencia de una relación entre las variables independientes del sistema y la temperatura, llamada **ecuación de estado**.



La Ley cero:

- Permite definir la variable no mecánica **temperatura, T**, y su medición
- Asegura que existe relación funcional entre T y las variables mecánicas del sistema:

$$T = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$$

variables mecánicas

▪)

Relación empírica

- A nivel molecular, T se relaciona con la energía cinética promedio de los átomos o moléculas del sistema (**mecánica estadística**)



1.3 Variables de estado.

Función de Estado-Ecuación de Estado

- El estado termodinámico de un sistema se puede describir completamente en función de unas pocas magnitudes macroscópicas.
- Las magnitudes macroscópicas que se utilizan para especificar el estado de un sistema termodinámico se denominan **variables de estado** o **funciones de estado**, debido a que sus valores dependen solamente de la condición, o estado, del sistema termodinámico.
- La ecuación de estado del sistema es la relación matemática que existe entre los valores de las propiedades termodinámicas.

Ejemplo:

$$PV = nRT$$

- Cuando se altera el estado de un sistema, la variación que experimenta cualquier función de estado depende solamente de los *estados inicial y final del sistema*, y no de la forma que se produce el cambio.

$$\Delta P = P_2 - P_1$$



Coefficientes Termodinámicos

- Los Coeficiente de dilatación lineal,

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \cong \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} [K^{-1}]$$

- Calor específico a presión constante,

$$C_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \cong \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta T} [J.kg^{-1}K^{-1}]$$

- Coeficiente de compresibilidad isotérmico,

$$\kappa_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \cong \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta P} [Pa^{-1}]$$



1.4 Procesos y ciclos

Se denomina proceso termodinámico al paso del sistema desde un estado de equilibrio hasta otro también de equilibrio.

Proceso cíclico: El estado final coincide con el inicial.

Proceso no estático: Cuando no cumple las condiciones anteriores. Son los procesos de igualación.

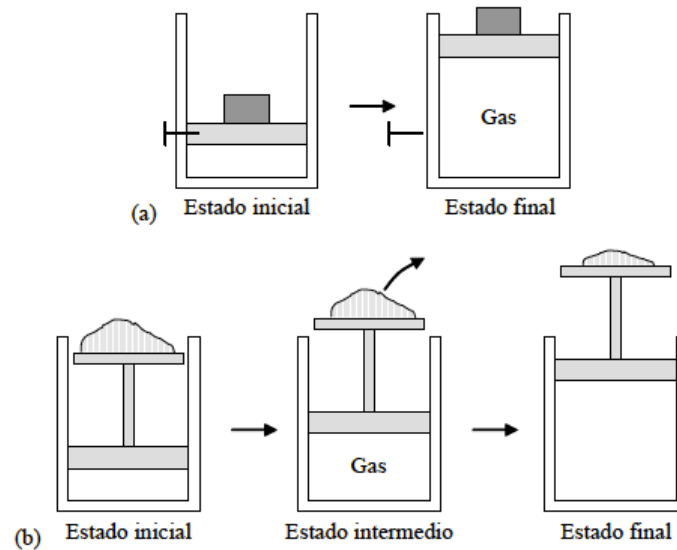
Proceso reversible y cuasiestático: Es un proceso que puede ser llevado de nuevo al estado inicial pasando por los mismos estados intermedios que el proceso directo, y sin que al final, ni en el sistema ni en el medio rodeante, quede ningún efecto residual que pueda revelar que se ha verificado el proceso. Todos los estados intermedios del proceso son estados de equilibrio.

Proceso irreversible: Son los procesos reales. En ellos siempre habrá degradación de energía y generación de entropía. Pueden ser de dos tipos:

- Cuando se verifiquen por cambios no estáticos (procesos de igualación), tengan o no efectos disipativos.
- Cuando haya efectos disipativos, aunque se verifiquen a través de cambios cuasiestáticos.



Universidad Autónoma del Estado de México
Unidad Académica Profesional Tlanguistenco



(a) Proceso **no estático** de expansión de un gas. Al retirar la fijación, el sistema deja de estar en equilibrio, y evoluciona por sí solo hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Los estados intermedios no son de equilibrio.

(b) Proceso **cuasiestático** de expansión de un gas. La fuerza exterior (peso de la arena) se va reduciendo infinitesimalmente. Todos los estados intermedios son de equilibrio.



Proceso

- **Isotérmicos.** Ocurre a *temperatura constante*, y una grafica de P contra V a temperatura constante toma la forma de curva llamada isoterma.
- **Isocóricos o isométrico.** Se lleva a cabo a *volumen constante*. Es aquel el cual el trabajo total realizado por o sobre el sistema es igual a cero, esto es $DW = 0$ en toda la trayectoria.
- **Isobáricos.**- Es aquel que ocurre a presión constante.
- **Adiabáticos.**- El sistema no absorbe ni cede calor, es decir $Q = 0$ o cte.

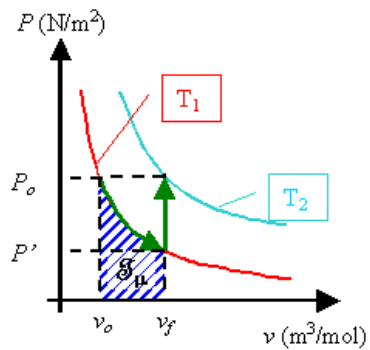
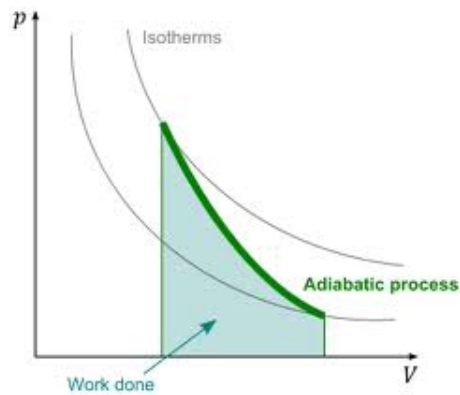
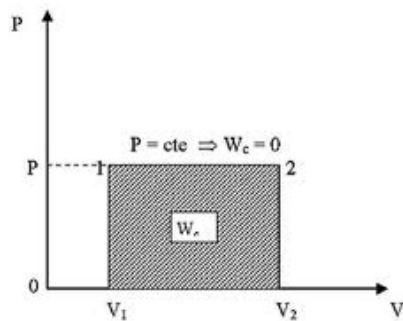
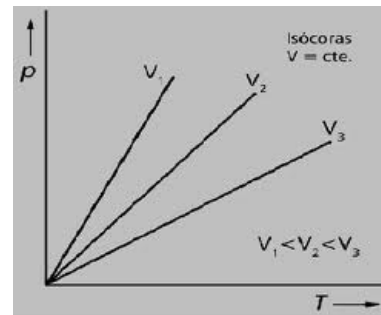
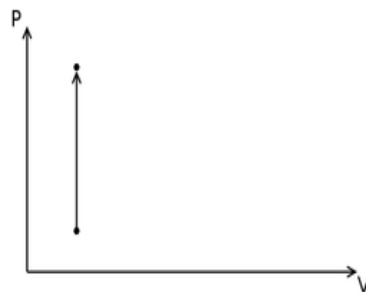


Figura 6





1.5 Primera ley de la Termodinámica



Si consideramos al Bugatti Chiron en movimiento como un sistema termodinámico, en él no se cumple la primera ley de la termodinámica. ¿Por qué?



Universidad Autónoma del Estado de México
Unidad Académica Profesional Tianguistenco

La primera ley de la termodinámica es una generalización de la conservación de la energía en los procesos térmicos.

Se basa en la conclusión de Joule de que el calor y la energía son equivalentes.

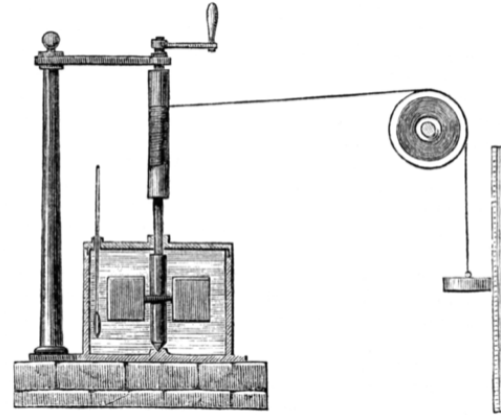


Experimento de Joule



James Prescott Joule (1818 -1889)
Físico británico a quien se le debe la teoría mecánica del calor, y en cuyo honor la unidad de la energía en el sistema internacional recibe el nombre de *Julio*.

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$



La cantidad de calor producida por la fricción de los cuerpos, ya sean sólidos o líquidos, es siempre proporcional a la cantidad de energía gastada.

La cantidad de calor (en calorías) capaz de incrementar la temperatura de 1 kg de agua en 1 °C requiere el cambio en la energía mecánica representada por la caída de 1 m de un peso de 4.180 N (newtons).



La primera ley de la termodinámica establece que el cambio en la energía total de un sistema cerrado, ΔE , viene dado por la suma del trabajo realizado sobre o por el sistema y la transferencia neta de calor hacia o desde el sistema.

Simbólicamente,

$$\Delta E = W + \Delta Q.$$



Si no hay transferencia de calor en absoluto, entonces $\Delta Q = 0$, y $\Delta E = W$.

En este caso, el cambio en la energía de un sistema es igual al trabajo realizado sobre o por él.

Por otra parte, si no se realiza trabajo ni sobre ni por el sistema, entonces $W = 0$ y $\Delta E = \Delta Q$.

En este caso el cambio en la energía del sistema es igual a la transferencia neta de calor.



PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA (La conservación de la energía)

En mecánica y dinámica se emplean los siguientes conceptos: masa, peso, fuerza y trabajo.

De los conceptos anteriores, el trabajo es uno de los conceptos más importantes en termodinámica.

El **trabajo** es movimiento contra la acción de una fuerza.

- Trabajamos cuando levantamos un peso contra la acción de la gravedad.
- La cantidad de trabajo que realizamos depende de la masa del objeto, de la fuerza de la atracción gravitatoria sobre él y de la altura hasta la que lo levantamos.

$$T = F \times d$$





CONCEPTO DE ENERGIA Y TIPOS

El trabajo es un concepto primordial en termodinámica, un termino para referirse a la capacidad de realizar trabajo que posee un sistema, se denomina ENERGÍA.

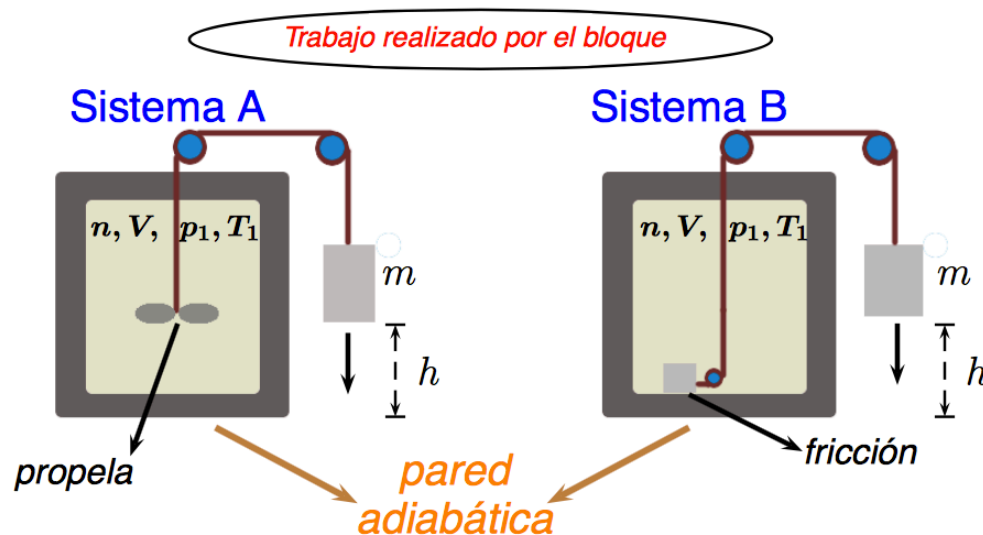
Un litro de agua caliente tiene la capacidad de realizar más trabajo que un litro de agua fría: un litro de agua caliente mayor energía que un litro de agua fría.

La energía es una medida de la capacidad de un sistema para realizar trabajo.



Visto desde la termodinámica los conceptos de la dinámica

La agitación del contenido del termo con palas accionadas mediante un peso que desciende provoca un aumento de la temperatura. Experimento de J. P. Joule (1818-1889).



Se puede calcular el trabajo realizado si se conoce la magnitud del peso y la distancia que ha recorrido en su caída.

A los sistemas A y B se les comunica trabajo adiabático en igual cantidad:

$$W_{ad} = mgh$$

Experimentalmente se encuentra que el estado final de ambos sistemas es el mismo: n, V, P_2, T_2



Universidad Autónoma del Estado de México Unidad Académica Profesional Tianguistenco

Un segundo experimento sería:

- Retiremos el aislante y dejamos que el sistema vuelva a su estado inicial (experimento anterior).
- Reponemos el aislante e introducimos un calentador en el sistema; hacemos pasar a través de él una corriente eléctrica durante el tiempo necesario para que el trabajo realizado sea igual al que hizo el peso que descendía.
- La conclusión que se llega en estos dos experimentos y en otros muchos similares es **que una misma cantidad de trabajo, independientemente de cómo se realice, provoca en el sistema un mismo cambio de estado.**
- El hecho de que el cambio de estado sea independiente del camino significa que podemos asignar un número, que denominaremos **energía interna (U)**, a cada estado del sistema.
- En termodinámica la energía interna de un sistema es *una variable de estado*. Representa la suma de todas las energías de las partículas microscópicas que componen el sistema.
- En consecuencia, se puede calcular el trabajo necesario para viajar entre dos estados cualesquiera mediante la diferencia entre los valores inicial y final de la energía interna:



Energía interna

La energía interna de un sistema es una caracterización macroscópica de la energía microscópica de todas las partículas que lo componen. Un sistema está formado por gran cantidad de partículas en movimiento. Cada una de ellas posee:

- *energía cinética*, por el hecho de encontrarse a una determinada velocidad
- *energía potencial gravitatoria*, por el hecho de encontrarse en determinadas posiciones unas respecto de otras
- *energía potencial elástica*, por el hecho vibrar en el interior del sistema

Existen, además, otros tipos de energía asociadas a las partículas microscópicas tales como la *energía química* o la *nuclear*.

En definitiva, *en el interior* de un sistema conviven distintos tipos de energía, asociadas a las partículas microscópicas que los componen y que forman su energía interna.



Universidad Autónoma del Estado de México
Unidad Académica Profesional Tianguistenco

Sigamos con el mismo experimento pero retirando el aislamiento , de manera que ya no sea adiabática.

- Volvemos agitarlo mediante el mismo procedimiento, partiendo del mismo estado inicial y continuando hasta que el sistema alcance el mismo estado final. Observemos que la cantidad de trabajo necesario para alcanzar dicho estado final es distinta.
- En este caso, se realiza más trabajo que en el caso adiabático.
- El trabajo no es el único agente capaz de hacer variar la energía interna.
- Una manera de interpretar esta variación adicional es atribuirla a la transferencia de energía del sistema al medio debido a la transferencia de temperatura.
- La transferencia de energía debida a una diferencia de temperatura se denomina **CALOR**.



Universidad Autónoma del Estado de México
Unidad Académica Profesional Tlanguistenco



“Cuando un sistema es adiabático (a la izquierda), una cierta cantidad de trabajo provoca un cambio de estado determinado. Para que dicho sistema sufra el mismo cambio de estado en un recipiente no-adiabático (a la derecha) es necesario realizar más trabajo. La diferencia entre ambos es igual a la energía perdida en forma de calor.”

Fragmento de: Peter Atkins. “Las cuatro leyes del Universo”. iBooks.



Supongamos que tenemos un sistema cerrado y que lo utilizaremos para realizar trabajo o para ceder energía en forma de calor. Su energía interna disminuye. Después, dejamos el sistema aislado del medio tanto tiempo como queramos y volvemos a observarlo. Nos encontramos siempre con que su capacidad para realizar trabajo –su energía interna- no ha recuperado el valor inicial.

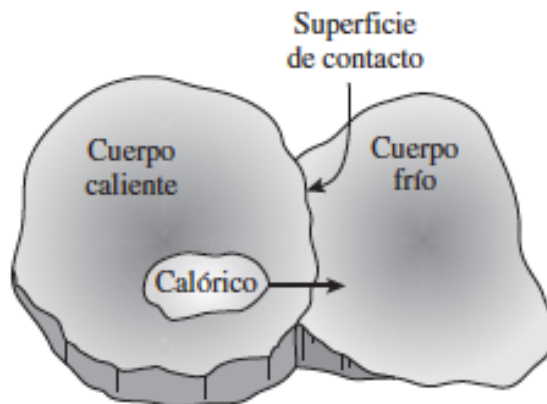
La energía interna de un sistema aislado permanece constante.

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA



1.6 Calor y trabajo

- En el lenguaje cotidiano, el calor fluye, nosotros calentamos.
- En termodinámica el calor no es un ente, ni siquiera una forma de energía: **el calor es un modo de transferencia de energía.**
- No es una forma de energía, ni un fluido de ningún tipo; nada del estilo.
- El calor es transferencia de energía en virtud de una diferencia de temperaturas.
- Calor es el nombre de un proceso y no el nombre de un ente.
- El calor no se almacena, la energía si.



A principios del siglo XIX, se consideraba al calor como un fluido invisible llamado calórico que fluía de los cuerpos más calientes a los más fríos.

Los experimentos de James P. Joule convencieron a los escépticos de que el calor no era una sustancia, así que se desechó la teoría del calórico.



Transferencia del calor

- La **conducción** es la transferencia de energía de las partículas más energéticas de una sustancia a las adyacentes menos energéticas. Ley de Fourier
- La **convección** es la transferencia de energía entre una superficie de un sólido y un líquido o un gas debido al movimiento del fluido.
- La **radiación** es la transferencia de energía debida a la emisión de ondas electromagnéticas (o fotones).





UNIDADES DE CALOR

Kilocaloría: es la cantidad de calor transmitida para producir un cambio de temperatura de un Celsius (1°C) a un kilogramo (1 kgm) de agua.

BTU, Unidad Térmica Británica: la cantidad de energía requerida para incrementar la temperatura de una libramasa de agua (1 lbm) de agua un grado Fahrenheit (1°F).



CONVENCIÓN DE SIGNO

La mayoría de los autores utilizan el siguiente convencionalismo:

- Positivo (+), transmisión de calor a un sistema.
- Negativo (-), transmisión de calor desde un sistema (calor retirado del sistema).

De forma similar, llamemos ΔQ a la transferencia neta de calor hacia o desde el sistema. Si la transferencia neta de calor es hacia el sistema, ΔQ será positiva; si la transferencia neta sale del sistema, ΔQ será negativa.



TRANSFERENCIA DE ENERGÍA POR TRABAJO

Al igual que el calor, el trabajo es una interacción de energía que ocurre entre un sistema y el exterior. La energía puede cruzar la frontera de un sistema cerrado en forma de calor o trabajo; entonces, si la energía que cruza la frontera de un sistema cerrado no es calor, debe ser trabajo.

El trabajo es la transferencia de energía relacionada con una fuerza que actúa a lo largo de una distancia.

El trabajo es también una forma de energía transferida como calor y por lo tanto tiene unidades de energía como kJ.

El trabajo realizado por unidad de tiempo se llama potencia y se denota como W . Las unidades de potencia son kJ/s, o kW.

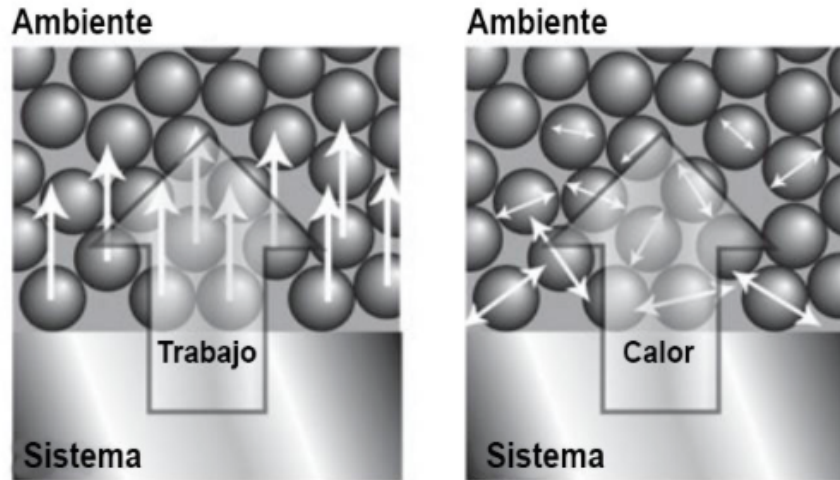


El calor y el trabajo son mecanismos de transferencia de energía entre un sistema y el exterior, y existen muchas similitudes entre ellos:

- Tanto el calor como el trabajo pueden ser reconocidos en las fronteras de un sistema cuando las cruzan; es decir, son fenómenos de frontera.
- Los sistemas poseen energía, pero el calor o el trabajo no.
- Ambos se relacionan con un proceso, no con un estado. A diferencia de las propiedades, ni el calor ni el trabajo tienen significado en un estado.
- Ambos son función de la trayectoria (es decir, sus magnitudes dependen de la trayectoria seguida durante un proceso, así como de los estados iniciales y finales).



Universidad Autónoma del Estado de México
Unidad Académica Profesional Tlanguistenco



“Cuando un sistema es adiabático (a la izquierda), una cierta cantidad de trabajo provoca un cambio de estado determinado. Para que dicho sistema sufra el mismo cambio de estado en un recipiente no-adiabático (a la derecha) es necesario realizar más trabajo. La diferencia entre ambos es igual a la energía perdida en forma de calor.”

Fragmento de: Peter Atkins. “Las cuatro leyes del Universo”. iBooks.



Además:

$$\Delta U = W_{ad}$$

- W_{ad} se obtiene sin referencia a las partículas individuales que conforman el sistema.
- W_{ad} se obtiene en términos de un desplazamiento medible bajo la acción de una fuerza (cambio en la altura en los ejemplos anteriores)



Características del trabajo en termodinámica

- Solo aparece en la frontera del sistema durante un cambio de estado
- Se manifiesta en los alrededores.
- Tiene carácter algebraico (tiene signo)
 - $W > 0$ La energía fluye hacia el sistema. W sobre el sistema
 - $W < 0$ La energía fluye hacia alrededores. El trabajo sobre los alrededores.

Trabajo realizado por un sistema se considera positivo (+).
Trabajo realizado sobre el sistema se considera negativo (-).

- La diferencial del trabajo es inexacta, dW (W depende del tipo de proceso)
- La integración se realiza sobre variables termodinámicas (propiedades macroscópicas)



Convención de signos para W y Q (sistema egoísta)





Tipos de trabajo

Tipo de trabajo	dW	Comentario	Unidades
Expansión Sobre un fluido	$-p_{ext}dV$	p_{ext} : presión externa dV : cambio en volumen	Pa m^3
Expansión superficial Sobre una película	$\gamma d\sigma$	γ : tensión superficial $d\sigma$: cambio en área	$N m^{-1}$ m^2
Deformación	τdL	τ : tensión dL : deformación	N m
Eléctrico Trabajo eléctrico	ϕdq	ϕ : potencial eléctrico dq : cambio en carga eléctrica	V C

Tomado de: P. Atkins, Physical Chemistry, 6th edition, 1999 (p. 52)



TRABAJO MECÁNICO

Si la fuerza no es constante

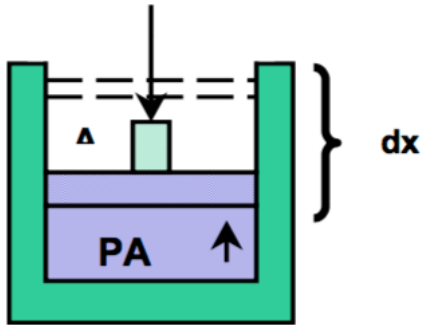
$$W = F \cdot S$$

$$W = \int_1^2 F \cdot dS$$

El trabajo que efectúa un sistema contra la fuerza externa opuesta al movimiento es positivo y el trabajo hecho sobre un sistema por una fuerza externa que actúa en la dirección del movimiento es negativo.



TRABAJO DE EXPANSIÓN Y COMPRESIÓN

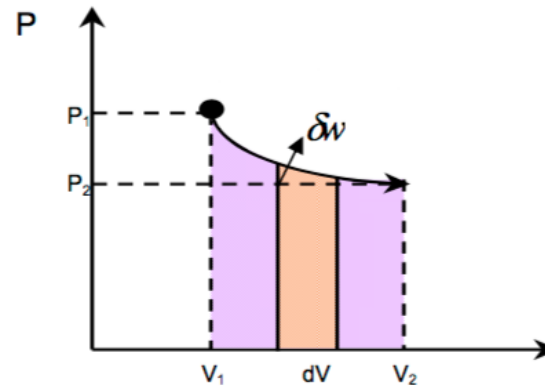


$$\delta W = F_{ext} \times dx$$

$$dv = A \times dx \Rightarrow dx = \frac{dv}{A}$$

$$\delta W = F_{ext} \times \frac{dV}{A_{emb}} = P \cdot dV$$

$${}_1W_2 = \int_1^2 P dv$$



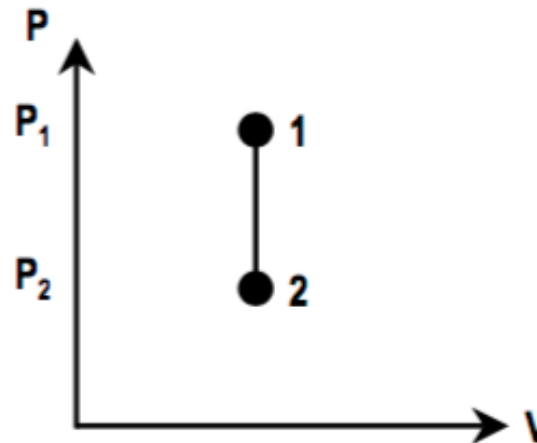
El área diferencial representa el trabajo realizado por el gas cuando el volumen varía una cantidad dv . El área completa representa el trabajo total realizado por el gas cuando este se expande de 1 a 2.



TIPOS DE PROCESOS DE EXPANSIÓN Y COMPRESIÓN

a) Proceso isométrico (gas ideal)

$${}_1W_2 = \int_1^2 PdV = 0$$

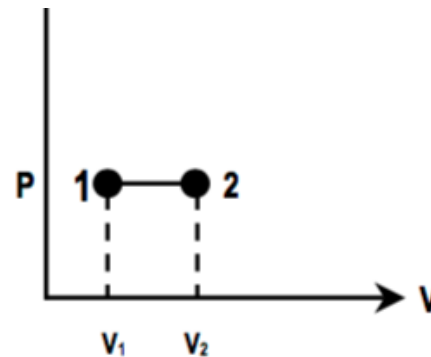




TIPOS DE PROCESOS DE EXPANSIÓN Y COMPRESIÓN

b) Proceso isobárico

$${}_1W_2 = \int_1^2 PdV = PdV$$





c) Proceso isotérmico

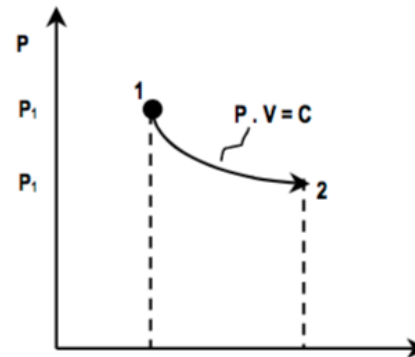
En muchos procesos, especialmente con sustancias gaseosas, se presenta una relación entre la presión y el volumen, de la forma $PV=C$. Para gases perfectos es a temperatura constante (isotérmico).

$$P \times V = C$$
$${}_1W_2 = \int PdV = \frac{C}{V} dV = \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \times C$$
$$C = P_2 \times V_2 = P_1 V_1$$

Para gases ideales

$$P \times V = m\bar{R}T$$
$${}_1W_2 = m\bar{R}T \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Por la Ley de Boyle – Charles $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$





d) Proceso politrópico

Se caracteriza por la existencia de intercambio de calor entre el sistema y los alrededores.

Durante los procesos de expansión y compresión politrópicos de gases reales, la presión y el volumen están relacionados, mediante la siguiente ecuación.

$$P \times V^n = C$$

n y C son constantes.

$$P_1 \times V_1^n = P_2 \times V_2^n = C \quad W = \int_1^2 P dv = \int_1^2 C \times V^{-n} dv = C \int_1^2 V^{-n} dV = C \left. \frac{V^{-n+1}}{-n+1} \right|_1^2$$

$$W = C \left[\frac{V_2^{-n+1}}{-n+1} - \frac{V_1^{-n+1}}{-n+1} \right] = C \left[\frac{V_2^{1-n} - V_1^{1-n}}{1-n} \right] = \frac{P_2 \cdot V_2 - P_1 \cdot V_1}{1-n}$$

Si el gas es ideal

$$P \times V = mRT$$

$$W = \frac{mR(T_2 - T_1)}{1-n}$$

$n \neq 1$



TIPOS DE PROCESOS DE EXPANSIÓN Y COMPRESIÓN

e) Proceso adiabático (gas ideal)

Proceso en cual no existe transferencia de calor entre el sistema y los alrededores. En el caso de un gas ideal:

$$P \times V^K = C$$
$${}_1W_2 = \frac{P_2 \times V_2 - P_1 \times V_1}{1 - K}$$

K= Coeficiente adiabático de compresión.

$$K = C_p / C_v$$

C_p = Capacidad calorífica a Presión constante.

C_v = Capacidad calorífica a volumen constante.

Gases monoatómicos	K=1,67
Gases diatómicos	K=1,4
Gases poliatómicos	K=1,3



Existe una función de estado extensiva tal que para cualquier proceso:

$$\Delta U = Q + W$$

(conservación de la energía de un sistema cerrado)

Forma diferencial de la primera ley

Para procesos infinitesimales:

$$dU = dQ + dW$$

Es decir:

dU : exacta

dQ : inexacta

dW : inexacta



Tres casos para la expansión de un gas ideal

- Expansión contra una presión constante p_{ext}

$$W = -p_{ext} dV$$

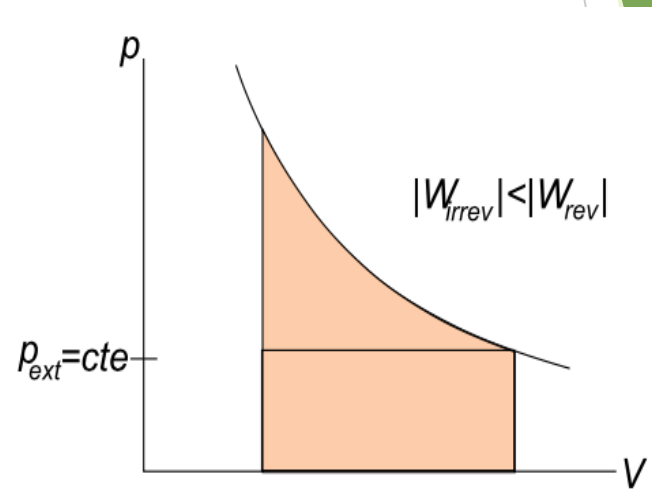
- Expansión isotérmica reversible igual a la presión final del sistema. En este caso:

$$p_{ext} = p = nRT/V$$

$$W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- Expansión libre

$$p_{ext} = 0, W = 0$$





Transferencias de calor

$$dU = dq + dW_{\text{exp}} + dW_e$$

Donde:

W_{exp} = trabajo de expansión

W_e = Trabajo adicional (extra)

Un sistema mantenido a volumen constante no puede realizar trabajo de expansión. Si no puede realizar algún otro tipo de trabajo $W_e = 0$

$dU = dq$ (a volumen constante, sin trabajo adicional)

a) Calorimetría ($q = C \Delta T$)

b) Capacidad calorífica



Capacidad calorífica

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

- Para un gas monoatómico

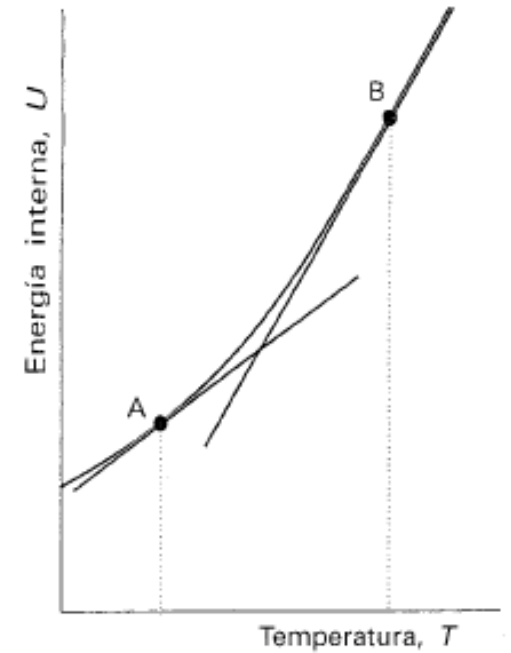
$$C_v = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2}R$$

La capacidad calorífica puede utilizarse para relacionar la variación de energía interna con la variación de temperatura de un sistema a **volumen constante**

$$dU = C_v dT$$

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

$$q_v = C_v \Delta T$$





La entalpia

$$H = U + pV$$

La variación de entalpia es igual es igual al calor suministrado al sistema a presión constante.

$$dH = dq \text{ (a presión constante; sin trabajo adicional)}$$

$$\Delta H = q_p$$



Variación de la entalpia con la temperatura

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

La capacidad calorífica a presión constante se utiliza para relacionar la variación de la entalpia con la variación de temperatura.

$$dH = C_p dT$$

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

$$q_v = C_p \Delta T$$

Dependencia de las capacidades caloríficas molares con la temperatura

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2}$$



Relación entre capacidades caloríficas

La capacidad calorífica a presión constante de un sistema es mayor que su capacidad calorífica a volumen constante

Una relación simple entre las capacidades caloríficas de un gas ideal.

$$C_p - C_v = nR$$



Procesos adiabáticos

a) El trabajo en un proceso adiabático

$$\Delta U = C_v (T_f - T_i) = C_v \Delta T$$

Como $q=0$ y $\Delta U = q+W$, e igualando

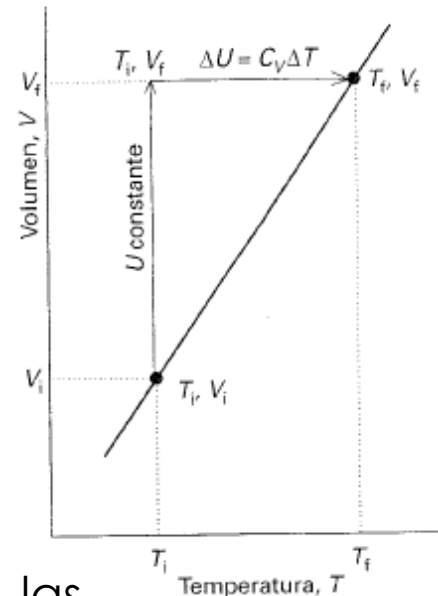
$$W_{ad} = C_v \Delta T$$

Para la expansión adiabática reversible, las temperaturas se relacionan:

$$V_f T_f^c = V_i T_i^c$$

$$c = \frac{C_{v,m}}{R}$$

$$T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{1/c}$$





Procesos adiabáticos

b) Relación entre las capacidades caloríficas y las adiabáticas

$$pV^\gamma = \text{constante}$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$$

Para un gas ideal:

$$\gamma = \frac{C_{v,m} + R}{C_{v,m}}$$

- Para un gas ideal monoatómico $C_{v,m} = 3/2R$, por lo que $\gamma = 5/3$.
- Para un gas de moléculas poliatómicas no lineales $C_{v,m} = 3R$ y $\gamma = 4/3$



Procesos adiabáticos

Independientemente de cómo se realice el proceso, los estados inicial y final de un sistema de gas ideal cumplen la ecuación del gas ideal, lo que permite:

$$\frac{p_i V_i}{p_f V_f} = \frac{T_i}{T_f}$$

$$\frac{T_i}{T_f} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{1/c}$$

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$$



EQUIVALENCIA ENTRE UNIDADES DE ENERGÍA

1 atmósfera litro (atm L) = 101,3 julios (J)

1 atmósfera litro (atm L) = 24,22 calorías (cal)

1 caloría (cal) = 4,184 julios (J)

1 caloría (cal) = $4,129 \times 10^{-2}$ atmósfera litro (atm L)

1 caloría (cal) = $1,162 \times 10^{-6}$ kilowatio hora (kW.h)

1 caloría (cal) = 3,086 pies libra (ft lb)

1 electrón voltio (eV) = $1,602 \times 10^{-19}$ julio (J)

1 electrón voltio (eV) = $1,602 \times 10^{-12}$ ergio (erg)

1 electrón voltio (eV) = $3,829 \times 10^{-20}$ caloría (cal)

1 electrón voltio (eV) = $4,45 \times 10^{-26}$ kilowatio hora (kW.h)

1 electrón voltio (eV) = $1,182 \times 10^{-19}$ pie libra (ft lb)

1 electrón voltio (eV) = $5,968 \times 10^{-26}$ caballo de vapor hora (hp/h)

1 electrón voltio (eV) = $1,52 \times 10^{-22}$ unidad térmica británica (btu)



EQUIVALENCIA ENTRE UNIDADES DE ENERGÍA

- 1 ergio (erg) = 1 dina (din) x 1 centímetro (cm)
- 1 ergio (erg) = 10^{-7} julios (J)
- 1 ergio (erg) = $6,242 \times 10^{11}$ electrón voltio (eV)
- 1 ergio (erg) = $2,390 \times 10^{-8}$ caloría (cal)
- 1 ergio (erg) = $2,778 \times 10^{-14}$ kilowatio hora (kW.h)
- 1 ergio (erg) = $7,376 \times 10^{-8}$ pie libra (ft lb)
- 1 ergio (erg) = $3,725 \times 10^{-14}$ caballo de vapor hora (hp.h)
- 1 ergio (erg) = $9,484 \times 10^{-11}$ unidad térmica británica (btu)
- 1 julio (J) = 107 ergios (erg)
- 1 julio (J) = 1 newton (N) x 1 metro (m)
- 1 julio (J) = 105 dina (din) x 10^2 centímetros (cm)
- 1 julio (J) = 0,7373 pie libra (ft lb)
- 1 julio (J) = $9,869 \times 10^{-3}$ atmósfera litro (atm L)
- 1 julio (J) = $6,242 \times 10^{18}$ electrón voltio (eV)
- 1 julio (J) = 0,239 caloría (cal)
- 1 julio (J) = $2,778 \times 10^{-7}$ kilowatio hora (kW.h)
- 1 julio (J) = $3,725 \times 10^{-7}$ caballo de vapor hora (hp h)
- 1 julio (J) = $9,484 \times 10^{-4}$ unidad térmica británica (btu)
- 1 kilográmetro (kgm) = 1 kilopondio (kp) x 1 metro (m)
- 1 kilográmetro (kgm) = 9,8 newtons (N) x 1 metro (m)



Bibliografía

a) Básica

- Subrata, B. (2016). Termodinámica. México: Pearson Educación.
- Cengel, Y. A. Y Boles, M. A. (2015). Termodinámica. México: McGraw-Hill.
- Nieto, C. (2014). Termodinámica. España: Dextra Editorial S. L.

b) Complementaria:

- Atkins, P. (1999). Química Física. España: Omega.
- Atkins, P. Las cuatro leyes del universo. Editor digital: Piolon
- Zemansky, M. W., Dittman, R. H. (1985). Calor y termodinámica. México: McGraw-Hill.
- <https://www.biografiasyvidas.com/biografia/j/joule.htm>