



Lenguaje Termodinámico

La Termodinámica es una rama de la físicoquímica que se dedica al estudio de procesos en donde están involucrados los cambios de energía y sus diferentes manifestaciones, principalmente el calor (entre otras) y su relación con la temperatura, empleando términos y conceptos del lenguaje común. Sin embargo, esas mismas palabras y conceptos, cuando se usan en Termodinámica son abstracciones de los conceptos ordinarios y tienen significados precisos que pueden diferir del uso común. Es por ello, necesario introducir algunas definiciones y conceptos básicos del lenguaje (científico) Termodinámico que se presentan a continuación.

Físicoquímica

Es la rama de la ciencia que estudia los principios físicos que gobiernan las propiedades y el comportamiento de los sistemas químicos. Su objetivo es definir a las propiedades físicas y químicas para ayudar al entendimiento de la estructura de la materia, creando leyes y teorías sobre estas propiedades. Ésta a su vez se divide en varias ramas, donde una de ellas es la

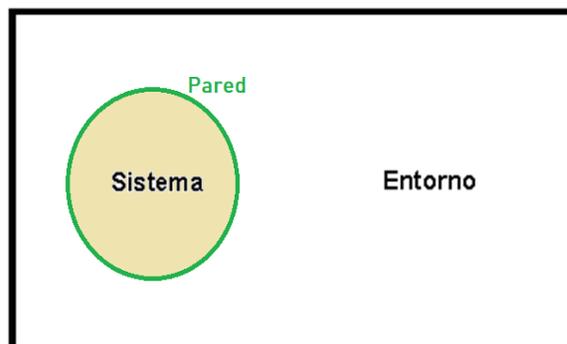
Termodinámica clásica, que se estudiará en este curso.

Termodinámica clásica

Es una ciencia fenomenológica que estudia las transformaciones y relaciones de la energía, el calor transferido y el trabajo desarrollado en los procesos, para predecir cambios en la naturaleza. Se basa solamente en el estudio de sistemas en equilibrio y desde un punto de vista macroscópico. No considera el tiempo de transformación, ya que se centra únicamente en los estados inicial y final de un sistema, sin mostrar ninguna curiosidad por la rapidez con la que se producen. Para su estudio, el sistema se separa del universo termodinámico.

Universo Termodinámico

El universo termodinámico es todo aquello que rodea al objeto de estudio y puede interactuar con él a través de las paredes, que separan al sistema de los alrededores. El Universo termodinámico se encuentra conformado por tres elementos: el sistema, el entorno o alrededores y las paredes o fronteras. Por convención, el universo





termodinámico se considera como un sistema aislado.

Sistema

Un sistema termodinámico es un segmento particular del universo termodinámico que se encuentra delimitado por una superficie, real o imaginaria, donde se sitúa el objeto de estudio. La distinción entre sistema y entorno es arbitraria, es decir, el sistema es lo que el observador ha seleccionado como objeto de estudio y que se encuentra confinado en un espacio físico y separado del resto del universo termodinámico por las paredes. Algunos ejemplos de sistemas termodinámicos son: un gas confinado, un líquido y su vapor, una mezcla de dos líquidos, una disolución, un sólido cristalino, etc.

Alrededores (frontera o vecindad)

Es la porción del universo termodinámico más cercana al sistema con la que puede tener una cierta interacción, ya sea térmica o mecánica.

Los sistemas termodinámicos se pueden clasificar según su interacción con el entorno en abierto, cerrado o aislado. En un **sistema abierto** puede darse transferencia de materia y de energía entre el sistema y el medio ambiente. En un **sistema cerrado** es posible únicamente intercambiar energía, pero no materia. Finalmente, en un **sistema**

aislado, no es posible transferir materia ni energía.

El sistema también se puede clasificar según su composición en homogéneo o heterogéneo. Un sistema **homogéneo** está constituido únicamente por una sola fase; mientras que un sistema **heterogéneo** se encuentra conformado por más de una fase.

Fase

Porción homogénea del sistema físicamente diferenciable y separable mecánicamente.

Pared (límite o frontera)

Es la división, material o no, entre el sistema y alrededores. A través de la pared del sistema puede ocurrir intercambio de trabajo, calor o materia. La pared sirve para: a) aislar al sistema de su entorno o para b) permitir la interacción de un modo específico entre el sistema y el ambiente. A su vez las paredes se clasifican dependiendo de la interacción entre el sistema y el entorno.

Un sistema puede estar separado de su medio ambiente por varios tipos de paredes. Una pared puede permitir o no el cambio en el volumen y por lo tanto, ser rígida o no rígida (es decir, móvil); también, puede permitir o no el paso de materia y ser clasificada como permeable, semipermeable o impermeable. Finalmente, una pared puede ser diatérmica (térmicamente conductora) o adiabática (térmicamente



aislante), dependiendo de si permite o no el flujo de calor. Finalmente, una pared aislante es aquella que no permite interacción alguna entre el sistema y sus alrededores. En la Tabla 1, se clasifica a las paredes según su tipo y característica.

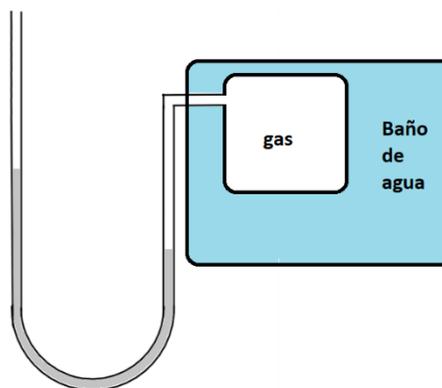
Tabla 1. Tipos de paredes.

Tipo de pared	Interacción entre el sistema y su entorno
Rígida	No hay modificación del volumen
Móvil (flexible)	Hay modificación del volumen
Permeable	Hay paso de materia
Semipermeable	Hay paso de materia (en forma selectiva)
Impermeable	No hay paso de materia
Adiabática	No hay interacción térmica
Diatérmica	Sí hay interacción térmica
Aislante	No hay ningún tipo de interacción

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

Para entender los conceptos previos a continuación se describe el siguiente ejemplo: al estudiar la presión de un gas en

función de la temperatura, se confina al gas en un recipiente cerrado (donde se haya hecho previamente vacío) dentro de un baño a temperatura constante y es conectado un manómetro en “U” al recipiente para medir la presión.



En este caso, el sistema consiste en el gas contenido en el recipiente; su entorno está conformado por 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 equilibre la del baño circundante); también son esencialmente rígidas; además si la interfase entre el gas y el mercurio del manómetro se consideran como una “pared”, entonces ésta es móvil.

Propiedades (variables o coordenadas)

Conjunto de características macroscópicas susceptibles de medirse experimentalmente, a las cuales se asigna



valores numéricos, tales como presión, volumen, temperatura, tensión, campo magnético, magnetización, etc. Estas variables proporcionan información sobre el estado de un sistema, tienen una dimensión y unidad. Las propiedades termodinámicas se analizarán posteriormente en otra lectura.

Por otro lado, las propiedades de un sistema se clasifican en extensivas e intensivas.

Propiedades extensivas

Las propiedades extensivas (o aditivas) son proporcionales a la dimensión del sistema. Así, al dividir un sistema en partes, su masa es igual a la suma de las masas de cada segmento. Por ejemplo, la masa y el volumen son propiedades extensivas.

Propiedades intensivas

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, la densidad, la capacidad térmica específica, etc.

Para convertir una propiedad extensiva en intensiva se puede dividir entre otra propiedad extensiva, así pues, la densidad es la relación entre dos propiedades extensivas: la masa y el volumen. Las propiedades intensivas pueden expresarse

entonces en función de la masa, cantidad de sustancia o volumen.

Propiedad específica (o másica)

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. Para el caso de las propiedades específicas se utilizan las letras minúsculas.

Propiedades molares

Son aquellas propiedades del sistema que se dividen entre la cantidad de sustancia (n). La convención más común para denotar a las propiedades molares es poner el subíndice m o colocar una línea sobre la letra correspondiente. Como ejemplos se tiene al volumen molar y a la capacidad calorífica molar.

Estado del sistema

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

Cambio de estado

En termodinámica, un sistema experimenta un cambio de estado siempre y cuando al menos una propiedad termodinámica, que



definen el estado del sistema, cambie su valor. El término "cambio de estado" no debe confundirse con el término "cambio de fase".

Ecuación de estado

Expresión matemática que relaciona a las variables de estado. Un ejemplo de ecuación de estado es la ecuación del gas ideal, $PV=nRT$. Es importante mencionar que existen muchas otras ecuaciones que intentan predecir el comportamiento real de los gases, como por ejemplo la ecuación de Van der Waals, $\left(p + \frac{n^2a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$ o la ecuación de Redlich - Kwong

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V_m(V_m + b)}$$

Función de estado

Propiedad macroscópica (energía interna, entalpía, entropía, etc.) del sistema que depende solamente de los estados inicial y final del sistema, sin importar la trayectoria que siga para efectuar el cambio. Es decir, para que una función Φ sea considerada como 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:

- Φ es una función de estado;
- $d\Phi$ es una diferencial exacta;

- $\int d\phi = 0$;

- $\int \phi = \phi_f - \phi_i$; independiente de la trayectoria seguida.

Trayectoria

Es la secuencia de pasos o sucesión de estados necesarios para que el sistema experimente un cambio de estado, al pasar de un estado inicial hasta uno final.

Función de trayectoria

Propiedad macroscópica del sistema cuyo valor depende de la trayectoria seguida para pasar del estado inicial al estado final. Las dos funciones de trayectoria utilizadas en termodinámica son el calor (Q) y el trabajo (W). En ambos casos es importante conocer cómo se llevó a cabo el cambio de estado y no necesariamente tendrán el mismo valor a pesar de que los estados iniciales y finales son los mismos.

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.



Proceso reversible

Un proceso es considerado como reversible si este ocurre como una sucesión de estados de equilibrio; y por lo tanto, 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. Este tipo de procesos son ideales y se llevan a cabo en el laboratorio bajo ciertas condiciones específicas que permite se cumplan los tres criterios siguientes:

1. La transformación debe seguir una trayectoria perfectamente establecida, lo cual define al 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, seguido del luego al proceso inverso a través de la misma trayectoria, el trabajo realizado con los alrededores debe ser cero, por lo tanto: $\int dW = 0$.

Proceso irreversible

Se dice que una transformación es irreversible cuando es imposible anular sus efectos en el sistema y alrededores. Además, 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.

Es importante mencionar que todos los procesos que se llevan a cabo en la naturaleza son procesos irreversibles, ya que es prácticamente imposible regresar todo a las condiciones iniciales sin afectar los alrededores.

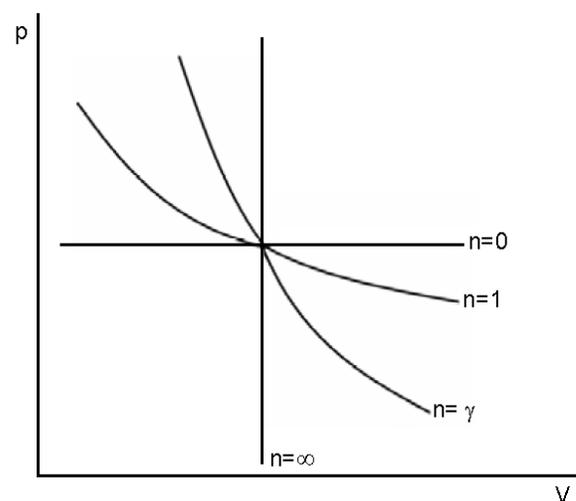
Proceso cíclico

Este tipo de proceso 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

Es definido como cualquier proceso cuya relación funcional entre la presión y el volumen sea de la forma $pV^n = \text{constante}$, donde n es el exponente politrópico.

Algunos procesos politrópicos en coordenadas presión-volumen son:





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 $n = \gamma$, (donde $\gamma = \bar{C}_p / \bar{C}_v$), se trata de un proceso adiabático ($Q = 0$) reversible.

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

Equilibrio

Un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico si al estar aislado, los valores numéricos asignados a las variables termodinámicas que lo describen no varían con el tiempo. Esto implica que en todo sistema las propiedades tengan el mismo valor, si se mide la temperatura debe ser la misma en todo el sistema (equilibrio térmico), las fuerzas se mantienen constantes (equilibrio mecánico), y los potenciales eléctricos (equilibrio eléctrico) y químicos (equilibrio químico) también son iguales en todo el sistema.

Número de componentes

Cantidad de compuestos o sustancias presentes en un sistema, sin importar su estado de agregación o afinidad entre ellos.

Cantidad de sustancia

La cantidad de sustancia es el número de mol presente en el sistema. Si es un sistema

cerrado entonces esta propiedad macroscópica tiene un valor fijo. Si hay varios componentes químicos se debe especificar cuantos hay de cada uno de ellos.

Volumen

El volumen (V) es la región del espacio ocupada por el sistema, se mide indirectamente.

Presión

La presión (P) es la fuerza por unidad de superficie que realiza el sistema sobre las paredes que lo confinan.

Temperatura

La temperatura es la propiedad fundamental de la 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 posee valores negativos en todo su intervalo de trabajo y además 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 está definida por la segunda



ley de la termodinámica y es medida en la escala de temperatura absoluta Kelvin (K) en el sistema internacional de Unidades y Rankine (R) en el sistema inglés.

Energía interna

Es la energía que posee un sistema en un estado determinado, sin embargo, no es posible determinar su valor absoluto, únicamente su variación en un proceso. De acuerdo con la primera ley de la Termodinámica la variación de la energía interna de un sistema es la suma del calor y el trabajo $\Delta U = Q + W$. La energía interna es una función de estado cuya diferencial depende de las condiciones a las que se lleve a cabo el proceso, por ejemplo, si es un proceso adiabático ($Q=0$), entonces la variación de la energía interna es igual al trabajo intercambiado con los alrededores. Mientras que si es un proceso a volumen constante, entonces no se realiza ningún trabajo y la variación de la energía interna será igual al calor transferido entre el sistema y alrededores.

Calor

Es la transferencia de energía de un sistema a otro como consecuencia de la diferencia de temperaturas. No es una función de estado, sino una función macroscópica que depende de la trayectoria recorrida durante un cambio 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 (ΔH), en lugar de usar el viejo, poético pero obsoleto término de calor latente.

Calor sensible

Energía térmica asociada a un proceso donde sólo existe variación de la temperatura y no ocurre transición de fase.

Exotérmico

Del griego $\epsilon\xi\omega$, afuera, y $\theta\epsilon\rho\mu\omega$, calentar. Es una transformación en la que el sistema libera calor hacia los alrededores: $Q < 0$. Si la transformación ocurre a presión constante, entonces $Q_p = \Delta H$; mientras que, si ésta ocurre a volumen constante, $Q_v = \Delta U$. Si dentro de un sistema adiabático ocurre una transformación exotérmica, al no transferirse la energía liberada al exterior, provoca que su temperatura aumente.

Endotérmico

Del griego $\epsilon\nu\delta\omega\nu$, 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:



$Q_p = \Delta H$; a volumen constante: $Q_v = \Delta U$. Si dentro de un sistema adiabático ocurre un proceso endotérmico, al no recibir energía de los alrededores, se produce una disminución en la temperatura del sistema.

Trabajo

Desde el punto de vista físico, se lleva a cabo trabajo sobre un objeto cuando éste se desplaza cierta distancia, x , como consecuencia de la aplicación de una fuerza, F : $W = -\int F dx$. La forma más común de trabajo en termodinámica se refiere al cambio de volumen (V) del sistema ocurrido bajo una presión externa, $dW = -P_{\text{ext}} dV$. 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.

Convención de signos

Si el sistema gana energía en forma de calor o trabajo se considera positivo; por el contrario, si el sistema libera energía 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 está dada por:

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

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 hacia los alrededores.

Variables conjugadas

Las variables conjugadas son muy importantes en Termodinámica. Se dice que si el producto $X dY$, donde X es una propiedad intensiva y Y una propiedad extensiva, son variables *conjugadas*. Un ejemplo es el cálculo del trabajo, descrito anteriormente.

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.