

Que es la termodinámica, sistemas en equilibrio.

### Sistema termodinámico

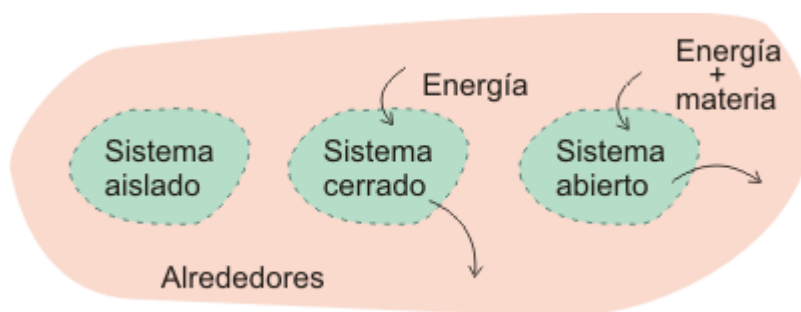
Un sistema termodinámico (también denominado *sistema de trabajo*) se define como la parte del universo objeto de estudio. Un sistema termodinámico puede ser una célula, una persona, el vapor de una máquina de vapor, la mezcla de gasolina y aire en un motor térmico, la atmósfera terrestre, etc.

El sistema termodinámico puede estar separado del resto del universo (denominado alrededores del sistema) por paredes reales o imaginarias. En este último caso, el sistema objeto de estudio sería, por ejemplo, una parte de un sistema más grande. Las paredes que separan un sistema de sus alrededores pueden ser aislantes (llamadas paredes adiabáticas) o permitir el flujo de calor (diatérmicas).

Los sistemas termodinámicos pueden ser aislados, cerrados o abiertos.

- Sistema aislado: es aquél que no intercambia ni materia ni energía con los alrededores.
- Sistema cerrado: es aquél que intercambia energía (calor y trabajo) pero no materia con los alrededores (su masa permanece constante).
- Sistema abierto: es aquél que intercambia energía y materia con los alrededores.

En la siguiente figura se han representado los distintos tipos de sistemas termodinámicos.



A lo largo de estas páginas trataremos los sistemas cerrados.

Cuando un sistema está aislado y se le deja evolucionar un tiempo suficiente, se observa que las variables termodinámicas que describen su estado no varían. La temperatura en todos los puntos del sistema es la misma, así como la presión. En esta situación se dice que el sistema está en equilibrio termodinámico.

### **Equilibrio termodinámico**

En Termodinámica se dice que un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico cuando las variables intensivas que describen su estado no varían a lo largo del tiempo.

Cuando un sistema no está aislado, el equilibrio termodinámico se define en relación con los alrededores del sistema. Para que un sistema esté en equilibrio, los valores de las variables que describen su estado deben tomar el mismo valor para el sistema y para sus alrededores. Cuando un sistema cerrado está en equilibrio, debe estar simultáneamente en equilibrio térmico y mecánico.

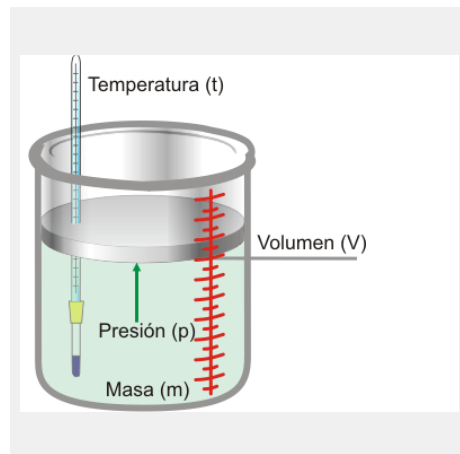
- Equilibrio térmico: la temperatura del sistema es la misma que la de los alrededores.
- Equilibrio mecánico: la presión del sistema es la misma que la de los alrededores.

### **VARIABLES TERMODINAMICAS**

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 pascuales (Pa). La atmósfera es una unidad de presión comúnmente utilizada. Su conversión a pascuales es:  $1 atm \cong 10^5 Pa$ .
- 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:  $T (K) = t (^{\circ}C) + 273$ .

En la siguiente figura se ha representado un gas encerrado en un recipiente y las variables termodinámicas que describen su estado.



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

### **Variables extensivas e intensivas**

En termodinámica, una variable extensiva es una magnitud cuyo valor es proporcional al tamaño del sistema que describe. Esta magnitud puede ser expresada como suma de las magnitudes de un conjunto de subsistemas que formen el sistema original. Por ejemplo la masa y el volumen son variables extensivas.

Una variable intensiva es aquella cuyo valor no depende del tamaño ni la cantidad de materia del sistema. Es decir, tiene el mismo valor para un sistema que para cada una de sus partes consideradas como subsistemas del mismo. La temperatura y la presión son variables intensivas.

### **Función 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.

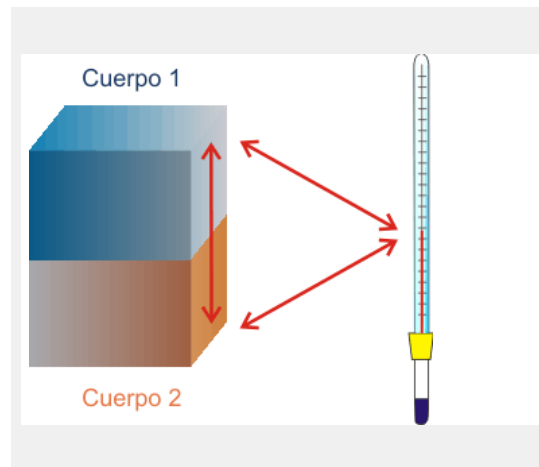
El calor y el trabajo no son funciones de estado, ya que su valor depende del tipo de transformación que experimenta un sistema desde su estado inicial a su estado final.

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.

## ¿Qué es el calor?

El calor (representado con la letra  $Q$ ) es la energía transferida de un sistema a otro (o de un sistema a sus alrededores) debido en general a una diferencia de temperatura entre ellos. El calor que absorbe o cede un sistema termodinámico depende normalmente del tipo de transformación que ha experimentado dicho sistema.

Dos o más cuerpos en contacto que se encuentran a distinta temperatura alcanzan, pasado un tiempo, el equilibrio térmico (misma temperatura). Este hecho se conoce como Principio Cero de la Termodinámica, y se ilustra en la siguiente figura.



Un aspecto del calor que conviene resaltar es que los cuerpos no almacenan calor sino energía interna. El calor es por tanto la transferencia de parte de dicha energía interna de un sistema a otro, con la condición de que ambos estén a diferente temperatura. Sus unidades en el Sistema Internacional son los julios (J)

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.

En general, el calor específico de una sustancia depende de la temperatura. Sin embargo, como esta dependencia no es muy grande, suele tratarse como una constante. En esta tabla se muestra el calor específico de los distintos elementos de la tabla periódica y en esta otra el calor específico de diferentes sustancias.

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  $C$ . El calor intercambiado viene entonces dado por:

$$Q = nC \Delta t$$

En el Sistema Internacional, las unidades de la capacidad calorífica molar son J/molK.

- Criterio de signos: A lo largo de estas páginas, el calor absorbido por un cuerpo será positivo y el calor cedido negativo.

### Capacidad calorífica de un gas ideal

Para un gas ideal se definen dos capacidades caloríficas molares: a volumen constante ( $C_V$ ), y a presión constante ( $C_p$ ).

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

- $C_p$ : 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.

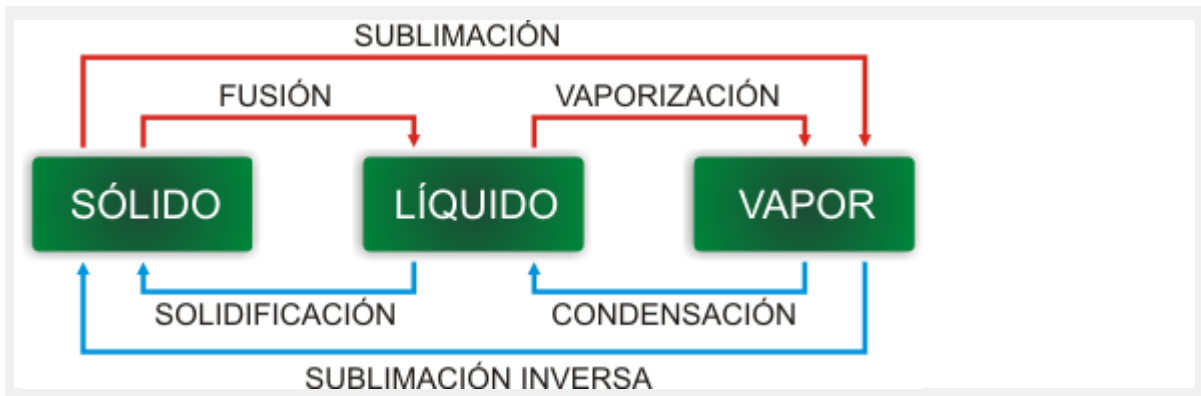
El valor de ambas capacidades caloríficas puede determinarse con ayuda de la teoría cinética de los gases ideales. Los valores respectivos para gases monoatómicos y diatómicos se encuentran en la siguiente tabla:

	Monoatómico	Diatómico
$C_V$	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
$C_P$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$

Donde  $R$  es la constante universal de los gases ideales,  $R = 8.31 \text{ J/mol K}$ .

### Calor latente de un cambio de fase

Cuando se produce un cambio de fase, la sustancia debe absorber o ceder una cierta cantidad de calor para que tenga lugar. Este calor será positivo (absorbido) cuando el cambio de fase se produce de izquierda a derecha en la figura, y negativo (cedido) cuando la transición de fase tiene lugar de derecha a izquierda.



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.

*Latente* en latín quiere decir escondido, y se llama así porque, al no cambiar la temperatura durante el cambio de estado, a pesar de añadir calor, éste se quedaba escondido sin traducirse en un cambio de temperatura.

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 (representados en azul en la figura anterior) tienen 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.

La cantidad de calor que absorbe o cede una cantidad  $m$  de sustancia para cambiar de fase viene dada por:

$$Q = m L$$



Este calor será positivo o negativo dependiendo del cambio de fase que haya tenido lugar.

**Cuestionario:**

- 1- Dar un ejemplo por cada cambio de estado (6 cambios)
- 2- En qué casos el resultado del calor será negativo
- 3- Dar 3 ejemplos de sistemas aislados, abiertos y cerrados.
- 4- ¿Cuándo un sistema se encuentra en equilibrio)

**Ejercicios de calor específico, capacidad calorífica molar.**

- 5- Calcular el calor  $Q$  que se necesita para aumentar la temperatura de un trozo de aluminio de 1,5 Kg de 25 a 50 °C.
- 6- Calcular la  $Q$  necesaria para poner a hervir 100 g de agua que se encuentran inicialmente a 25 °C.
- 7- Cuál será la masa de cobre presente en un sistema cuya cantidad de calor  $Q$  es de 250000 cal y se calienta el metal de 100 °C a 250°C.
- 8- Calcular el número de moles de plomo fundido que se encuentra en un sistema que se calentó de de 100°C a 700°C consumiendo 1.000.000 de calorías.

Datos

$Q$  :calor intercambiado

$m$ : masa de materia.

$n$ : numero de moles.

$C$ : calor específico

$T$ . TEMPERATURA.

$\Delta t$ :  $T_f - T_i$ : diferencia de temperatura.

1 cal: 4,18 joules

1 joule: 0,25 cal

Si se tiene  $n$  se cambia la masa a  $n$ . de moles

- 9- completar

Si un sistema absorbe calor el resultado será-----

Un sistema aislado no intercambia-----  $n_i$ -----

Se denomina calor latente a -----

- 10- Definir  $C_v$  y  $C_p$  y cuáles son sus valores de constantes específicas.

