



SEMINARIO DE INTEGRACIÓN DE DOCENCIA

---

**Departamento de Fisicoquímica**

**Lenguaje Termodinámico**

**Q. Leticia O. Cervantes Espinosa  
Dr. Luis Miguel Trejo Candelas  
Q. Aidee Vega Rodríguez**

**Septiembre de 2006**

La Termodinámica se originó en consideraciones acerca de calor y temperatura, y emplea términos y conceptos del lenguaje corriente. Sin embargo, esas mismas palabras y conceptos, cuando se usan en Termodinámica son abstracciones de los conceptos ordinarios y tienen significados bien precisos que pueden diferir del uso común. Por eso hace falta introducir algunas definiciones y conceptos básicos.

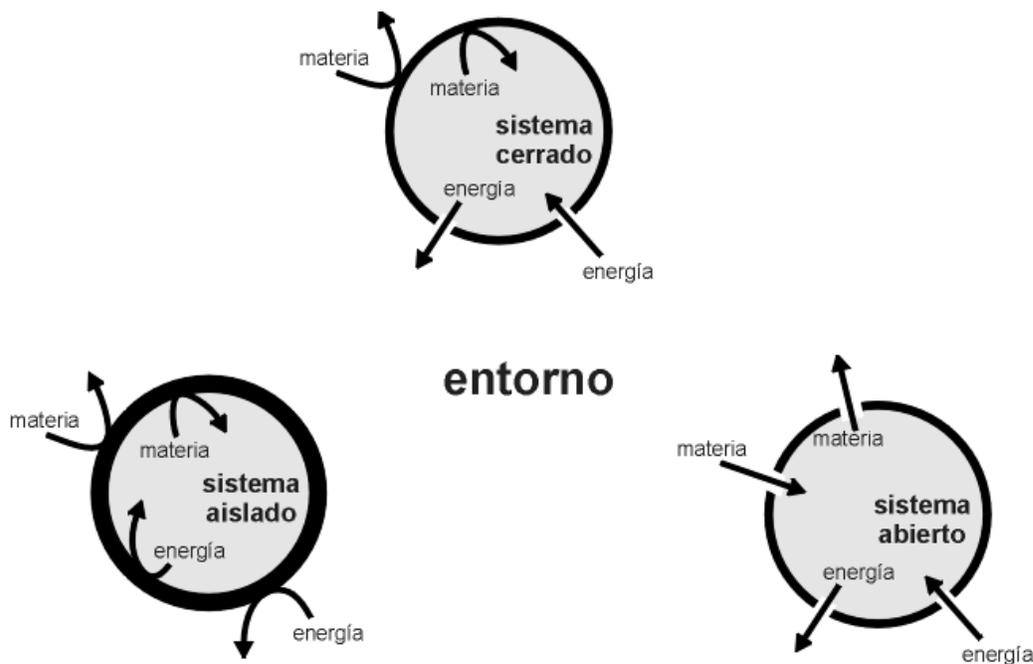
### Termodinámica clásica

Es una ciencia fenomenológica que se ocupa de las transformaciones de la energía y la predicción de cambios en la naturaleza. Se ocupa solamente de sistemas en equilibrio y desde un punto de vista macroscópico. No considera el tiempo de transformación, se centra en los estados inicial y final de un sistema sin mostrar ninguna curiosidad por la velocidad con que tal cambio se produce.

### Sistema

Un sistema termodinámico es un segmento particular del universo limitado por una superficie real o imaginaria donde se sitúa la materia estudiada. La distinción entre sistema y entorno es arbitraria: el sistema es lo que el observador ha escogido como objeto de estudio. Algunos ejemplos de sistemas termodinámicos pueden ser: una cierta cantidad de gas, un líquido y su vapor, una mezcla de dos líquidos, una disolución, un sólido cristalino, etc.

Un sistema termodinámico puede ser abierto, cerrado o aislado. En un sistema abierto puede darse transferencia de materia y de energía entre el sistema y el medio ambiente; en uno cerrado es posible intercambiar energía, pero no materia, y en un sistema aislado no es posible transferir materia ni energía.



El sistema también puede ser homogéneo o heterogéneo. Un sistema homogéneo contiene únicamente una sola fase, mientras que uno heterogéneo contiene más de una.

### **Fase**

Porción homogénea del sistema físicamente diferenciable y separable mecánicamente.

### **Pared (límite, frontera)**

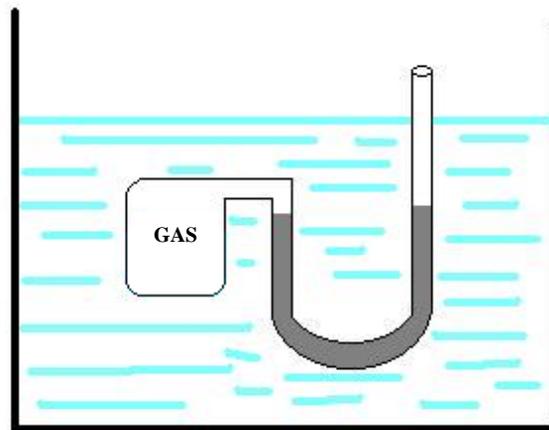
Es la división, que puede ser material o no, entre el sistema y sus alrededores. A través de la pared del sistema puede ocurrir intercambio de trabajo, calor o materia. Puede pensarse que tiene propiedades especiales que sirven para: a) aislar al sistema de su entorno o para b) permitir la interacción de un modo específico entre el sistema y su ambiente.

Un sistema puede estar separado de su medio ambiente por varios tipos de paredes. Una pared puede ser rígida o no rígida (es decir, móvil) y permeable, semipermeable o impermeable al paso de materia. Finalmente, una pared puede ser adiabática o diatérmica (térmicamente conductora) dependiendo de si permite el flujo de calor. Una pared aislante es aquella que no permite interacción alguna entre el sistema y sus alrededores

Un sistema rodeado por una pared rígida, impermeable y adiabática no puede interactuar con el medio ambiente y está aislado.

### **Alrededor (vecindad, entorno, contorno, medio ambiente)**

Es la parte del universo que puede interactuar con el sistema. Por ejemplo, para estudiar la presión de un gas en función de la temperatura, debemos poner al gas en un recipiente cerrado (donde se haya hecho vacío) en un baño a temperatura constante y conectar un manómetro al recipiente para medir la presión.

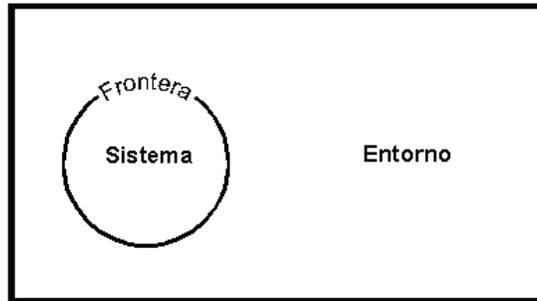


En este caso, el sistema consiste en el gas contenido en el recipiente; su entorno es el baño a temperatura constante y el mercurio del manómetro. Las paredes del recipiente son impermeables (para mantener el sistema cerrado) y diatérmicas (para permitir que la temperatura del sistema se ajuste a la del baño circundante); también son esencialmente

rígidas, pero si la interfase entre el gas y el mercurio del manómetro se consideran como una “pared”, entonces ésta es móvil.

### **Universo termodinámico**

Para los termodinámicos, el universo está constituido por el sistema examinado y su entorno. Por convención, el universo termodinámico es un sistema aislado.



### **Propiedades (variables o coordenadas)**

Conjunto de atributos macroscópicos susceptibles de medirse experimentalmente, a los cuales pueden asignarse valores numéricos, tales como presión, volumen, temperatura, tensión, campo magnético, magnetización, etc. Proporcionan información sobre el estado de un sistema.

Las propiedades de un sistema se clasifican en extensivas e intensivas. Las propiedades extensivas (o aditivas) son proporcionales a la dimensión del sistema. Así, si dividimos un sistema en partes, su masa es igual a la suma de las masas de cada una de ellas; la masa es una propiedad extensiva, al igual que el volumen. Si el valor de la propiedad no cambia según la dimensión del sistema (es decir, si no cambia cuando se subdivide el sistema), se dice que la propiedad es intensiva (o constitutiva); algunos ejemplos son la presión, la temperatura y la densidad.

### **Estado del sistema**

Es aquella condición particular del sistema para la cual han sido asignados valores numéricos a las variables de estado.

### **Cambio de estado**

En termodinámica, un sistema experimenta un cambio de estado siempre y cuando una o más de una de las propiedades termodinámicas que definen el estado del sistema cambia sus valores. El término “cambio de estado” no se debe confundir con el término “cambio de fase”.

### **Ecuación de estado**

Expresión matemática que relaciona las variables de estado.

### **Función de estado**

Propiedad macroscópica (energía interna, entalpía, entropía, etc.) que depende solamente de los estados inicial y final del sistema, y no de la trayectoria que siga para efectuar el cambio.

Dicho de otra manera, para que una función  $\Phi$  sea función de estado es necesario y suficiente que la diferencial ( $d\Phi$ ) sea una diferencial exacta. Las siguientes afirmaciones son equivalentes; si una de ellas se cumple, las otras tres también se cumplen:

- $\Phi$  es una función de estado;
- $d\Phi$  es una diferencial exacta;
- $\oint d\phi = 0$ ;
- $\int_i^f d\phi = \phi_f - \phi_i$ ; independiente de la trayectoria seguida.

### **Equilibrio**

Un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico si los valores numéricos asignados a las variables termodinámicas que lo describen, cuando el sistema está aislado, no varían con el tiempo. Esto implica que la temperatura debe ser la misma en todo el sistema (equilibrio térmico), que los esfuerzos (equilibrio mecánico), potenciales eléctricos (equilibrio eléctrico) y potenciales químicos (equilibrio químico) también sean iguales en todo el sistema.

### **Proceso**

Mecanismo mediante el cual un sistema cambia de estado. Un proceso se define por el estado inicial, el estado final y la trayectoria seguida. Dos procesos que comienzan en el mismo estado inicial y terminan en el mismo estado final, pero suceden por trayectorias diferentes son procesos distintos.

### **Trayectoria**

Sucesión de estados por los que pasa el sistema al realizarse un proceso.

### **Proceso reversible**

Un proceso se llama reversible si ocurre como una sucesión de estados de equilibrio; el proceso inverso no produciría modificación a los alrededores. El sistema siempre está infinitesimalmente cerca del equilibrio, y cambios infinitesimales en las condiciones pueden devolver al sistema y a su entorno a sus estados iniciales. Una transformación reversible satisface tres criterios:

1. la transformación debe seguir una trayectoria perfectamente definida, lo cual define un proceso;
2. la transformación inversa, siguiendo la misma trayectoria, debe ser posible en cualquier momento;
3. si un sistema es sometido a un cierto proceso y luego al proceso inverso siguiendo la misma trayectoria, el trabajo intercambiado con los alrededores debe ser cero:

$$\oint dw = 0.$$

## Irreversibilidad

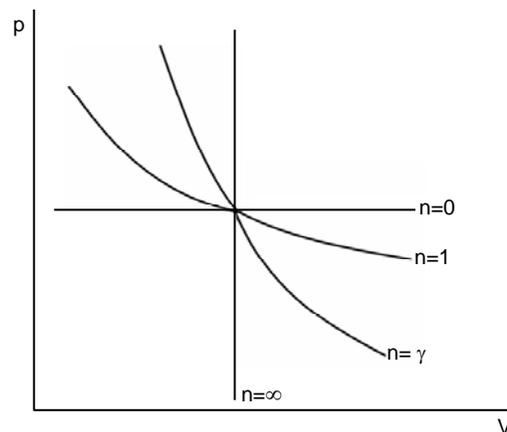
Se dice que una transformación es irreversible cuando es imposible anular sus efectos en el sistema y en los alrededores. El proceso irreversible no tiene representación geométrica en el espacio por lo que no puede trazarse una línea que represente la trayectoria entre dos estados.

## Proceso cíclico

Se caracteriza porque el estado final es el mismo que el estado inicial. En un proceso cíclico, el cambio de cualquier función de estado es cero:  $0 = \Delta T = \Delta p = \Delta V = \Delta U = \Delta H$ , etc.

## Proceso politrópico

Cualquier proceso cuya relación funcional entre la presión y el volumen sea de la forma  $pV^n = \text{constante}$ , se conoce como proceso politrópico, donde  $n$  es el exponente politrópico. Algunos procesos politrópicos en coordenadas presión-volumen son:



Casos particulares del proceso politrópico:

Cuando  $n = 0$ , se trata de un proceso isobárico ( $p = \text{cte.}$ )

Cuando  $n = 1$ , se trata de un proceso isotérmico ( $T = \text{cte.}$ )

Cuando  $n = \gamma$  ( $\bar{C}_p / \bar{C}_v$ ), se trata de un proceso adiabático ( $q = 0$ )

Cuando  $n = \infty$ , se trata de un proceso isocórico o isométrico ( $V = \text{cte.}$ )

## Temperatura

Propiedad termodinámica cuyo valor numérico establece cuando dos o más sistemas se encuentran en equilibrio térmico.

## Temperatura absoluta

Se dice que una escala de temperatura es absoluta cuando no está relacionada con las propiedades físicas de ningún material particular. Por ejemplo, la expansión del mercurio, la resistencia eléctrica del platino o la fuerza electromotriz de un termopar, dan sólo una escala de temperatura relativa. La temperatura termodinámica, definida por la segunda ley de la termodinámica, da una escala de temperatura absoluta.

## **Grado Celsius**

La temperatura Celsius expresado en grados Celsius (no grados “centígrados”) se define como:

$$(t/^{\circ}\text{C}) \equiv (T/\text{K}) - 273.1500$$

La unidad del grado Celsius es igual a la unidad del kelvin. Una diferencia de temperaturas puede expresarse indiferentemente en  $^{\circ}\text{C}$  o en K.

Históricamente, la escala de temperatura Celsius fue propuesta en 1742 por el astrónomo sueco Anders Celsius (1701-1744). Los  $0^{\circ}\text{C}$  y  $100^{\circ}\text{C}$  fueron definidos como el punto de fusión del hielo y el punto de ebullición del agua, respectivamente, a presión atmosférica normal. Sin embargo, estas temperaturas son difícilmente reproducibles con gran precisión debido a la solubilidad del aire en el agua líquida. Por esta razón, el punto triple del agua resulta más fácilmente reproducible, para el cual, por definición  $T = 273.1600$  K y ha sido seleccionado como el punto fijo de la escala de temperatura termodinámica.

## **Punto triple**

Término utilizado en un diagrama de fases, al punto donde coinciden tres curvas de equilibrio. En un diagrama presión-temperatura de una sustancia pura, el punto triple es en donde las tres fases coexisten en equilibrio.

## **Energía interna**

Es una función de estado cuya diferencial es igual al trabajo intercambiado con los alrededores durante un proceso adiabático.

## **Calor**

Transferencia de energía de un sistema a otro como consecuencia de la diferencia de temperaturas. No es una función de estado.

## **Calor latente**

Es la cantidad de calor absorbida o liberada por una sustancia durante un cambio de fase. Como una transición de fase ocurre a temperatura y presión constantes, es más conveniente referirse a la entalpía de la transformación, en lugar de usar el viejo, poético pero obsoleto término de calor latente.

## **Calor sensible**

Energía térmica asociada a una variación de temperatura.

## **Exotérmico**

Del griego  $\epsilon\acute{\xi}\omega$ , afuera, y  $\theta\epsilon\rho\mu\omega$ , calentar. Se dice de una transformación en la cual el sistema libera calor a los alrededores. Si la transformación ocurre a presión constante,  $\Delta H < 0$ ; si ésta ocurre a volumen constante,  $\Delta U < 0$ . Si el sistema sufre una transformación exotérmica y adiabática, su temperatura aumenta.

## **Endotérmico**

Del griego  $\epsilon\nu\delta\omicron\nu$ , adentro y  $\theta\epsilon\rho\mu\omega$ , calentar. Se refiere a una transformación en la cual el sistema recibe calor de los alrededores:  $Q > 0$ . Cuando la transformación ocurre a presión

constante:  $\Delta H > 0$ ; a volumen constante:  $\Delta U > 0$ . Si los alrededores no suministran calor, la transformación endotérmica produce una disminución en la temperatura del sistema.

### **Propiedad específica**

Es la propiedad resultante de dividir el valor de una propiedad extensiva entre la unidad de masa (el cociente de dos extensivas, produce una intensiva). Por ejemplo, el volumen específico, el calor específico, etc.

### **Convención de signos**

Lo que el sistema recibe se considera positivo; lo que el sistema libera se considera negativo. Cuando un sistema es sometido a un proceso que lo lleva del estado inicial  $i$  al estado final  $f$ , el cambio en la función de estado  $Y$  es:

$$\Delta Y = \int_i^f dY = Y_f - Y_i$$

Por otra parte, si  $dY$  no es una diferencial exacta, la función  $Y$  no existe. Sin embargo, siempre es posible calcular  $Y = \int_i^f dY$ . El resultado, una función de la trayectoria seguida, es positiva si el sistema recibe la cantidad  $Y$  o negativa si el sistema libera la cantidad  $Y$  a los alrededores.

### **Trabajo**

Desde el punto de vista físico, se lleva a cabo trabajo sobre un objeto cuando éste se desplaza cierta distancia,  $s$ , como consecuencia de la aplicación de una fuerza,  $F$ :  $w = \mathbf{F} \cdot \mathbf{s}$ . La forma más común de trabajo en termodinámica se refiere al cambio de volumen del sistema;  $dw = -p_{\text{ext}} dV$ . En un sentido termodinámico se refiere a la interacción energética entre un sistema y sus alrededores, a través de aquellas porciones de los límites del sistema en que no hay transferencia de masa, como consecuencia de una diferencia en una propiedad intensiva diferente de la temperatura entre el sistema y sus alrededores. El trabajo es de naturaleza transitoria y no puede almacenarse en el sistema.

### **bar**

Unidad de presión, múltiplo del pascal ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ). Desde 1983, la presión estándar, a menos que se indique de otro modo, se establece a 1 bar en lugar de 1 atm (1.01325 bar).

## **Bibliografía**

García-Colín, L. (1990). Introducción a la termodinámica clásica. México: Trillas

Laidler, K. & Meiser, J. (1998). Físicoquímica. México: CECSA

Levin, I. (1996). Físicoquímica. Vol. 1. España: McGraw-Hill

Manrique, J. & Cárdenas, R. (1981). Termodinámica. México: Harla

Maron, S. & Prutton, C. (1971). Fundamentos de físicoquímica. México: Limusa Wiley

Perrot, P. (1998). A to Z of thermodynamics. Great Britain: Oxford University Press