

## INDICE

<b>Capitulo I. Sistemas Termodinámicos</b>	<b>13</b>
1.1. Introducción	13
Coordenadas termodinámicas y estado de un sistema	14
Clasificación de los coordenadas termodinámicas	14
Equilibrio termodinámico	15
Estado de equilibrio	15
Sistemas químicos	15
1.2. Terminología	15
Sistema termodinámico	15
Tipos de sistemas	16
Trabajo y calor	17
Proceso irreversible	20
Proceso reversible	21
Proceso isotérmico, isobárico, isométrico (isocrórico), adiabático, político	21- 22
Ejemplo de cálculo del trabajo PdV	23
1.3. Ecuación de estado	24
Ejemplos	25
Superficies P – V – T para un gas ideal	26
Coefficientes termodinámicos	27
a) Coeficiente de expansión de volumen B	27
b) Coeficiente de compresibilidad isotérmico k	29
Ecuación de estado para sólidos y líquidos	30
Desviaciones de la idealidad. Otras ecuaciones de estado	32
Ecuación de Van der Waals	33
1.4. Ejercicios del capitulo I	38
Lecturas complementarias	46
<b>Capitulo II. Primer Principio de la Termodinámica</b>	<b>49</b>
2.1. Introducción	49
Energía y trabajo	49
Trabajo de compresión y expansión	51
Cálculo del trabajo en procesos: a) Isotérmico, b) Isobárico, c) Isocórico	53- 54
Cambio de variables	54
Trabajo de expansión libre	56
2.2. Función energía interna	57
Energía total de un sistema	58
2.3. Capacidades calóricas	59
Capacidad calórica a volumen constante Cv	59
Capacidad calórica a presión constante Cp	60
2.4. Función entalpía AH	63
Proceso de tapón poroso	63
Proceso adiabáticos	68
2.5. Termoquímica	72
Efectos calóricos en reacciones químicas	72
Ley de Hess	73
Ejemplos	74

Relaciones de Kirchhoff y efecto de la temperatura sobre AH	74
Estado estándar para la entalpía	75
Efectos calóricos y energías de enlace	77
Energía de disociación	77
Energía de enlace	77
Análisis de las pendientes en el plano P – V	79
2.6. Procesos cíclicos	80
Máquinas	80
Ciclo de carnot	81
Máquinas frigoríficas	86
Ciclo de Otto	87
Ciclo diésel	90
2.7. Fuerzas intermoleculares	92
Fuerza, trabajo y energía potencial	93
Momento bipolar	94
Tipos de fuerzas intermoleculares	95
Tipo 1. Interacción carga – carga	96
Tipo 2. Interacción carga – dipolo	96
Tipo 3. Interacción dipolo – dipolo	98
Potencial de Lennard – Jones	99
Significado físico de $r^*$ y $E^*$	100
2.8. Ejercicios del capítulo II	102
Lecturas complementarias	120
<b>Capítulo III. Segundo Principio de la Termodinámica</b>	121
3.1. Introducción	121
Enunciados del segundo principio de la termodinámica	121
Enunciado de Kelvin – Plank	121
Enunciados de Clausius	122
Reversibilidad e irreversibilidad	123
Máquinas reversibles e irreversibles	124
Teorema de Carnot	124
Desigualdades de Clausius	125
Teorema de Clausius	129
3.2. La función entropía	132
Cálculo de cambios entrópicos particulares	133
1. Cambio de fase	133
2. Proceso reversible a T variable y P constante	134
3. Proceso reversible a T variable y V constante	134
Dirección natural del flujo calórico	134
3.3. Valores convencionales de funciones termodinámicas	135
Convenciones	135
Valores convencionales para la variación de entalpía $\Delta H^\circ$	136
Dependencia de $\Delta H^\circ$ con T	137
Valores convencionales para la entropía	138
Estado estándar para la entropía	140
Tercer principio de la termodinámica	142
Entropía y tercer principio	142
3.4. Ejercicios del capítulo III	142

Lecturas complementarias	162
<b>Capitulo IV. Criterios de Equilibrio y Espontaneidad</b>	163
4.1. Introducción	163
Energías libres de Gibbs y Hemholtz	165
Resumen de restricciones para el equilibrio y espontaneidad	166
a) Cambios en un sistema aislado	166
b) Proceso a T constante	166
c) Proceso a T y V constantes	167
d) Proceso a T y P constantes	167
4.2. Significado y propiedades de las funciones de energía libre de Hemholtz y de Gibbs	167
Trabajo máximo útil	168
Energía libre en una celda electroquímica	169
Celdas reversibles	169
Relaciones de energía	172
Energía libre para materiales puros	174
Proceso físico de materiales puros. Energía libre y equilibrio de fases	176
Energía libre molar. Potencial químico $u$	176
¿Cómo varían la energía libre con P y T?	177
Análisis de las pendientes con curvas $u - T$	179
4.3. Equilibrio de fases. Diagramas de fases	181
Ecuación de Clausius - Clapeyron	183
Ilustración de los cambios de estado. Diagrama de fases	185
Clasificación de la transiciones de fases	190
4.4. Ejercicios del capitulo IV	194
Lecturas complementarias	207
<b>Capitulo V. Sistemas de más de un Componente. Proceso Físico en Mezcla Simples</b>	209
5.1. Introducción	209
Propiedades termodinámicas de mezclas de gases	209
Ley de Boyle	210
5.2. Magnitudes molares parciales	217
Volumen molar parcial	217
Ecuación de Gibbs – Duhem	220
Determinación de magnitudes molares parciales	221
Determinación de volúmenes molares parciales	224
Determinación de las entalpías molares parciales	226
Energía libre de mezcla, $AG_M$ y entropía de mezcla $AS_M$	230
5.3. Soluciones	233
Solución ideal	234
a) A través de las funciones de mezcla	234
b) Cumple con la ley de Raoult	235
Ley de Raoult	236
¿Qué condiciones, a nivel molecular, deben darse para que una solución sea ideal?	237
Soluciones binarias con ambos componentes volátiles	237
¿Qué implicaciones tiene la ley de Raoult sobre el potencial químico $u = G$ de cada uno de los componentes $i$ de la solución ideal?	238
Breve análisis de las soluciones ideales, de acuerdo al modelo de	242

mezclado al azar	
Soluciones reales	243
Desviaciones positivas	243
Desviaciones negativas	244
Inmiscibilidad	248
Soluciones regulares	252
Actividad y coeficiente de actividad	254
Sistemas de referencia	254
Sistema de referencia simétrico	254
Sistema de referencia asimétrico	254
Funciones de exceso	259
Determinación de los coeficientes de actividad	262
a) A partir de coeficientes de reparto	262
b) Por presiones de vapor	263
c) Por ebulloscopía	263
d) Por medidas de presión osmótica	263
5.4. Soluciones de electrolitos	264
Actividad y coeficiente de actividad de electrolitos	264
Fuerza iónica	266
Teoría de Debye – Huckel	266
a) Ecuación de Poisson	269
b) Cálculo de $\rho$ (densidad de carga). Ecuación de Poisson – Boltzman	271
c) Integración de la ecuación de Poisson – Boltzman	273
d) Proceso de carga de un ión	275
e) Forma límite de la ley de Debye – Huckel	276
5.5. Ejercicios del capítulo V	278
Lecturas complementarias	296
<b>Capítulo VI. Procesos y Transformaciones Químicas</b>	297
6.1. Introducción	297
Mecanismo general de la catálisis	302
6.2. Equilibrio químico, energía libre y constante de equilibrio	303
6.3. Energías libres estándar de formación $\Delta G^{\circ}_f$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	314
6.4. Desplazamiento del equilibrio	315
Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura	315
Ecuación de Van't Hoff	317
Cambios de presión isotérmicos	319
Cambios de energía libre de reacción en procesos de disociación	320
Equilibrio del amoníaco	324
6.5. Comentarios general sobre el equilibrio	329
6.6. Equilibrio en soluciones iónicas	332
Equilibrios heterogéneos	337
6.7. Ilustraciones y problemas	338
Conversión de 1 – butano en 1,3 butadieno por eliminación de H	339
Análisis termodinámico de la descomposición de óxido nítrico en sus elementos	342
Vaporización de H <sub>2</sub> O a temperaturas próxima a su punto normal de ebullición	343
Cambio de $\Delta G$ para la ebullición	343
6.8. Ejercicios del capítulo VI	344

Lecturas complementarias	355
<b>Apéndice</b>	<b>357</b>
Conversión de unidades	357
Equivalencia entre unidades	358
Constantes físicas de uso frecuente	358
Constantes de Van der Waals	359
Tablas termodinámicas	361