



TERMODINÁMICA

Universidad Tecnológica Nacional – República Argentina

Rector: Ing. Héctor C. Brotto

Vicerrector: Ing. Carlos E. Fantini

edUTecNe – Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional

Coordinador General: Ing. Ulises J.P. Cejas

Director de Ediciones: Ing. Eduardo Cosso

Coordinación del Comité Editorial: Dr. Jaime Moragues

Área Pre-Prensa y Producción: Tco. Bernardo H. Banega, Ing. Carlos Busqued, Nicolás Mauro

Área Promoción y Comercialización: Fernando H. Cejas



REUN

**Red de Editoriales de
Universidades Nacionales**



Prohibida la reproducción total o parcial de este material
Sin permiso expreso de edUTecNe



TERMODINÁMICA

Francisco Benítez

edUTecNe, 2013

Termodinámica

Francisco Benítez

Tercera edición

Diseño de Tapa y Armado: Carlos Busqued

Impreso en Argentina – Printed in Argentina

Benitez, Francisco

Termodinámica. - 3ra ed. - Buenos Aires : Edutecne, 2013.

90 p. ; 30x21 cm.

ISBN 978-987-1896-17-2

1. Ingeniería. 2. Química. 3. Termodinámica. I. Título
CDD 530

Queda hecho el depósito que marca la ley 11.723

Copyright edUtecNe, 2013

Sarmiento 440, piso 3

(C1041AAJ) Buenos Aires, República Argentina

PRÓLOGO 3ª EDICIÓN

La experiencia recogida después de la publicación de la 2ª edición me motivaron a realizar algunos cambios en esta nueva impresión.

Siguiendo la tendencia mundial he decidido cambiar la convención de signos para el trabajo, de esta forma cuando éste se entrega al sistema se considera positivo y al producido negativo. De esta manera para el calor y el trabajo resulta que lo que se introduce al sistema es positivo y lo que sale negativo.

Con respecto a la notación se cambió el símbolo δ de los diferenciales inexactos por la simple d de los diferenciales exactos. Para distinguir uno de otro se creó el concepto de *variables de proceso* para el *calor* y el *trabajo*.

En el capítulo III se: deduce en una forma rigurosa el teorema de las fuerzas vivas; introduce el concepto de potencia para un sistema termoelástico; incorpora la definición de trabajo útil, que luego se utiliza para la formulación de la exergía; amplía el concepto de trabajo de circulación; se introducen las variaciones temporales del calor y trabajo, denominándolas flujo de calor o potencia calorífica y potencia (mecánica o eléctrica) respectivamente; cambia el enfoque en las deducciones de las fórmulas del *PP* aplicadas a un sistema abierto, partiendo de lo general a lo particular.

En el capítulo IV se: aumentan los diferentes postulados del *SP*; realizan aclaraciones sobre la expansión libre de un gas y posteriores compresiones adiabáticas reversible e irreversible; amplían las transformaciones elementales, en sistemas adiabáticos, al caso de una compresión; agrega el tema *Flujos de entropía*; modificó la deducción del factor de Carnot; introdujo el concepto de temperatura media termodinámica, que se utiliza en la mejora de los ciclos de potencia; agregó el tema pérdidas a causa de las irreversibilidades, que también es utilizado en ciclos de potencia y frigoríficos.

En el resto de los capítulos se corrigieron errores tipográficos.

Se encuentra en un estado avanzado los capítulos que tratan los temas de: Procesos termodinámicos para la generación de potencia, calentamiento y enfriamiento (incluido compresores); toberas y difusores.

Nuevamente mi agradecimiento a mis compañeros de trabajo, que realizaron partes de mis tareas para que yo pudiera dedicarme a la corrección y redacción de estos nuevos capítulos.

En esta oportunidad colaboraron en la confección de los dibujos, las becarias Carolina Villalba y Valeria Barrios y el IEM Raimundo Damián Vázquez. Vaya para ellos mi gratitud por su ayuda.

Resistencia, Chaco

Marzo de 2013

INDICE

Capitulo I- **CONCEPTOS FUNDAMENTALES**

1-1. Introducción	7
1-2. Sistemas termodinámicos	8
1-3. Algunas propiedades de los parámetros	12

Capitulo II- **TEMPERATURA Y GASES IDEALES**

2-1. El equilibrio térmico	17
2-2. Temperatura y escalas empíricas de temperatura	19
2-3. Termómetro de gas y temperatura absoluta	24
2-4 . Gases ideales	29
2-5. Constante universal de los gases ideales	31
2-6. Termómetro de gas a volumen constante	33
2-7. Relaciones entre escalas de temperatura	36
2-8. Mediciones de temperaturas	38
2-9. Escala práctica internacional de temperaturas	48

Capitulo III- **PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA**

3-1. Introducción	51
3-2. Trabajo mecánico	54
3-3. Energía mecánica	55
3-4- Energía potencial elástica	60
3-5. Trabajo debido a cambios de volumen	63
3-6. Trabajo de disipación	67
3-7. Trabajo técnico o de circulación	70
3-8. Trabajos cuasiestáticos en otros procesos	75
3-9. Trabajo en sistemas adiabáticos y energía interna	84
3-10. Calor	86
3-11. Otras expresiones del primer principio	90
3-12. Calorimetría	98
3-13. Aplicación del primer principio a sistemas abiertos	102
3-14. Transformaciones de gases perfectos	115
3.15- Referencias históricas del primer principio	125

Capitulo IV- **SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA**

4-1. Introducción y enunciados	131
4-2. Procesos adiabáticos reversibles, irreversibles e imposibles	137
4-3. Factor integrante de una ecuación diferencial	141
4-4. Entropía y escala absoluta de temperaturas	144
4-5. Cálculo de variaciones de entropía	150
4-6. Entropía e irreversibilidad	153
4-7. Flujos de entropía	158
4-8. Diversas interpretaciones de la función entropía	172
4-9. Prueba de que la energía interna de un gas perfecto depende sólo de la temperatura	183
4-10. Diagramas entrópicos	185

4-11. Consecuencias del segundo principio en las transformaciones energéticas	192
4-12. Exergía, anergía y medio ambiente	208
4-13. Equilibrio y condiciones de estabilidad	230
4-14. Introducción a la termodinámica de sistemas de multicomponentes	249

Capitulo V -PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LAS SUSTANCIAS PURAS

5-1. Ecuación de estado de los gases reales	267
5-2. La ecuación de estado de van der Waals	274
5-3. El principio de correspondencia	279
5-4. Coeficiente de compresibilidad o factor real z	281
5-5. Ecuaciones de estado para uso práctico	286
5-6. Relación entre las propiedades de estado calóricas y la ecuación de estado térmica	291
5-7. Gases y vapores	311
5-8. La ecuación de Clapeyron-Clausius	319
5-9. Ecuaciones de estado, tablas y diagramas para fluidos condensables	324
5-10. Variaciones de estado sencillas de vapores	334
5-11. Licuación de gases	341

Capitulo VI - MEZCLAS DE GASES. MEZCLAS DE GASES Y VAPORES

6-1. Conceptos básicos	349
6-2. Mezcla de gases ideales	352
6-3. Mezcla de gases y vapores-aire húmedo	360
6-4. Diagramas del aire húmedo	373
6-5. Procesos del aire húmedo	385

CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Poca observación y mucho razonamiento conducen al error.
 Mucha observación y poco razonamiento llevan a la verdad.
 Alexis Carrel*

1-1. INTRODUCCIÓN

Se entiende por energía a la causa que produce modificaciones o cambios en las propiedades de los cuerpos.

Ésta se presenta de muy variadas formas, algunas de las cuales son conocidas a través de los cursos de mecánica como por ejemplo: la energía cinética, la potencial y la potencial elástica.

Se puede decir que la historia de la civilización está íntimamente ligada a la utilización de la energía por el hombre. Esto es así porque mientras el hombre solo utilizaba sus limitados recursos para su sustento mediante alimentos silvestres, se diferenciaba poco de los animales inferiores. Pero cuando encontró la forma de aumentar estos recursos energéticos, mediante herramientas (piedras, lanzas, flechas, estacas, etc.), domesticación de animales y el cultivo de vegetales, el salto fue decisivo. Es decir logró utilizar la energía solar almacenada en formas biológicas no humanas, esto es, las plantas y los animales.

La naturaleza le ofrece al hombre cantidades enormes de energía, pero sólo una pequeña parte, afortunadamente creciente, está bajo su control.

En los últimos 200 años se han conseguido logros importantes en el uso de la energía independientes de las condiciones meteorológicas, cauces de agua o del capricho de los animales.

La termodinámica que se puede definir como la ciencia en la que se estudia las transferencias de energía, sus transformaciones de una en otra, y bajo que condiciones éstas son posibles, es el medio con que el hombre logró esos avances espectaculares. Debería llamarse “energética”, pero por razones históricas esto todavía no es posible.

*En un todo de acuerdo con el gran maestro Alejandro de Estrada** puedo decir: “Parte de principios experimentales sólidamente establecidos de los cuales no se conocen hasta la fecha excepción alguna que permita ponerlos en duda, y por riguroso razonamiento deduce leyes que de ellos se derivan. En cierto sentido la termodinámica es más un método de investigación que una ciencia en particular, pues puede ser aplicada a numerosas disciplinas, tanto científicas como técnicas; las conclusiones que obtiene son tan firmes como sus principios fundamentales; ponerlas en duda es dudar de ellos”.*

Es a la vez fundamento de muchas disciplinas de los ingenieros: a los especialistas de procesos mecánicos e ingenieros químicos les suministra las leyes generales de la separación y modificación de la materia, que siempre se producen con transformaciones de energía; a los técnicos en clima y enfriamiento le provee las leyes

* Carrel Alexis - Médico y biólogo francés (1873-1944), que obtuvo en 1912 el premio Nobel de Medicina por sus investigaciones sobre el transplante de los tejidos. Posteriormente realizó muy notables estudios relativos a la prolongación de la vida humana y a la inmortalidad de la célula. Es autor del libro universalmente conocido *La incógnita del hombre*.

** Estrada, Alejandro Alberto José Manuel de - Ingeniero Civil argentino (1906-1952). Fundador de la Cátedra de Termodinámica en la Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas de la Universidad Nacional de La Plata, (hoy Fac. de Ingeniería). Su libro *Termodinámica Técnica*, recibió el Primer Premio de la Comisión Nacional de Cultura en el año 1954.

básicas de la producción de las bajas temperaturas y de la climatización, y a los ingenieros mecánicos y eléctricos las leyes de las transformaciones de la energía.

Tan diferentes procesos técnicos como aquellos que se desarrollan en un motor de combustión interna, una central nuclear, en una celda de combustible o en una instalación de liquefacción, se pueden resumir con ayuda de las leyes de la termodinámica. Ciertamente para que el ingeniero idee y proyecte un motor de combustión interna, una central eléctrica, una celda de combustible o una instalación de liquefacción, debe apropiarse de muchos otros conocimientos sobre las particularidades de los desarrollos de procesos, como de los materiales, construcción y fabricación, propiedades de las máquinas y aparatos necesarios y también de economía con sus múltiples conexiones políticas. No obstante, un seguro juicio del desarrollo de los procesos y de las necesidades energéticas no es posible sin un fundamental dominio de las leyes de la termodinámica.

Por lo tanto, una enseñanza de la termodinámica para ingenieros debe perseguir tres propósitos:

- 1) Familiarizar con las leyes generales de las transformaciones de la energía.
- 2) Investigar sobre las propiedades de la materia.
- 3) Debe mostrar como esas leyes son aplicables en elegidos, pero característicos ejemplos.

1-2. SISTEMAS TERMODINÁMICOS

Para lograr estos objetivos se seguirá un procedimiento que no tiene en cuenta ninguna teoría presente o futura sobre la estructura de la materia, esto es, se opta en este libro por el criterio denominado *macroscópico*. Las magnitudes que se emplearán para describir el comportamiento de los objetos estudiados, a fin de que puedan realizarse las determinaciones, se podrán medir o calcular a partir de observaciones hechas en el laboratorio sobre fracciones de sustancias de tamaño razonablemente grandes.

Se utilizará sólo en casos necesarios, como método auxiliar, algunos criterios de tipo *microscópico* para aclarar conceptos. El criterio microscópico, conduce a lo que a menudo se denomina *termodinámica estadística*, considera que los objetos a estudiar consisten en un número enorme de moléculas, las que a su vez están constituidas por partículas atómicas y subatómicas. Este criterio es continuamente modificado y no se puede estar nunca seguro de que sus hipótesis están justificadas, ya que la realidad física descrita al nivel cuántico no puede ser definida en términos clásicos. Además hay que comprobar las consecuencias obtenidas por este camino, con una análoga lograda partiendo de un punto de vista macroscópico.

Con estas consideraciones se define al *sistema* como la porción de materia o la parte de espacio que se aísla real o imaginariamente para su estudio.

A todo el resto del universo que no pertenece al sistema se lo denomina alternativamente *medio exterior*, *medio ambiente* o simplemente *medio*.

Entre el sistema y medio puede haber transporte de energía solamente, como así también de energía y materia.

Si sólo existe transporte de energía a través de los límites del sistema, al mismo se le denomina *sistema cerrado*.

Hay un caso particular en que no hay transporte de energía ni de masa; a éste se le denomina *sistema aislado*.

A los sistemas en los que hay transporte de materia y energía se les denomina *sistemas abiertos*. También se los conoce como *volumen de control* y a sus límites se le llama *superficie de control*.

Con algunos ejemplos se podrá aclarar como se puede elegir el sistema. Si se quiere realizar un estudio de un motor de combustión interna se puede considerar como

sistema al conjunto de los gases que haya en el interior del cilindro, limitados por el pistón. El resto del universo es el medio exterior con el que se intercambia energía. Si el objetivo es estudiar la refrigeración por aire del motor, el sistema será el conjunto total de ese motor, y el medio exterior inmediato es el aire que se utiliza para dicha refrigeración. Pero también se podría analizar la totalidad de la sala de máquinas, a los efectos de su climatización, y en ese caso el sistema será todo el aire en donde se encuentra el motor, y el medio exterior serán el motor, el personal de la sala de máquinas, las paredes y el aire exterior.

Por lo anterior se observa que el sistema y el medio se modifican de acuerdo a la cuestión que se quiera analizar.

Para describir las características de un sistema, que se designarán como *estados del sistema*, se utilizarán propiedades físicas que pueden determinarse de manera precisa. Esto es valores numéricos que se asignan mediante pruebas a las que someten al sistema, con ayuda de instrumentos de laboratorio calibrados, o que se determinan con algún arreglo matemático de otras propiedades, que deben ser obtenidas experimentalmente. A los valores de tales propiedades físicas se les denominará *parámetros macroscópicos*, o simplemente *parámetros* ya que se ha hecho la opción de adoptar el criterio macroscópico.

Para estudiar el estado externo del sistema se utilizará las coordenadas mecánicas de posición y velocidad, clásicas de la mecánica; mientras que para conocer el estado interno se emplearán propiedades que son sugeridas por nuestros sentidos y que normalmente se pueden medir directamente. Con estas propiedades se definirán conceptual y operativamente otras que permitirán conocer los sistemas y su interacción con el medio.

Si se quiere establecer el valor de estos parámetros es necesario que el sistema se encuentre en una situación tal que los mismos sean estables, esto es que sus valores no varíen mientras transcurre el tiempo. A esta situación particular se le denomina *equilibrio termodinámico*. Posteriormente cuando se hayan establecidos otros parámetros se podrán definir equilibrios parciales, como mecánico, térmico y químico, que facilitan el estudio de esta disciplina.

Se puede partir de algunas propiedades ya conocidas de otros cursos, a fin de poder ir contando con elementos que permitan completar los conceptos iniciales básicos. Los intuitivos son la propiedad de la materia llamada masa y el volumen que ocupa.

Con estos elementos se puede definir la densidad como la relación entre la masa y el volumen; así pues si se designa con m a la masa, con V al volumen y con ρ a la densidad, se tiene:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1-1)$$

En el capítulo que se refiere a sistemas de unidades usuales en termodinámica se ampliará sobre este tema.

Se restringe en primera instancia las reacciones químicas, mientras no se diga lo contrario, por lo que los sistemas serán de composición constante.

La otra propiedad intuitiva necesaria para describir un sistema es la presión, que se la puede definir como la fuerza ejercida con relación a la superficie que ésta se ejerce. Matemáticamente se expresa por la fórmula:

$$p = \frac{F}{A} \quad (1-2)$$

en donde p es la magnitud de la presión, F es la magnitud de la fuerza y A es la magnitud del área de la superficie de aplicación de la fuerza; o en el caso de gases y líquidos mediante un cociente diferencial

$$p = \frac{dF}{dA} \quad (1-2a)$$

en la cuál dF es la magnitud de la fuerza normal, ejercida sobre una pequeña superficie cuya magnitud de área es dA .

En función de los parámetros se puede definir a los sistemas en homogéneos y heterogéneos.

Se considera que un sistema es *homogéneo* cuando sus parámetros son iguales en todos los puntos del mismo o varían con continuidad. Como ejemplo de ello se podría considerar a un líquido en un campo gravitatorio en que la densidad sea igual en todos sus puntos, pero no la presión que varía en forma continua desde la superficie exterior hacia las superficies interiores, (fig. 1-1).

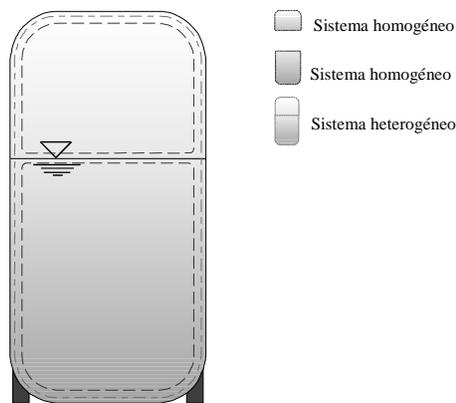


Fig. 1-1. Delimitación de un sistema cerrado

Si en el sistema hay algún parámetro que varíe con discontinuidad, se está en presencia de un sistema *heterogéneo*. El ejemplo anterior podría transformarse en heterogéneo si se considera como sistema al líquido y al gas de la parte superior.

Como se puede apreciar observando este ejemplo es posible encontrar partes homogéneas en un sistema heterogéneo, y a estas partes homogéneas se las denomina *fase*. En el caso que se está analizando se tiene un sistema heterogéneo formado por una fase líquida y otra gaseosa.

Para continuar con la clasificación de los sistemas se lo puede hacer con referencia a la constancia de la masa. En este caso se cambia el punto de vista y la atención se centra en el recipiente o dispositivo por donde entra y/o sale masa. Como ya se dijo, esto se denomina volumen de control.

Si se cumple que:

- la masa que entra es igual a la que sale
- los flujos de energía son constantes. En ellos se debe incluir los que fluyen a través de la superficie de control, como así también los asociados a las masas entrantes y salientes
- las variables termodinámicas en cada punto del sistema son función de la posición y no del tiempo.

Entonces se utiliza la denominación de *sistema abierto a régimen estacionario o permanente*.

En ese caso si se designa con \dot{m} al flujo de masa por unidad de tiempo, con τ al tiempo, y A_x al área de la sección transversal de la sección del volumen de control, se tiene:

$$\dot{m} = \frac{dm}{d\tau} = cte \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial X}{\partial \tau} \right)_{A_x} = 0$$

Si esto no ocurre, ya sea porque la masa es variable en el tiempo, como cuando entra y no sale, o sale y no entra, o la que sale no es igual a la que entra o los flujos de energía son variables en el tiempo, se le denomina *sistema abierto a régimen no permanente* (fig. 1-3).

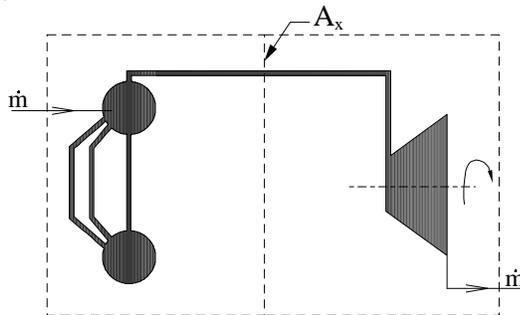


Fig. 1-2 . Sistema abierto a régimen permanente. $\dot{m} = \frac{dm}{d\tau} = cte.$ y $\left(\frac{\partial X}{\partial \tau} \right)_{A_x} = 0$

\dot{m} : flujo de masa por unidad de tiempo

Los sistemas que se estudian en ingeniería son en su mayoría abiertos con régimen permanente.



Fig. 1-3 Sistema abierto a régimen no-permanente (vaciado de un recipiente)

Para finalizar el análisis de los sistemas, aclarando que este examen no es exhaustivo y que caben otras definiciones, se puede clasificar a los sistemas según sus componentes o constituyentes. Esto es las especies químicas con que están formadas la fase o las fases de un sistema.

Así se distinguen sistemas de:

1) *Un componente o sustancia pura* se aplica a una sustancia química única, que se puede presentar en forma sólida, líquida, gaseosa, mezcla de dos cualquiera de ellas o mezcla de las tres.

2) *Mezcla homogénea de distintos componentes* tal como una mezcla de gases inertes, una mezcla de gases químicamente activos, una mezcla de líquidos o una disolución.

3) *Mezcla heterogénea* como puede ser una mezcla de distintos gases en contacto con una mezcla de distintos líquidos.

1-3. ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS PARÁMETROS

La experiencia indica que no todas las propiedades de los sistemas son independientes unas de otras. Por ejemplo es fácil observar que el volumen se modifica con la presión o con la masa. Pero también es posible que alguna determinada propiedad sea independiente de los cambios, por ej., se puede fijar la masa y variar los otros parámetros. Suponiendo un determinado valor para esa variable independiente, las otras variables o parámetros toman valores fijos. Con estas consideraciones se denomina *sistema de coordenadas* a cada selección de variables independientes. Valores constantes de estos parámetros independientes determinan *el estado de un sistema*.

Al número de parámetros independientes se le denomina *grado de libertad del sistema*.

El paso del sistema de un estado a otro se denomina *cambio de estado*.

El hecho que la propiedad Y , por ejemplo el volumen es función de n variables independientes X_1, X_2, \dots, X_n como podrían ser la masa, la presión y otros parámetros aun no definidos, significa matemáticamente que se puede expresar por la siguiente expresión:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (1-3)$$

Los valores X_1, X_2, \dots, X_n son las variables independientes que forman el sistema de coordenadas. La selección de las variables no es unívocamente determinada, porque no se puede fijar cual de estos posibles parámetros se tienen que considerar como independientes.

La fórmula (1-3) describe la relación entre las propiedades físicas de un sistema. Se la denomina *ecuación de estado o función de estado*.

La función de estado es una expresión empírica y su existencia no se puede probar, y en el mejor de los casos es factible de introducir basándose en otras expresiones empíricas.

La función de estado Y está inequívocamente determinada a través de los valores de X_1, X_2, \dots, X_n independientemente de cómo el sistema haya alcanzado estos valores. No desempeña ningún rol el modo que los parámetros han variado. Esto se puede decir de este modo: *las funciones de estado son independientes del camino*. Entonces las variables dependientes e independientemente se pueden permutar.

Cuando se dice independiente del camino no se tiene, desde luego, el curso de estados en un espacio usual, sino en un espacio termodinámico en él que las magnitudes de estado están dadas, y que a menudo se lo señala como *espacio de fases de Gibbs**

* Gibbs, Josiah Willard- Físico norteamericano (1839-1903). Fue profesor de Física-Matemática en la Universidad de Yale, en Connecticut (USA). Sus trabajos pueden ser analizados en: *The Collected Work of J. W. Gibbs*. N.Y.-1928.

Sus famosas investigaciones y esenciales aportes a la termodinámica están contenidas en un gran tratado: *On the equilibrium of heterogeneous substances*, (1876-1878). Allí realiza un estudio completo y exhaustivo sobre el equilibrio entre dos o más componentes de un sistema. En ese trabajo consigna el descubrimiento de la *energía libre*, que hoy se la llama también *función de Gibbs*, considerada por muchos como su mayor contribución a la ciencia.

Para magnitudes independientes del camino vale el teorema de H. A. Schwarz*.

Si Y , es una magnitud independiente del camino, entonces:

$$dY = \frac{\partial Y}{\partial X_1} dX_1 + \frac{\partial Y}{\partial X_2} dX_2 + \dots + \frac{\partial Y}{\partial X_n} dX_n \quad (1-4)$$

es un diferencial exacto y se cumple

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial X_i \partial X_k} = \frac{\partial^2 Y}{\partial X_k \partial X_i} \quad (i, k=1, 2, \dots, n) \quad (1-5)$$

La secuencia de la diferenciación en la construcción de las segundas derivadas parciales es indiferente.

Es válida también la recíproca de este teorema:

Si $\frac{\partial^2 Y}{\partial X_i \partial X_k} = \frac{\partial^2 Y}{\partial X_k \partial X_i}$, entonces la función $Y = Y(X_1, X_2, \dots, X_n)$ es independiente del camino.

Se considera a continuación un ejemplo extraído de la mecánica. Para ello se asigna con:

- E_M : energía mecánica
- E_P : " potencial
- E_C : " cinética
- ω : velocidad lineal
- z : altura
- g : aceleración de la gravedad

$$E_M = f(\omega, z)$$

$$E_M = E_C + E_P$$

$$E_C = m \frac{\omega^2}{2}$$

$$E_P = mgz$$

$$E_M = m \frac{\omega^2}{2} + mgz$$

$$dE_M = m\omega d\omega + mgdz$$

Sus éxitos en vastos campos de los conocimientos científicos le valieron, en nuestros días, el reconocimiento internacional como uno de los más grandes entre los hombres de ciencia.

* Schwarz, Karl Hermann Amandus- Matemático alemán (1843-1921). Estudió química en Berlín desde 1860, pero Kummer y Weierstrass lo influyeron para cambiar a las matemáticas recibiendo su doctorado en 1864. En 1867 su obra premiada: Bestimmung einer speziellen Minimalfläche, le valió una plaza de profesor suplente en Halle. En 1869 fue profesor numerario del Polytechnikum de Zürich; en 1875 de Göttingen y en 1892 de Berlín. Se distinguió por sus trabajos sobre superficies mínimas y la teoría de las funciones. Schwarz es uno de los preclaros representantes de la tendencia de Weierstrass. Hizo una refundición de la obra: Formeln und Lehrsätze zum Gebrauch der elliptischen Funktionen de Weierstrass (Göttingen, 1883-85). Sus Gesammelte mathematische Abhandlungen se imprimieron en Berlín en 1890.

$$\left(\frac{\partial E_M}{\partial \omega}\right)_z = m\omega \quad \left(\frac{\partial E_M}{\partial z}\right)_\omega = mg$$

$$\frac{\partial^2 E_M}{\partial z \partial \omega} = 0 \quad \frac{\partial^2 E_M}{\partial \omega \partial z} = 0$$

Las derivadas parciales son iguales, por lo tanto la energía mecánica es una función de estado de las coordenadas externas del sistema.

Las magnitudes o parámetros de estado se clasifican en tres clases: intensivas, extensivas y específicas.

Son parámetros intensivos aquellos independientes de la magnitud del sistema y mantienen por consiguiente su valor en los subsistemas luego de una partición del mismo. Son funciones uniformes, continuas en espacio y tiempo; se las suele llamar magnitudes de campo. Como ejemplo se puede tomar a la presión.

Son parámetros extensivos los que son proporcionales a la cantidad de sustancia del sistema. En ese caso se pueden citar a la energía y al volumen. Para las variables extensivas se utilizarán las letras mayúsculas.

Si se divide una variable extensiva por la cantidad de sustancia del sistema se obtiene una variable específica. Se utiliza como medida de la cantidad de materia a la masa m , resulta:

$$x = \frac{X}{m} \quad (1-6)$$

x es la variable específica. Se utilizan las letras minúsculas para caracterizar estas variables.

Una propiedad específica importante es el volumen específico v

$$v = \frac{V}{m} \quad (1-7)$$

y su recíproca, que se le denomina densidad se le asigna el símbolo ρ

$$\rho = \frac{m}{V}$$

como ya se definió anteriormente según fórmula (1-1).

En las combinaciones químicas intervienen partículas llamadas moléculas, en cantidades perfectamente definidas. Para estas operaciones conviene definir la masa en función del número de partículas, antes que en cantidad de gramos o kilogramos de sustancias que intervienen. Así surge la definición de *mol* de una sustancia.

*Se entiende por mol de una sustancia a la cantidad de partículas, (así como moléculas, átomos, iones, partículas elementales, etc.) que coincide con la cantidad de átomos contenidos exactamente en 12 g del isótopo 12 de carbono puro (^{12}C)**

Con el establecimiento de esta definición se ha sustituido la anterior que era sobre la base de 16 g de átomos de oxígeno. En la técnica se utiliza mayormente el kilomol en vez del mol, cuyo símbolo es kmol. Así $1 \text{ kmol} = 10^3 \text{ mol}$.

* Esta declaración se encuentra en las recomendaciones "Unidades y nomenclaturas en física", formuladas en 1965, por la International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP).

Esta cantidad de partículas contenidas en 1mol, que es una constante natural universal, recibe el nombre de *número de Avogadro*^{*}. Se le asigna el símbolo N_A y vale:

$$N_A = (6,0221367 \pm 0,000036) 10^{26} / kmol \quad (1-8)$$

A la masa de un mol se la llama *masa molecular o molar*, y se le asigna la letra M .

Se estableció que entre la masa y el número de moles, o bien la cantidad de partículas, son mutuas y directamente proporcionales, y que la masa molecular es una determinada magnitud característica para cada una de las sustancias. Esta ha sido determinada para todos los elementos, y se la encuentra tabulada en la Tabla periódica de los elementos. Su unidad es $kg/kmol$.

Con este valor se puede determinar el número de moles n que tiene cualquier sustancia mediante la relación:

$$n = \frac{m}{M} \quad (1-9)$$

en donde m se determina por medio de balanzas y M se extrae de tabla en los casos simples, y si se trata de sustancias compuestas o mezclas se la puede calcular con procedimientos adecuados.

Con estas consideraciones se puede obtener nuevos parámetros específicos refiriendo los parámetros extensivos con el número de moles del sistema, que se conocen como magnitudes molares, así pues:

$$\bar{x} = \frac{X}{n} \quad (1-10)$$

es una magnitud molar. Se asignan las letras minúsculas con un guión superior para representar a estas magnitudes.

La muy importante magnitud molar llamada masa molar, constituye la excepción, ya que para ella se le ha asignado la letra M .

$$M = \frac{m}{n} \quad (1-9a)$$

Es posible establecer relaciones entre los parámetros específicos y molares, como a continuación se indica:

^{*} Avogadro, Amedeo- Físico italiano (1776-1856). Famoso por su hipótesis molecular. Nació en Turín el 8.6.1776 y murió allí el 9.7.1856. Su nombre completo era Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregna e di Cerreto. Descendía de una línea de abogados eclesiásticos, recibió su título profesional en 1796.

Sin embargo desde 1800 a 1805 estudió matemática y física. Fue nombrado profesor en el Colegio Real de Vercelli en 1809. Más tarde ocupó la cátedra física-matemática en la Universidad de Turín.

Avogadro fue personalmente amable y modesto, y un estudiante de toda la vida. Sus contemporáneos fueron renuentes para aceptar su hipótesis, que atribuía que iguales volúmenes de todos los gases a igual presión y temperatura contenían igual número de moléculas. Ellos lo acusaban de irrealidad cuando él declaraba que había moléculas simples y compuestas, que hoy se llaman átomos y moléculas. Fue resistido por muchos de los principales científicos de su tiempo, incluyendo a John Dalton, W. H. Wollaston, y J. J. Berzelius. Dalton declaraba: "Ninguna persona puede partir un átomo". Auguste Laurent y C. F. Gerhardt apoyaron la hipótesis, pero finalmente su compatriota S. Cannizzaro, para persuadir a su adopción, presentó la ley de Avogadro en forma de folleto en una convención realizada en 1860, en Karlsruhe (Alemania), de manera tan clara que sus oponentes la aceptaron totalmente.

El inestimable valor de esta ley fue aclarar la distinción entre molécula y átomos, facilitó el camino para el cálculo preciso de las masas atómicas y al concepto de estructura molecular en química orgánica. Walter H. Nernst la llamó "un cuerno de la abundancia para los químicos".

El famoso *paper* en el cual fue publicada la hipótesis apareció en 1811 en el *Journal de physique*, titulado (traducido): *Un ensayo de un método de determinación de las masas relativas de las moléculas elementales de los cuerpos*.

I CONCEPTOS FUNDAMENTALES

$$x = \frac{X}{m} = \frac{X}{nM} = \frac{\bar{x}}{M}$$

y

$$\bar{x} = Mx \quad (1-11)$$

