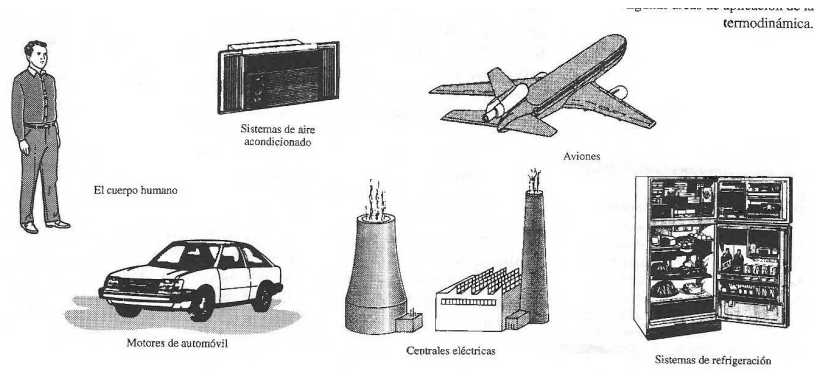


La termodinámica estudia las transferencias de calor y trabajos asociados. Consta de tres leyes fundamentales:

- Ley 0(Definición de Temperatura)
- Primera Ley(Conservación de la energía)
- Segunda ley (Crecimiento de la Entropía)

Es posible entender las causas microscópicas de estas tres leyes en el marco de la Mecánica Estadística

# Aplicaciones de la Termodinámica



**Figura 1.**

<b>Magnitud</b>	<b>Nombre</b>	<b>Símbolo</b>
Longitud	metro	m
Masa	kilogramo	kg
Tiempo	segundo	s
Intensidad de corriente eléctrica	ampere	A
Temperatura termodinámica	kelvin	K
Cantidad de sustancia	mol	mol
Intensidad luminosa	candela	cd

Figura 2.

$10^n$	Prefijo	Símbolo	Equivalencia decimal
$10^{24}$	yotta	Y	1 000 000 000 000 000 000 000 000
$10^{21}$	zetta	Z	1 000 000 000 000 000 000 000
$10^{18}$	exa	E	1 000 000 000 000 000 000
$10^{15}$	peta	P	1 000 000 000 000 000
$10^{12}$	tera	T	1 000 000 000 000
$10^9$	giga	G	1 000 000 000
$10^6$	mega	M	1 000 000
$10^3$	kilo	k	1 000
$10^2$	hecto	h	100
$10^1$	deca	da	10
$10^0$	-	-	1
$10^{-1}$	deci	d	0,1
$10^{-2}$	centi	c	0,01
$10^{-3}$	mili	m	0,001
$10^{-6}$	micro	$\mu$	0,000 001
$10^{-9}$	nano	n	0,000 000 001
$10^{-12}$	pico	p	0,000 000 000 001
$10^{-15}$	femto	f	0,000 000 000 000 001
$10^{-18}$	atto	a	0,000 000 000 000 000 001
$10^{-21}$	zepto	z	0,000 000 000 000 000 000 001
$10^{-24}$	yocto	y	0,000 000 000 000 000 000 000 001

Figura 3.

- 1 l<sub>bm</sub>=0.45359 kg
- 1 ft=0.3048 m
- 1 N=1 kg m/s<sup>2</sup>
- 1 l<sub>bf</sub>=32.174 l<sub>bm</sub> ft/s<sup>2</sup>

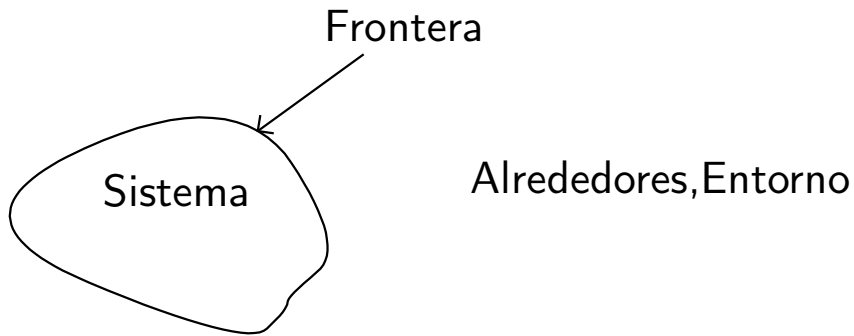
### Unidades SI derivadas con nombres y símbolos especiales.

Magnitud	Nombre	Símbolo	Expresión en otras unidades SI	Expresión en unidades SI básicas
Frecuencia	hertz	Hz		s <sup>-1</sup>
Fuerza	newton	N		m·kg·s <sup>-2</sup>
Presión	pascal	Pa	N·m <sup>-2</sup>	m <sup>-1</sup> ·kg·s <sup>-2</sup>
Energía, trabajo, cantidad de calor	joule	J	N·m	m <sup>2</sup> ·kg·s <sup>-2</sup>
Potencia	watt	W	J·s <sup>-1</sup>	m <sup>2</sup> ·kg·s <sup>-3</sup>
Cantidad de electricidad carga eléctrica	coulomb	C		s·A
Potencial eléctrico fuerza electromotriz	volt	V	W·A <sup>-1</sup>	m <sup>2</sup> ·kg·s <sup>-3</sup> ·A <sup>-1</sup>
Resistencia eléctrica	ohm	Ω	V·A <sup>-1</sup>	m <sup>2</sup> ·kg·s <sup>-3</sup> ·A <sup>-2</sup>
Capacidad eléctrica	farad	F	C·V <sup>-1</sup>	m <sup>-2</sup> ·kg <sup>-1</sup> ·s <sup>4</sup> ·A <sup>2</sup>
Flujo magnético	weber	Wb	V·s	m <sup>2</sup> ·kg·s <sup>-2</sup> ·A <sup>-1</sup>
Inducción magnética	tesla	T	Wb·m <sup>-2</sup>	kg·s <sup>-2</sup> ·A <sup>-1</sup>
Inductancia	henry	H	Wb·A <sup>-1</sup>	m <sup>2</sup> ·kg·s <sup>-2</sup> ·A <sup>-2</sup>

**Figura 4.**

Un **sistema termodinámico** es una parte del **Universo** que se aísla para su estudio.

Este *aislamiento* se puede llevar a cabo de una manera real, en el campo experimental, por ejemplo una **máquina térmica**, o de una manera ideal como la **máquina de Carnot**, cuando se trata de abordar un estudio teórico.



Los sistemas termodinámicos se clasifican según el grado de aislamiento que presentan con su entorno. Aplicando este criterio pueden darse tres clases de sistemas:

- **Sistema aislado:** Es aquel que no intercambia ni **materia** ni **energía** con su entorno, es decir se encuentra en **equilibrio termodinámico**. Un ejemplo de esta clase podría ser un **gas** encerrado en un recipiente de paredes rígidas lo suficientemente gruesas (paredes adiabáticas) como para considerar que los intercambios de **energía calorífica**

sean despreciables y que tampoco puede intercambiar energía en forma de **trabajo**.

- Sistema cerrado: Es el que puede intercambiar energía pero no materia con el exterior. Multitud de sistemas se pueden englobar en esta clase.
- Sistema abierto: En esta clase se incluyen la mayoría de sistemas que pueden observarse en la vida cotidiana. Por ejemplo, un **vehículo** motorizado es un sistema abierto, ya que intercambia materia con el exterior cuando es cargado, o su conductor se introduce en su interior para conducirlo, o es provisto de **combustible** al repostarse, o se consideran los gases que emite por su tubo de escape pero, además, intercambia energía con el entorno. Solo hay que comprobar el calor que desprende el motor y sus inmediaciones o el trabajo que puede efectuar acarreando carga.

Existen otros criterios para la clasificación de sistemas. La homogeneidad que pueda presentar un sistema es uno de ellos. De esta manera se habla de sistemas:

- **Homogéneos**, si las propiedades **macroscópicas** de cualquier parte del sistema son iguales en cualquier parte o porción del mismo. El **estado de agregación** en el que puede presentarse el sistema puede ser cualquiera. Por ejemplo, una sustancia sólida, pura, que se encuentra cristalizada formando un monocristal es un sistema homogéneo, pero también lo puede ser una cierta porción de agua pura o una **disolución**, o un gas retenido en un recipiente cerrado.
- **Heterogéneos**, cuando no ocurre lo anterior

En **Termodinámica**, los sistemas elegidos para su estudio presentan, usualmente, una especial simplicidad. Los sistemas que se estudian son, generalmente, aquellos cuyo estado queda perfectamente determinado por un conjunto de **variables de estado**. Por ejemplo, el estado de un gas puede ser descrito perfectamente con los valores de la presión que hay en el mismo, la temperatura que presenta y el volumen que ocupa. En esta clase de sistemas, las variables no son absolutamente independientes, ya que existen ligaduras entre ellas que pueden ser descritas mediante **ecuaciones de estado**.



Para la descripción de las relaciones existentes entre los sistemas termodinámicos y su entorno, se define el **contorno termodinámico** como un conjunto de **paredes termodinámicas** cerradas entre sí de forma que, además de delimitar y confinar al sistema, nos informan sobre los equilibrios que pudiera tener el sistema con el resto del universo.

## 1 Paredes restrictivas o ligaduras

- *Adiabáticas*: No permiten el paso de energía térmica (calor).
- *Rígidas*: No pueden desplazarse, es decir, no permiten el cambio de volumen del sistema.
- *Impermeables*: No permiten el paso de materia.

## 2 Paredes permisivas o contactos

- *Diatérmicas*: Permiten el paso de energía térmica.
- *Móviles*: Pueden desplazarse.
- *Permeables*: Permiten el paso de materia.
- *Inmóviles*: No permiten desplazarse

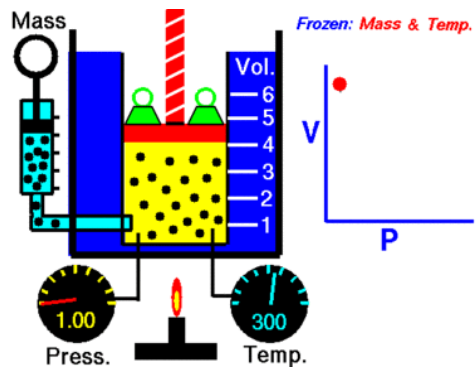


Figura 5.

En **física** y **química**, las **propiedades intensivas** o intrínsecas son aquellas que no dependen de la cantidad de sustancia o del tamaño de un cuerpo, por lo que el valor permanece inalterable al subdividir el sistema inicial en varios subsistemas, por este motivo no son propiedades aditivas.

Por el contrario, las **propiedades extensivas** o extrínsecas son aquellas que *sí dependen* de la cantidad de sustancia o del tamaño de un cuerpo, son magnitudes cuyo valor es proporcional al tamaño del sistema que describe. Estas magnitudes pueden ser expresadas como la suma de las magnitudes de un conjunto de subsistemas que formen el sistema original.

Muchas magnitudes extensivas, como el **volumen**, la cantidad de **calor** o el **peso**, pueden convertirse en intensivas dividiéndolas por la **cantidad de sustancia**, la **masa** o el volumen de la muestra; resultando en valores *por unidad* de sustancia, de masa, o de volumen respectivamente; como lo son el **volumen molar**, el **calor específico** o el **peso específico**.

## Propiedades intensivas

Son aquellas que no dependen de la cantidad de sustancia o del tamaño de un cuerpo, por lo que el valor permanece inalterable al dividir el sistema inicial en varios subsistemas, por este motivo no son propiedades aditivas. Ejemplos de propiedades intensivas son la **temperatura**, la **presión**, la **velocidad**, el **volumen específico** (volumen ocupado por la unidad de masa), el **punto de ebullición**, el **punto de fusión**, la **densidad**, **viscosidad**, **dureza**, **concentración**, **solubilidad**, **olor**, **color**, **sabor**, etc., en general todas aquellas que caracterizan a una sustancia diferenciándola de otras.

Si se tiene un litro de agua, su punto de ebullición es  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (a 1 atmósfera de presión). Si se agrega otro litro de agua, el nuevo sistema, formado por dos litros de agua, tiene el mismo punto de ebullición que el sistema original. Esto ilustra la no aditividad de las propiedades intensivas.

## Propiedades Extensivas

Las propiedades extensivas son aquellas que dependen de la cantidad de materia considerada y son aditivas. Entre ellas tenemos la longitud, el volumen y la masa. Son aditivas porque los valores de una misma propiedad extensiva se pueden sumar.

En general el cociente entre dos magnitudes extensivas nos da una magnitud intensiva, por ejemplo la división entre **masa** y **volumen** nos da la **densidad**.

- $10^{23}$  coordenadas se necesitan para determinar el estado microscópico de un mol de gas
- El estado macroscópico del gas se determina dando unas pocas variables, Temperatura, Presión, Volumen...
- Las medidas macroscópicas son muy lentas comparadas con el rápido movimiento de los átomos y son muy imprecisas comparadas con las distancias interatómicas.
- Sólo las combinaciones de coordenadas que son esencialmente independientes de tiempo, son observables a la escala macroscópica.
- Sugerida por la naturaleza de las observaciones macroscópicas, la Termodinámica describe sólo estados estáticos de los sistemas macroscópicos.
- De las  $10^{23}$  coordenadas microscópicas, sólo algunas combinaciones de ellas son independientes del tiempo
- Cantidades conservadas son los candidatos para ser coordenadas termodinámicas como: La energía, cada componente del momentum total y cada componente del momentum angular total...

- Las medidas de distancia macroscópica son muy imprecisas. Para observar un objeto utilizando luz no se pueden medir con precisión distancias menores a la longitud de onda de la luz,  $\lambda > 10^3 d$ , siendo  $d$  la distancia interatómica.
- El volumen mínimo observable contiene  $10^9$  átomos.
- Observaciones macroscópicas sienten un promedio impreciso de las coordenadas atómicas.

- Densidad:  $\rho = \frac{m}{V}$
- Volumen específico:  $v = \frac{1}{\rho} = \frac{V}{m}$
- Densidad relativa (gravedad específica):  $SG = \frac{\rho}{\rho_{\text{agua}}}$
- Peso específico:  $\gamma_s = \rho g \frac{N}{m^3}$

## Densidad Relativa de algunos líquidos [1]

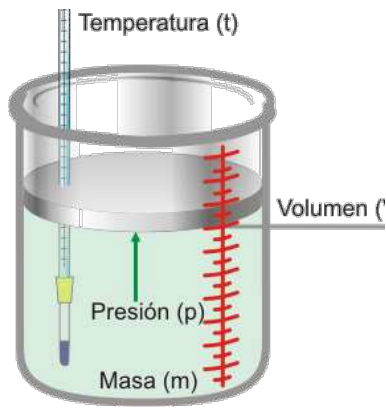
Líquido	D.R.	T[°C]
Agua dulce	1,00	4
Agua de mar	1,02-1,03	4
Petróleo bruto ligero	0,86-0,88	15
Petróleo bruto medio	0,88-0,90	15
Petróleo bruto pesado	0,92-0,93	15
Keroseno	0,79-0,82	15
Gasolina ordinaria	0,70-0,75	15
Aceite lubricante	0,89-0,92	15
Fuel-oil	0,89-0,94	15
Alcohol sin agua	0,79-0,80	15
Glicerina	1,26	0
Mercurio	13,6	0

**Figura 6.**



Las **variables termodinámicas** o **variables de estado** son las magnitudes que se emplean para describir el estado de un **sistema termodinámico**. Dependiendo de la naturaleza del sistema termodinámico objeto de estudio, pueden elegirse distintos conjuntos de variables termodinámicas para describirlo. En el caso de un gas, estas variables son:

- **Masa** ( $m$  ó  $n$ ): es la cantidad de sustancia que tiene el sistema. En el **Sistema Internacional** se expresa respectivamente en kilogramos (kg) o en número de moles (mol).
- **Volumen** ( $V$ ): es el espacio tridimensional que ocupa el sistema. En el Sistema Internacional se expresa en metros cúbicos ( $m^3$ ). Si bien el **litro** ( $l$ ) no es una unidad del Sistema Internacional, es ampliamente utilizada. Su conversión a metros cúbicos es:  $1 l = 10^{-3} m^3$ .
- **Presión** ( $p$ ): Es la **fuerza** por unidad de área aplicada sobre un cuerpo en la dirección perpendicular a su superficie. En el Sistema Internacional se expresa en pascales (Pa). La **atmósfera** es una unidad de presión comúnmente utilizada. Su conversión a pascales es:  $1 atm = 10^5 Pa$ .
- **Temperatura** ( $T$  ó  $t$ ): A nivel microscópico la temperatura de un sistema está relacionada con la **energía cinética** que tienen las moléculas que lo constituyen. Macroscópicamente, la temperatura es una magnitud que determina el sentido en que se produce el flujo de **calor** cuando dos cuerpos se ponen en contacto. En el Sistema Internacional se mide en kelvin (K), aunque la escala Celsius se emplea con frecuencia. La conversión entre las dos escalas es:  $T (K) = t (°C) + 273$ .



**Figura 7.**

Cuando un sistema se encuentra en **equilibrio**, las variables termodinámicas están relacionadas mediante una ecuación denominada **ecuación de estado**.

Una **función de estado** es una propiedad de un sistema termodinámico que depende sólo del estado del sistema, y no de la forma en que el sistema llegó a dicho estado. Por ejemplo, la **energía interna** y la **entropía** son funciones de estado.

El **calor** y el **trabajo** **no son funciones de estado**, ya que su valor depende del tipo de **transformación** que experimenta un sistema desde su estado inicial a su estado final.

Las funciones de estado pueden verse como propiedades del sistema, mientras que las funciones que no son de estado representan procesos en los que las funciones de estado varían.

- Dos sistemas se dicen que están en *equilibrio térmico* cuando el valor de sus temperaturas es la misma.
- Dos sistemas se dicen que están en *equilibrio mecánico* cuando el valor de sus presiones es la misma.
- Dos sistemas se dicen que están en *equilibrio de fases* cuando el valor de sus potenciales químicos es el mismo en cada fase en que se encuentre presente la especie.
- Todas las fuerzas están balanceadas.

La Termodinámica tiene aplicaciones muy generales: Sistemas eléctricos, químicos, biológicos

Por simplicidad, primero estudiaremos sistemas termodinámicos sencillos definidos por ser

- Macroscópicamente homogéneos
- Isotrópicos
- Sin carga eléctrica
- Son suficientemente grandes para descartar efectos de los bordes
- No están en presencia de campos eléctricos, magnéticos o gravitacionales.
- Tiene una composición química definida
- $1 \text{ mol} = \frac{N}{N_A}$ ,  $N$ : número de moléculas,  $N_A = 6.02217 \times 10^{23}$  es el número de Avogadro.
- Equivalentemente 12 gr es la masa molar del isótopo  $^{12}\text{C}$ .

<i>H</i>	1.0080		<i>F</i>	18.9984
<i>Li</i>	6.941		<i>Na</i>	22.9898
<i>C</i>	12.011		<i>Al</i>	26.9815
<i>N</i>	14.0067		<i>S</i>	32.06
<i>O</i>	15.9994		<i>Cl</i>	35.453

Masa atómica (gr.)

- Si el sistema es una mezcla de  $r$  componentes químicas:
  - $f_k = \frac{N_k}{\sum_j N_j}$ ,  $k = 1, \dots, r$  son las fracciones molares.  $\sum_k f_k = 1$
  - $\frac{V}{\sum_j N_j}$  es el volumen molar.
- Parámetros extensivos: Las variables macroscópicas  $V, N_1, \dots, N_r$  se multiplican por  $K$  si juntamos  $K$  sistemas idénticos.

Parámetros cuyo valor en un sistema compuesto es la suma de los respectivos valores en los subsistemas se llaman **Parámetros Extensivos**.

El estado de un sistema compresible simple se especifica por completo fijando dos variables intensivas independientes.

**Problema 1.** 100 gramos de NaCl y 150 gramos of azúcar ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) se disuelven en 500 gramos de agua. El volumen resultante es  $0.55 \times 10^{-3} m^3$ . Cuáles son los números de moles de las tres componentes del sistema? Cuáles son las fracciones molares? Cuál es el volumen molar del sistema?

R: fracción molar de NaCl:0.057;Volumen molar= $18 \times 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$

**Problema 2.** 20  $cm^3$  de: alcohol etílico ( $C_2H_5OH$ ; densidad =0.79 gr/cm<sup>3</sup>), alcohol metílico ( $CH_3OH$ ; densidad = 0.81 gr/cm<sup>3</sup>), y agua ( $H_2O$ ; densidad = 1 gr/cm<sup>3</sup>) se mezclan. Cuáles son los números de moles de las tres componentes del sistema?

R: fracciones molares:0.17,0.26,0.57

**Problema 3.** La mayoría de los elementos de la Naturaleza son mezclas de varios isótopos; y los pesos atómicos dados en las tablas químicas representan el peso atómico promedio de la mezcla. Si el análisis termodinámico no se va a aplicar a un problema de separación de isótopos , la mezcla de isótopos puede ser considerada una sola substancia, y el promedio del peso atómico puede ser usado para calcular el número de moles. Si la separación isotópica es relevante, cada isótopo debe ser considerado como una componente separada e independiente , con su propio peso atómico. La composición del litio natural es 7.5 % Li6 (masa atómica = 6.01697) y 92.5 % Li7 (masa atómica = 7.01822).

Encontrar el número de moles de cada isótopo en una muestra de 1 kg.

R:  $N(Li6) = 10.8$ .