

Una teoría resulta más impresionante mientras más simples sean sus premisas, más diversos sean los objetos a que se refiere y más extenso sea su campo de aplicación. De ahí la profunda impresión que la Termodinámica clásica ha hecho en mí. Constituye la única teoría física de contenido universal que, dentro de los límites de aplicación de sus conceptos básicos, estoy convencido de que nunca será desplazada.

Albert Einstein

I ¿QUÉ ES ESA COSA LLAMADA TERMODINÁMICA?

1 - 1. Conceptos básicos

Al iniciar un curso de “Calor y Termodinámica”, el estudiante suele tener una idea no muy precisa, pero idea al fin, acerca de lo que es el calor. En cambio, la palabra “Termodinámica” le suele resultar desconocida. Etimológicamente, dicho término proviene del griego *thermes*: calor y *dinamos*: fuerza, lo que vendría a ser algo así como la “fuerza del calor”. En realidad, la Termodinámica es una disciplina experimental cuyo objeto de conocimiento son todos aquellos procesos en los cuales se verifican transferencias de calor y/o trabajo entre un sistema y el medio que lo rodea. Su desarrollo comenzó a principios del siglo XIX cuando se pudo evidenciar que el calor no es una “sustancia”, en el sentido que lo son el hierro, el agua o el nitrógeno.

Durante más de cien años, los resultados experimentales de esta disciplina se desarrollaron con total prescindencia de la naturaleza de la materia siendo sus conclusiones el producto de la observación macroscópica. Esas conclusiones se fueron unificando, por vía inductiva, en dos principios llamados Primer y Segundo Principio de la Termodinámica. Estos principios, y sus consecuencias observacionales se contrastan con la realidad sin formular ninguna hipótesis sobre la estruc-

tura de la materia. Podemos mencionar como ejemplo la pregunta que le formulara Wilhelm Ostwald¹ a su ayudante Ludwig Boltzmann² quien se empeñaba en relacionar las propiedades termodinámica macroscópicas con el comportamiento de los átomos: “Pero gordito, ¿alguna vez viste un átomo?”

Hemos dicho que la Termodinámica se asienta en dos principios, (a los que luego se le agregaron dos más). Debemos recordar que un principio es un enunciado indemostrable de por sí pero cuya validez se puede comprobar verificando experimentalmente las regularidades que de él se deducen mediante las reglas de la Lógica. Notemos que si una regularidad deducida de esta manera no se cumple, o si la experimentación conduce a una generalización que está en desacuerdo con el principio a partir del cual fue propuesta, el principio debe modificarse o desecharse, ya que siendo las Ciencias Naturales disciplinas empíricas los resultados experimentales son la única verdad comprobable.

La Termodinámica que prescinde de cualquier hipótesis acerca de la naturaleza de la materia se llama hoy en día Termodinámica Clásica. A partir de 1902 comienzan a introducirse los principios de la Mecánica y a partir de 1930 los de la Mecánica Cuántica para explicar algunos resultados experimentales. Se origina así un nuevo enfoque de la misma que, por utilizar diversos métodos estadísticos para su estudio, se denomina Termodinámica Estadística.

¹ **Wilhelm Ostwald** (1852 – 1932). Nacido en Riga (Estonia), en cuyo Politécnico fue Profesor de Química desde 1881 hasta 1887 y de donde pasó a la Universidad de Leipzig como Profesor de Fisicoquímica, disciplina de la que fue uno de los fundadores. El Laboratorio de Ostwald de esta Universidad fue durante muchos años la Meca de todos los químicos que sentían inquietud por esta rama de la Química. Entre otros logros Ostwald descubrió el método para obtener ácido nítrico a partir de amoníaco. Fue galardonado con el Premio Nobel de Química en 1909 por sus trabajos sobre catálisis, equilibrios químicos y velocidades de reacción.

² **Ludwig Edward Boltzmann** (1844 – 1906) Notable físico nacido en Viena y graduado en Oxford fue profesor en varias universidades austríacas y alemanas. A partir de 1872 se propuso vincular el llamado Segundo Principio de la Termodinámica con el movimiento estadístico de los átomos en el estado gaseoso. Dio sustento teórico a la que hoy se conoce como Ley de Stéfan – Boltzmann según la cual la radiación total que emite un “cuerpo negro” (superficie ideal que absorbe toda la radiación que sobre ella incide) es directamente proporcional a la cuarta potencia de su temperatura absoluta. Se lo considera el precursor de la Termodinámica Estadística.

1 – 2. Sistemas termodinámicos

Para poder hacer más ordenado el estudio de la naturaleza del Universo físico y de los fenómenos que en él ocurren, se lo suele dividir en regiones encerradas por superficies geométricas arbitrarias elegidas convenientemente de acuerdo con el fin perseguido por dicho estudio. Esa porción debe estar perfectamente definida. Cada una de esas regiones constituye un *sistema físico*. A los sistemas físicos cuya masa es detectable mediante técnicas instrumentales, se los llama *sistemas materiales termodinámicos*. Nosotros preferimos restringir esta denominación a los sistemas físicos cuyas masas superen los 10^{-15} kg, ya que para sistemas cuyas masas son inferiores, las fluctuaciones en los valores experimentales de ciertas características de los mismos pueden ser tan amplias que obliguen a descartar los resultados.

Los sistemas constituidos por unas pocas partículas últimas³ pueden no cumplir las mismas relaciones termodinámicas que cumplen los sistemas macroscópicos. Por ello se los considera “sistemas no termodinámicos”. En el curso de Termodinámica sólo nos referiremos a sistemas materiales termodinámicos y en muchas oportunidades, por razones de comodidad, los llamaremos simplemente *sistemas*.

Ejemplo 1.1.

Mediante una bomba de vacío apropiada, se extrae el oxígeno contenido en un tubo de vidrio de 10^{-3} m³ de volumen, que pesa 320 gramos. Al cabo de la operación la presión en su interior — determinada con un manómetro sensible — alcanza $1,33 \times 10^{-4}$ Pa a 300 K. ¿La masa encerrada en el tubo es un sistema termodinámico?

Solución:

La indeterminación en la masa del tubo torna imposible calcular la masa encerrada por diferencia de pesadas entre el tubo lleno de oxígeno y el tubo evacuado. Sin embargo, la experiencia acerca del comportamiento de los gases nos indica que a una presión tan reducida y a temperaturas ambientales el oxígeno se comporta como gas ideal. Por consiguiente su masa se

³ Usamos aquí el término partículas últimas para representar átomos, moléculas o iones. En lo que sigue nos referiremos a ellas llamándolas simplemente “partículas”.

puede estimar a partir de la ecuación de estado de los gases ideales. De esa ecuación encontramos que $m = MpV/RT = 1,7 \times 10^{-9}$ kg.

Este resultado nos indica que el sistema en cuestión es un sistema material termodinámico.

Ejemplo 1.2.

Si nos abocamos al estudio un sistema constituido exclusivamente por ondas electromagnéticas, tal sistema es un sistema físico pero no material.

La superficie geométrica que encierra a un sistema material, separa al mismo del resto del Universo, el cual es llamado *medio exterior*. Obviamente, el Universo es demasiado grande para que su interacción con un sistema termodinámico pueda repercutir en cualquiera de sus puntos. Es por ello que el medio exterior se suele circunscribir a la zona en los alrededores del sistema donde se pueden apreciar las interacciones con el mismo. A esta zona se la acostumbra a llamar “medio ambiente”, “ambiente” o “entorno”⁴. Dado un sistema material y un ente físico⁵ cualquiera, podrá ocurrir, en un instante particular, que la porción del espacio que ocupa el ente físico sea interior al sistema o exterior al mismo, en estos casos diremos que el ente físico pertenece, respectivamente, al sistema o al medio exterior⁶.

De acuerdo con las posibles interacciones entre los sistemas y el medio exterior, los primeros se clasifican en:

Sistemas abiertos. Son aquellos que permiten el intercambio de materia con el medio exterior.

Sistemas cerrados. Dentro de esta clase se agrupan aquellos sistemas materiales imposibilitados de intercambiar materia con el medio exterior.

⁴ La noción de medio ambiente no es, evidentemente, muy precisa; pero en muchos casos su uso resulta cómodo

⁵ Entendiendo por tal, todo ente para el cual tenga sentido decir que se halla en un cierto lugar del espacio.

⁶ Un caso especial es aquel en que la región ocupada por el ente físico pertenece en parte al sistema y en parte al medio exterior. Diremos entonces que el ente físico pertenece *parcialmente* al sistema.

Como hasta ahora no hemos hecho referencia alguna al término “energía” lo utilizaremos intuitivamente, aunque más adelante le dedicaremos una sección completa. En el lenguaje cotidiano usamos palabras como “energía eléctrica”, “energía mecánica”, “energía química”, etc. los que nos da una idea que esa “energía” puede ser provista por distintos medios: electricidad, acciones mecánicas, reacciones químicas, etc.

Un caso especial de sistemas cerrados son los llamados *sistemas aislados*. Serían aquellos sistemas que no pueden intercambiar ni materia ni energía (en ninguna de sus clases) con el medio exterior. En rigor, no existen tales sistemas en el Universo⁷. Este tipo de sistemas tiene cierto interés teórico ya que permite especular acerca de “qué ocurriría si no hubiese *ninguna* interacción con el medio exterior”. Más adelante daremos otras objeciones a las conclusiones que se obtienen al analizar los cambios que deberían producirse en el interior de dichos sistemas.

Los sistemas aislados constituirían una subclase de sistemas cerrados debido a que los sistemas abiertos no pueden impedir la disipación de la energía.

Podemos imaginar la existencia de sistemas cerrados capaces de intercambiar algunas formas de energía (por ejemplo, que puedan absorber energía mecánica por compresión o que, mediante el suministro de energía eléctrica, efectúen algún trabajo o alguna reacción química, etc.) pero que estén imposibilitados de intercambiar calor con el medio exterior. Tales sistemas se denominan *adiabáticos* o *térmicamente aislados*. (Nuevamente, aquí usamos el concepto de calor en forma intuitiva).⁸

⁷ Se podría evitar el intercambio de calor recubriendo al sistema de un buen aislante térmico y sumergiéndolo en un baño termostático a la misma temperatura del interior del sistema. Se podrían construir las paredes del sistema de un material lo suficientemente rígido e indeformable como para que su volumen no varíe por los cambios que experimenta. Se podrían realizar cambios en el sistema en ausencia de campos eléctricos o magnéticos. Pero lo que no se puede, es construir un sistema que sea aislante de cualquier radiación del espectro electromagnético o que no interactúe gravitatoriamente con su entorno.

⁸ Si se quiere evitar el uso del término “calor” antes de dar una definición del mismo, se puede decir que un sistema es *adiabático*, cuando los cambios que se producen en el mismo sólo se logran variando sus dimensiones o colocándolo en un campo eléctrico o en un campo magnético.

Ejemplo 1.3.

Dado que no se conocen aislantes térmicos perfectos, los sistemas *adiabáticos* son siempre ideales. Sin embargo, ciertos materiales, como la espuma de poliuretano o la lana de vidrio, son muy buenos aislantes térmicos y, en primera aproximación, podríamos imaginar un sistema aislado como un recipiente indeformable, herméticamente cerrado, recubierto por un material aislante tanto térmico como eléctrico.

1 - 3. Sistemas hidrostáticos

Se llama sistema hidrostático a todo sistema de composición constante que — en ausencia de campos eléctricos o magnéticos y despreciando la acción del campo gravitatorio terrestre — ejerce sobre su medio ambiente una presión hidrostática constante. Estos sistemas se suelen clasificar en tres categorías:

Una sustancia pura al modo de agregación sólido, líquido o gaseoso, o una sustancia pura en dos o tres modos de agregación.

Una mezcla homogénea de sustancias distintas, sea sólida, líquida o gaseosa.

Una mezcla heterogénea, como puede ser una mezcla de diferentes gases en contacto con una mezcla de diferentes sustancias al estado líquido.

1 - 4. Coordenadas termodinámicas

Si bien podemos individualizar a un sistema especificando su masa y el lugar que ocupa en el espacio en un instante dado, nuestro conocimiento sobre el mismo no queda agotado. De manera que, para describir un sistema termodinámico, utilizaremos ciertos atributos de los entes físicos que le pertenecen. Estos atributos impresionan nuestros sentidos, ya sea directamente o en forma indirecta si utilizamos instrumentos apropiados. De nuestra observación podríamos decir, por ejemplo, que un sistema es bonito o que tiene olor desagradable. Sobre estas apreciaciones subjetivas

vas no necesariamente habrá unanimidad de criterio en una comunidad científica. Por lo tanto, se necesita que los atributos que presentan los entes físicos puedan ser valorados con objetividad. Para ello se requiere que puedan ser cuantificados mediante procedimientos que sean reproducibles. A aquellas características que son susceptibles de ser representadas mediante valores numéricos se las llaman usualmente *propiedades*. No pretendemos dar una definición rigurosa del término “propiedad” ya que es uno de los conceptos primarios de la Termodinámica. Simplemente diremos que mediante la asignación de una propiedad a un ente físico detallamos cuantitativamente sus atributos y comportamiento bajo las circunstancias especiales en que ha sido observado. Como ejemplos de propiedades podemos mencionar, la densidad, el peso, la resistividad eléctrica, la masa, el coeficiente de viscosidad, el volumen, el coeficiente de dilatación térmico, el índice de refracción, etc.

Al decir que una propiedad debe expresarse cuantitativamente, nos referimos a que la misma debe ser mensurable — y entonces incluimos en ella el concepto de medida — u ordenable según un criterio cuantitativo en una determinada escala convencional. La tendencia contemporánea es la de sustituir el término propiedad por el de *coordinada termodinámica* pues esta expresión da una idea más acabada de la naturaleza cuantitativa del atributo que se considera.

Ejemplo 1.4.

La masa es una magnitud y como tal es mensurable. En cambio, la dureza⁹ no lo es. Sin embargo, podemos comparar la dureza de un cuerpo con respecto a ciertos patrones establecidos en una escala arbitraria (escalas de dureza de Mohs, de Brinell o de Rockwell) y asignarle un valor numérico en dicha escala.

Ejemplo 1.5.

Los caracteres organolépticos — sabor, olor, aspe-
reza al tacto, etc. — al no poder expresarse numéricamente no se consideran coordenadas termodinámicas.

⁹ Entendiendo por dureza de un material, su resistencia a ser rayado por otro de naturaleza distinta

1 - 5. Condiciones exteriores

Si, por ejemplo, consideramos como sistema termodinámico el aire encerrado en un globo, sabemos, de nuestra experiencia, que un incremento de la presión exterior reducirá su volumen o que un aumento de la temperatura ambiente lo agrandará. En general, los valores de muchas de las propiedades de un sistema, abierto o cerrado, están vinculados a los de ciertas propiedades del medio que lo rodea. Aquellas propiedades del medio ambiente que condicionan los valores de las de un sistema se llaman *condiciones exteriores*.

Ejemplo 1.6.

La temperatura del medio exterior es una condición exterior de todo sistema abierto o cerrado no adiabático, ya que su variación puede modificar los valores de algunas de las propiedades del sistema.

Ejemplo 1.7.

La temperatura del medio exterior no es condición exterior de los sistemas adiabáticos, ya que al estar el sistema térmicamente aislado, los cambios de la temperatura ambiente no modifican la temperatura del sistema y, por ende, el valor de ninguna de las propiedades del sistema que dependen de su temperatura.

1 - 6. Coordenadas extensivas e intensivas

Imaginemos un sistema material abierto en el que se encuentra un trozo de hierro. Si aumentamos la temperatura del medio ambiente observaremos variaciones en los valores de algunas de las propiedades de ese cuerpo: temperatura, volumen, densidad, resistividad eléctrica, etc. Es decir, la temperatura es condición exterior de este sistema. Lo mismo ocurrirá con la presión, el campo magnético, etc. Supongamos que lo dividimos, manteniendo constante las condiciones exte-

riores. Indudablemente, el volumen y el peso de cada uno de los fragmentos diferirán de los correspondientes al trozo original. En cambio no se observarán variaciones en la densidad, conductividad eléctrica, dureza, etc.

A aquellas coordenadas de un sistema que — manteniendo constantes sus condiciones exteriores — dependen de la masa del mismo que se considera se las llama *coordenadas extensivas* mientras que aquellas cuyos valores son independientes de la masa se las llama *intensivas*^{10 11}.

Ejemplo 1.8.

El volumen de un material de densidad uniforme es una típica propiedad extensiva. En efecto, si manteniendo constantes las condiciones de un sistema, consideramos porciones del mismo que difieran en sus masas también diferirán en sus volúmenes.

Ejemplo 1.9.

En la escuela hemos aprendido que la energía potencial de un cuerpo en un campo gravitatorio viene dada por $m.g.h$, donde m es la masa del cuerpo, g la “aceleración de la gravedad” y h la altura respecto de un nivel de referencia. También sabemos que la energía cinética de un cuerpo en movimiento es $m.v^2/2$, expresión en la que v es la velocidad del cuerpo. Notamos que estas manifestaciones de la energía, son dependientes de la masa. Más adelante veremos que la energía, en todas sus manifestaciones, es una típica coordenada extensiva.

¹⁰ Ciertas propiedades intensivas, como la densidad, cuyo valor se halla dividiendo los valores de dos propiedades extensivas, en este caso la masa y el volumen, se suelen llamar también *específicas*.

¹¹ Además de las propiedades extensivas e intensivas, existen algunas que dependen de la naturaleza y extensión de la superficie, como la tensión superficial, el coeficiente de adsorción, etc. Tales propiedades se llaman *propiedades superficiales* y son objeto de estudio de una disciplina llamada Físicoquímica de las superficies.

1 - 7. Estado de un sistema termodinámico y variables de estado

En Termodinámica, el estado de un sistema es un concepto primario. Podemos aproximarnos a este concepto si consideramos que viene representado por el conjunto completo de todas sus coordenadas que pueden cambiar durante los procesos que el sistema sufre. El número de coordenadas es siempre indeterminado ya que las propiedades que comprende este conjunto dependen de las clases de interacciones que pueden ocurrir tanto dentro del sistema como entre el sistema y su entorno. Es por ello que estado no es susceptible de definición. Si dos o más sistemas cualesquiera son sometidos al mismo grupo de operaciones y como consecuencia de las mismas, los valores de cada una de las coordenadas son iguales en todos los sistemas, los mismos son indistinguibles y podemos describirlos como estando en *estados equivalentes*.

Parecería necesario realizar un gran número de determinaciones experimentales para conocer el estado de un sistema. Afortunadamente, existen interdependencias entre las distintas propiedades, lo que reduce considerablemente el número de las mismas que se requiere para identificar en qué estado se encuentra el sistema. En efecto, conocidos la masa y el volumen queda definida la densidad, conocidas la naturaleza y la temperatura, quedan determinadas la resistividad eléctrica, la viscosidad, etc.

Aquellas propiedades cuyos valores permiten determinar el estado de un sistema se llaman *variables de estado*.

Conocidos los valores de las variables de estado quedan unívocamente determinados los correspondientes a todas las demás propiedades.

Ejemplo 1.10.

Experimentalmente se comprueba que para todo sistema hidrostático cerrado (con lo que quedan definidas su *masa y composición*) que está a la misma temperatura que su medio exterior, las variables de estado son tres: su presión, su volumen y su temperatura.

1 - 8. Ecuación de estado

Supongamos que las variables de estado de un sistema de naturaleza conocida sean la masa (m), el volumen (V), la presión (p) y la temperatura (t). Dado que el volumen depende de la masa y varía con la temperatura o con la presión, se requiere encontrar las leyes que vinculan a estas propiedades. Estas leyes se pueden expresar matemáticamente mediante una ecuación del tipo

$$f(m, V, p, t) = 0$$

La expresión matemática que vincula a las variables de estado de un sistema se llama *ecuación de estado*.

Ejemplo 1.11.

Para un sistema cerrado de composición constante que se encuentra a la misma temperatura del medio exterior, las variables de estado son: la presión (p), el volumen (V), la temperatura (T) y la entalpía (H) — coordenada que viene medida por el calor que el sistema puede intercambiar con el medio exterior a presión constante, la ecuación de estado es

$$V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

1 - 9. Diagramas de estado

Cuando el número de variables de estado es reducido, suelen utilizarse representaciones gráficas apropiadas para “visualizar” el estado de un sistema y sus cambios. Cuando un sistema es tal que su estado queda determinado por los valores de dos variables, basta un sistema de coordenadas cartesianas en el que cada punto representa un estado dado. Si las variables son tres, se recurre a la representación tridimensional. Si el número de variables de estado es cuatro o más la representación gráfica es impracticable.

Aquellas representaciones gráficas que permiten definir el estado de un sistema y los cambios que experimenta se llaman *diagramas de estado*.

Ejemplo 1.12.

Para un sistema hidrostático cerrado, el estado suele representarse mediante un sistema de coordenadas cartesianas ortogonales con el volumen en abscisas y la presión en ordenadas. Tales representaciones se llaman diagramas de Clapeyron¹²

1 - 10. Modificaciones y transformaciones

Si en un sistema varía el valor de, por lo menos, una de sus propiedades su estado se modifica. Al decir que se produce una *modificación* sólo nos referimos al cambio producido en el sistema al pasar de un estado a otro. Es decir, sólo nos interesa el estado inicial y el estado final. Ahora bien una misma modificación puede producirse de distintas maneras. La forma en que se realiza una modificación se llama *transformación*. En una transformación no sólo interesan los estados inicial y final sino, además, todos los estados intermedios.

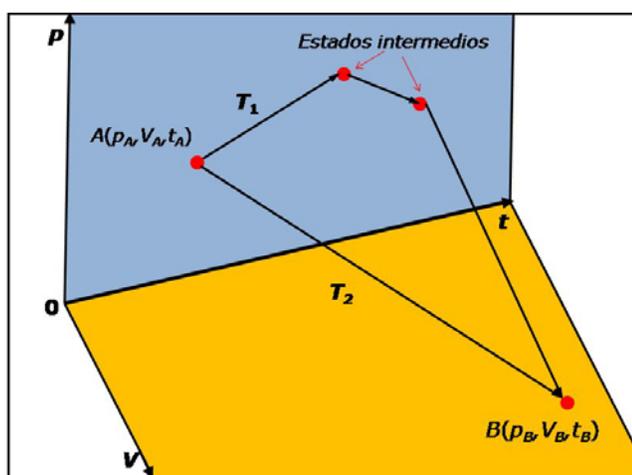


Figura 1 - 1. Las transformaciones T_1 y T_2 son equivalentes

¹² **Benoît Paul Emile Clapeyron** (1799 – 1864). Físico e ingeniero francés y Profesor de la Escuela de Caminos de París quien popularizó el uso de estos diagramas.

Una misma modificación puede hacerse por distintos “caminos”, es decir mediante transformaciones distintas. Aquellas transformaciones caracterizadas por los mismos estados inicial y final se llaman *transformaciones equivalentes*. En el diagrama de estado de la Figura 1 - 1 se representan dos transformaciones equivalentes. (T_1 y T_2).

Existen ciertos pares de transformaciones en las cuales el estado inicial de cada una de ellas coincide con el estado final de la otra. Tales transformaciones se llaman *recíprocas*. En el diagrama de estado de la Figura 1 - 2 se representa un par de transformaciones recíprocas.

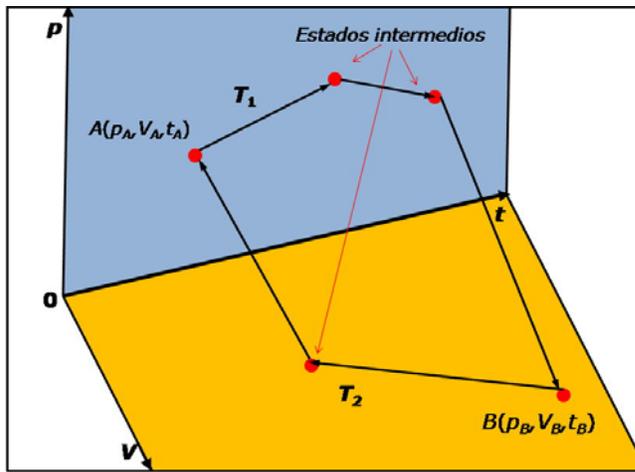


Figura 1 - 2. Las transformaciones T_1 ($A \rightarrow B$) y T_2 ($B \rightarrow A$) son recíprocas.

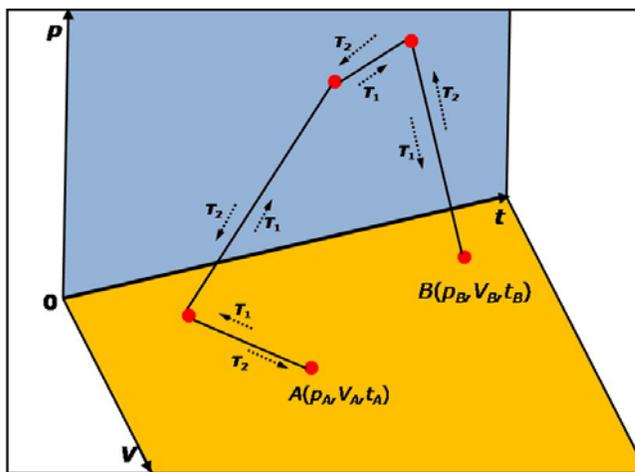


Figura 1 - 3. Las transformaciones T_1 ($A \rightarrow B$) y T_2 ($B \rightarrow A$) son inversas

Un caso particular de transformaciones recíprocas lo constituyen las transformaciones *inversas*, que son

aquellas recíprocas en las cuales coinciden todos los estados intermedios. En el diagrama de estado de la Figura 1 - 3 se representa un par de transformaciones inversas.

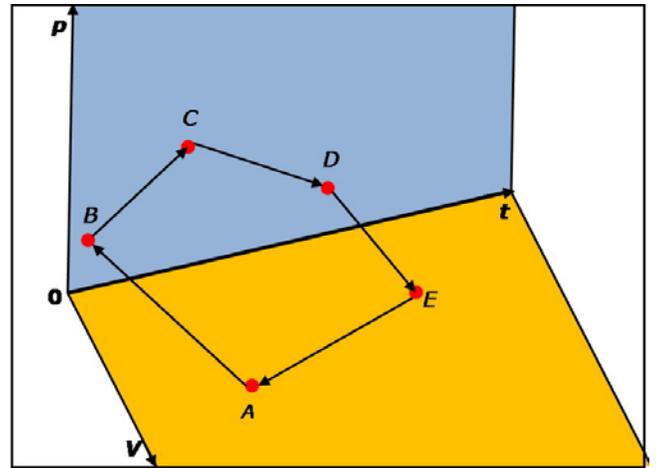


Figura 1 - 4.

La transformación $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow A$ es cíclica

Existen transformaciones que no producen ninguna modificación en el sistema. Son las llamadas transformaciones *cerradas*, *cíclicas* o, simplemente, *ciclos*. En una transformación cíclica el sistema, luego de atravesar distintos estados intermedios, vuelve al estado inicial. En el diagrama de estado de la Figura 1 - 4 se representa una transformación cíclica.

Aquellas transformaciones que se realizan manteniendo constante la presión se llaman transformaciones *isobáricas*; las que se efectúan manteniendo constante la temperatura se denominan transformaciones *isotérmicas* y las que se llevan a cabo a volumen constante se llaman transformaciones *isocoras* o *isométricas*.

1.11. Termodinámica y sistemas causales

Hemos dicho que la Termodinámica es aplicable a cambios que se producen en sistemas macroscópicos en los cuales las fluctuaciones en los valores de las coordenadas termodinámicas son despreciables. Pero hay otra condición que deben cumplir los sistemas termodinámicos: ser *sistemas causales*. Estos son sistemas en los cuales el comportamiento futuro puede estimarse mediante regularidades que pueden formularse a partir de las condiciones presentes y el compor-

tamiento pasado. En estos sistemas podemos predecir el estado futuro ante el cambio de los valores de sus variables de estado. Así, si el sistema causal está constituido por una masa de sustancia pura a una determinada temperatura y presión, podemos predecir cuál será su estado a otra temperatura y otra presión.

La gran mayoría de los sistemas materiales son sistemas causales. Sin embargo, hay algunos sistemas que no lo son. Entre los sistemas no causales, podemos incluir aquellos en los que los cuerpos manifiestan histéresis. Un trozo de hierro que haya sido sometido frecuentemente a procesos de imantación y desimantación puede responder de muchas maneras al colocarlo en un campo magnético. Los valores de sus propiedades no dependerán solamente de un conjunto de parámetros *actuales* sino también de su historia previa. Otros ejemplos de sistemas que no son causales lo constituyen el congelamiento de líquidos sobreenfriados o la desintegración nuclear.

AUTOEVALUACIÓN DE CONTENIDOS CONCEPTUALES

1 - 1. Considere un sistema homogéneo constituido por una sustancia pura. Indique cuáles de las siguientes propiedades del mismo son extensivas y cuáles son intensivas: a) volumen específico b) coeficiente de dilatación lineal c) Resistencia eléctrica d) Coeficiente de compresibilidad isotérmica e) Energía potencial gravitatoria f) índice de refracción relativo al aire.

1 - 2. ¿Un sistema abierto puede ser aislado? Justifique su respuesta.

1 - 3. Sobre la base de la siguiente definición: magnitud es todo conjunto de entes abstractos entre los cuales puede definirse la igualdad y la suma, mencione tres propiedades de un cuerpo que no sean magnitudes.

1 - 4. Se tiene un sistema cerrado de paredes de acero, rígidas e indeformables. Indique cuáles de las siguientes propiedades del medio ambiente son condiciones exteriores a) temperatura, b) presión atmosférica, c) susceptibilidad magnética d) energía potencial eléctrica.

1 - 5. ¿A qué se llaman variables de estado?

1 - 6. ¿Cuáles son las variables de estado de un sistema hidrostático?

1 - 7. ¿Puede existir alguna transformación en un sistema que no implique ninguna modificación en el mismo? Justifique su respuesta.

1 - 8. ¿Qué es una ecuación de estado?

Cuantas más formas distintas haya de resolver un problema, mayor es la probabilidad de que se llegue a resultados diferentes.

AUTOEVALUACIÓN DE LOS CONTENIDOS PROCEDIMENTALES

1 - 1. Dados los siguientes atributos de un cuerpo indique cuáles son coordenadas extensivas, cuáles son intensivas y cuales no se consideran coordenadas: a) superficie específica b) densidad c) olor d) índice de refracción relativo al vacío e) energía potencial gravitatoria f) susceptibilidad magnética g) peso h) superficie i) resistencia eléctrica j) coeficiente de viscosidad.

1 - 2. El coeficiente de viscosidad η de un fluido viene medido por la fuerza de rozamiento viscoso entre dos capas paralelas de superficie de contacto unitaria, cuando el gradiente de velocidad en la dirección normal al desplazamiento de las capas es unitario.

$$\eta = \frac{f_r}{dA \frac{\partial v}{\partial x}}$$

Indique si la viscosidad de un fluido es una coordenada extensiva o intensiva.

1 - 3. Se suele definir tensión superficial de un líquido, como una propiedad de la superficie del mismo que viene medida por el trabajo necesario para aumentar el área de superficie en una unidad en un proceso isotérmico y reversible. La relación entre la tensión superficial del agua (en dinas/cm) y la temperatura t a presión constante es

$$\gamma = 75,796 - 0,145t - 0,00024t^2$$

Indique si la tensión superficial es una coordenada extensiva o intensiva. b) represente gráficamente la relación entre tensión superficial y temperatura c) calcule la velocidad de variación de γ con la temperatura para $t = 50^\circ\text{C}$

1 - 4. Indique si el cilindro de un motor de automóvil en marcha puede considerarse un sistema hidrostático. Justifique su respuesta.

1 - 5. La ecuación de van der Waals para un mol de gas es

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Represente en un diagrama de Clapeyron esta función para un mol de nitrógeno a 300 K sabiendo que $a = 1,39 \text{ atm}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$, $b = 3,92 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$, $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.