



# TERMODINÁMICA DEL AGUA

por el Prof. Isidoro Martínez

Publicado en dos partes: Rev. Ingeniería Aeronáutica y Astronáutica 365, pp. 31-43, Sept-2001, y  
Rev. Ingeniería Aeronáutica y Astronáutica 366, pp. 11-21, Enero 2002.  
(Basado en una conferencia en la E.T.S.I. Navales el 12-4-2000)

## RESUMEN

Se presenta un conjunto de datos termodinámicos comentados relativos al agua, organizado en preguntas y respuestas, desde un punto de vista amplio y abierto, no con la aproximación tradicional centrada en su relevancia para las máquinas térmicas de vapor, sino abarcando desde la consideración de los detalles del enlace de hidrógeno, hasta los detalles de otras atmósferas planetarias y el efecto sobre el cambio climático terrestre.

¿Qué es la Termodinámica del agua? .....	1
¿Qué es más importante, la Termodinámica del agua, la del aire, o la del fuego? .....	2
¿Qué es la Termodinámica? .....	3
¿Qué es el agua? .....	4
¿Cómo es que hay tanta agua en el mundo? .....	6
¿Qué es en teoría el agua? .....	7
¿Cuál es la estructura del H <sub>2</sub> O? .....	8
¿Para qué sirve la Termodinámica del agua? .....	11
¿Hay agua en otros planetas? .....	12
¿Dónde llueve más, cómo y cuánto? .....	14
¿Por qué aparece el rocío en las hojas y los automóviles y no en los tallos o el pavimento? .....	15
¿Cómo varían la temperatura y la salinidad con la profundidad en el océano? .....	16
¿Cómo congela el mar, un río, un cubito de agua (de mar)? .....	17
¿La nieve es pegajosa (hacer bolas de nieve) o resbaladiza (esquiar)? .....	20
¿Qué sustancias no acuosas se presentan en estado líquido en la Naturaleza? .....	20
¿Cuáles son las propiedades térmicas del agua dulce (y del agua de mar)? .....	21
¿A qué temperatura hierve el agua? .....	24
¿Por qué dura tan poco la cocción en una olla a presión?, ¿está más caliente que un horno? .....	25
¿Por qué se tarda tanto en secarse las manos con aire? .....	26
¿Por qué el agua del tiempo parece estar más fría que el ambiente? .....	26
¿Qué es el cambio climático y por qué preocupa? .....	26
¿Es importante la termodinámica del agua en el cambio climático? .....	27
¿Qué es el efecto invernadero? .....	28
¿Qué es la desertización? .....	29
¿Resumen? .....	29
Referencias .....	29

## ¿Qué es la Termodinámica del agua?

La Termodinámica lo abarca todo: tierra, agua, aire, fuego,... (al menos esa es la visión del Profesor de Termodinámica). El agua es todo: la tierra, el mar, el aire, el fuego,... la vida; todo contiene y está dominado por el agua. Parece, pues, justificado el interés del tema que aquí se trata. Hablar del agua está de moda (e.g. 1<sup>er</sup> Foro Mundial del Agua en Marrakech en 1997, 2<sup>o</sup> en La Haya en el 2000, 3<sup>o</sup> en Japón en el 2003, 4<sup>o</sup> en Canadá en el 2006,...), pero de lo que se suele hablar es del agua potable y de su escasez y mala calidad, no del agua en general. Es como el tema energético, que a lo que se suele referir es a la Termodinámica del agua

cantidad y calidad de los recursos energéticos disponibles, ya que la energía, como el agua, en la Tierra, se puede considerar invariable, i.e., en conjunto, ni se crea ni se destruye. Ambos problemas son de escasez de calidad: el energético es que la energía aprovechable para transporte, electricidad y calefacción, con la tecnología actual es escasa; el del agua es que el agua aprovechable para seres vivos, industria y agricultura, con la tecnología actual es escasa.

La Termodinámica del agua enseña a convertir aguas de mala calidad en agua potable. En efecto, todo tipo de aguas malas para la salud, i.e. disoluciones acuosas con algún componente indeseado, puede purificarse por destilación hasta conseguir agua pura y, añadiéndole un poco de sales (unos 300 mg/l), aireándola (unos 10 cm<sup>3</sup>/l de oxígeno) y refrescándola un poco (suele gustar más el agua a unos 10 °C), convertirla en una excelente agua potable. Un agua potable debe ser transparente (a veces la turbidez desaparece sola por decantación o por desgasificación; si no, hay que filtrarla), tener menos de 1000 mg/l de sólidos disueltos totales (de los que debe haber menos de 200 mg/l de cloruros y menos de 200 mg/l de sulfatos), y contener poca materia orgánica (menos de 5000 colibacilos por litro y una demanda biológica de oxígeno menor de 4 mg/l al cabo de 5 días). Al fin y al cabo, el ciclo hidrológico, que proporciona todo el agua potable del mundo, es un proceso termodinámico de destilación movido por un motor termodinámico basado en la diferencia entre la temperatura del Sol y la del espacio vacío.

Pero no se va a tratar aquí el problema del agua (potable) en el mundo, ni la Termotecnia del agua y su vapor (e.g. los procesos del agua en las calderas). Se va a empezar esbozando qué es la Termodinámica y qué es el agua, para pasar a dar unos ejemplos de para qué puede servir conocer la Termodinámica del agua. El núcleo de la exposición va a ser un resumen comentado de las propiedades (térmicas) del agua y de la estructura molecular del H<sub>2</sub>O, responsable de su comportamiento, para concluir con unas apreciaciones sobre la importancia de la Termodinámica del agua sobre el efecto invernadero y en general sobre el cambio climático.

### **¿Qué es más importante, la Termodinámica del agua, la del aire, o la del fuego?**

**Anécdota.** La idea de preparar este artículo me vino de la insistente pregunta de mi hijo pequeño: -"Papá, ¿qué puede más, el agua o el fuego?", tema de moda en muchas de las actuales historias de acción de videojuegos infantiles.

El fuego (la temperatura) manda sobre el estado del agua (sólido, líquido, gaseoso) y por encima de 4000 K se rompen más del 50% de las moléculas de H<sub>2</sub>O y ya no cabe hablar de agua. Por otra parte, mucho fuego evapora el agua, y mucha agua apaga el fuego. Resumen: la realidad no es tan simple como los modelos mentales que nos vamos haciendo, y hay que seguir estudiando para entenderlo mejor.

El agua es el fluido vital por excelencia, como se comenta más adelante, aunque en el Génesis parece que el hombre fue hecho de barro (tierra) y una mezcla de aire y fuego (el soplo divino). El fuego ha sido la fuerza motriz de la Termodinámica (el mayor hito fue el trabajo teórico de Carnot de 1824 "Sobre la potencia motriz del fuego"), pero para desarrollarla ha interesado siempre trabajar con fluidos altamente compresibles, por lo que las sustancias de trabajo más comunes en Termodinámica son el aire y el vapor de agua. En el ámbito personal del individuo puede suponerse que el 'fuego' que necesita es el alimento, y así cabría preguntarse qué necesitamos más: agua, aire o alimento. En media, una persona adulta necesita cada día 4 kg de aire, 3 kg de agua y menos de 1 kg de alimento sólido (comida); apenas puede aguantar

un par de minutos sin respirar, un par de días sin beber, pero puede aguantar un mes sin comer. Por cierto, el alimento y el aire (el combustible y el aire en los motores) proporcionan la energía para vivir (funcionar), pero ¿para qué necesitamos beber tanta agua?, de hecho, existen animales que no ingieren nada de agua (aunque la generan en su interior por combinación de los átomos de hidrógeno en el alimento con los de oxígeno del aire). Y es que la Termodinámica no es sólo la ciencia de la energía térmica, sino la de todos los procesos térmicos, como se explica más adelante.

Incluso en el ámbito doméstico, el agua se usa para beber y lavar (en todas sus variantes), para cocinar, regar plantas, humedecer, etc.; el hielo se usa para enfriar bebidas y como antitérmico cutáneo; y el vapor se usa para cocer, para planchar, para limpiar, para humedecer, como ayuda respiratoria, para esterilizar, etc. Directamente relacionado con la Termodinámica del agua está la Termodinámica del aire húmedo (aire acondicionado, enfriamiento evaporativo, secado y humidificación, etc.) y la Termodinámica de la cocina, o del hogar en general. A modo de ejemplo, una pregunta que merecería un análisis detallado podría ser ¿a qué distancia mínima puede ponerse la mano sobre el pitorro de una olla a presión clásica cuando está pitando el chorro de vapor a toda velocidad?

### ¿Qué es la Termodinámica?

De menor a mayor profundidad de alcance (según criterio del autor [4]), la respuesta podría ser:

- La ciencia del calor: la calorimetría y la transmisión de calor.
- La ciencia de la energía y sus transformaciones: el motor térmico, que fue capaz de sustituir a los esclavos por máquinas y crear 'el caballo de hierro' (Fig. 1). Pero ¿entran también la energía hidráulica, la energía eólica, la energía eléctrica y la energía nuclear?



Fig. 1. 'Que me coja el que pueda'. Richard Trevithick en 1804 desarrolló la primera locomotora (para una mina en Gales), pero destrozaba las vías de madera y fue destinada a mover un eje sin moverse de sitio.

- La ciencia de los principios, tradicionalmente cuatro, que en el orden cronológico propuesto son el segundo, el primero, el tercero y el cero. Esta ha sido la visión tradicional, y a este respecto, cabe

citar que en una lista de los mayores logros de la ciencia de todos los tiempos (Science 251, p. 266-267, 1991) los cuatro principales eran:

- 1) El Universo es predecible (pero hay caos determinista).
  - 2) Un solo conjunto de leyes describe todo tipo de movimiento (leyes de Newton, o leyes de la electrodinámica cuántica).
  - 3) La energía más la masa se conserva en todo sistema aislado (1ª ley de la Termodinámica).
  - 4) La energía de todo sistema aislado siempre evoluciona hacia formas menos útiles (2ª ley de la Termodinámica).
- La ciencia de los fenómenos térmicos naturales y artificiales, entendiendo por 'térmico' en sentido amplio todo fenómeno físico que genere entropía, y no sólo la transmisión de calor, y que puede resumirse así [4]:

Tabla 1. Fenómenos térmicos naturales y artificiales que estudia la Termodinámica.

variables	fenómenos naturales	fenómenos artificiales
Temperatura, $T$	Si hay gradiente de temperatura, $\nabla T$ , y se deja, tiende a 0 (el frío y el calor se pierden)	Se puede generar $\nabla T$ (calefacción y refrigeración)
Velocidad, $\vec{v}$	Si hay gradiente de velocidad, $\nabla \vec{v}$ , y se deja, tiende a 0 (todo acaba parándose)	Se puede generar $\nabla \vec{v}$ (propulsión)
Concentración*, $c$	Si hay gradiente de concentración, $\nabla c$ , y se deja, tiende a 0 (todo acaba mezclado)	Se puede generar $\nabla c$ (separar lo mezclado)
Energía asociada a cualquiera de los 3 flujos anteriores	La energía tiende a degradarse (i.e. las potencialidades iniciales y los aportes de trabajo acaban saliendo como calor)	La energía degradada puede revitalizarse a expensas del ambiente (e.g. máquinas térmicas)

\*En realidad no es la concentración,  $c$ , de cada especie química, sino su potencial químico,  $\mu$ , el que, en ausencia de campos externos tiende a uniformizarse [4].

### ¿Qué es el agua?

La respuesta a esta pregunta clave de este artículo, depende en gran medida del interlocutor. Veamos algunas posibles respuestas (inventadas):

Niño: (recitando lo que le dice el maestro) el agua es un líquido incoloro (transparente), insípido e inodoro.

Humanista: el agua es la vida, el origen de las civilizaciones: Mesopotamia, Nilo, Indo, Yantsé. (Y sin embargo nada ha matado a tanta gente en todos los tiempos como el agua infectada o por inundaciones: actualmente 3 millones de muertos al año y el 80% de todas las enfermedades en los países pobres).

Filósofo: el agua es todo (ya lo dijo Tales de Mileto en el s. VI a.C.). El 70% de nuestro cuerpo, el 74% de la superficie de la ecosfera (71% hidrosfera más 3% criosfera). Y el agua todo lo humedece: la tierra y el aire. Ya Aristóteles en su "Meteorológica" describe el ciclo del agua.

Teólogo: el agua es pureza y bendición (lluvia, diluvio, bautismo, hisopo, 'María' viene de mar). También en La Biblia (Job, 36 (27)) se describe el ciclo del agua.

Ingeniero: el agua es el líquido elemento (tierra sólida, agua líquida, aire gaseoso, fuego destructor).

Ingeniero Civil: el agua es el principal suministro y efluente urbano. Obras públicas de abastecimiento había ya en el 3000 a.C. en Nippur (Sumeria), y como obra magna de desagüe cabe citar la Cloaca Máxima en Roma, hacia el 100 d.C. (en Roma había hasta 9

acueductos de hasta 4 m<sup>2</sup> y 80 km, suministrando en total 300 m<sup>3</sup>/día y el consumo medio llegaba ya a 200 litros por persona y día).

Ingeniero Naval: el agua es el sustento del buque (pero a la vez lo oprime y lo corroe). La vía navegable ha sido la de mayor tráfico de personas: así fueron pobladas América y Oceanía, y sigue siendo la de mayor tráfico de mercancías, y la explotación de recursos marinos no ha hecho más que empezar (acuicultura, minería oceánica, energética, deportes náuticos).

Ingeniero Térmico: el agua es un fluido caloportador, crioportador, capaz de generar vapor, y manométrico. El agua es el fluido de trabajo del motor solar que mantiene vivo el planeta.

**Empresario**: el agua es un bien económico más, sometido a las leyes de la oferta y la demanda. La demanda es enorme: fisiológica, 3 litros por persona y día para bebida y cocina; sanitaria, para lavado y baño, lavado y limpieza de ropas y utensilios; agropecuaria, para regadío (3/4 del uso mundial); industrial; ocio; ..., ¡hasta para el váter hace falta agua!. El consumo de agua, como el de energía, está ligado al desarrollo social, y crece desde los 4 litros por persona y día de consumo en medio rural pobre, hasta los 700 litros por persona y día de las metrópolis norteamericanas.

**Político**: el agua es un bien estratégico que ha sido siempre causa de inestabilidad (conflictos y guerras). Los primeros asentamientos tuvieron lugar en las fértiles llanuras fluviales próximas a las desembocaduras, y los asentamientos más pobres aguas arriba, pero éstos tienen la posibilidad de ¡alterar la calidad y el curso de las aguas! (ya el Derecho Romano ponía límites de distancia al establecimiento de comunidades río arriba).

¿Cómo debe ser la política hidráulica: municipal, regional, nacional, de cuenca, o mundial? Del agua fresca mundial el 80% se usa para riego, el 15% para abastecimiento urbano (doméstico, público e industrial), y el otro 5% para la industria no urbana. Para España la distribución es la misma, y del agua urbana el 63% va a los hogares, el 12% al comercio y la industria urbana, el 9% a limpieza y fuentes públicas y el resto, un 16%, se pierde por las tuberías.

¿El agua une los pueblos? Antes sí los unía: cultura del Egeo, canales, rutas de navegación; pero ahora parece que los separa: Canal de la Mancha, Estrecho de Gibraltar.

**Químico**: el agua es H<sub>2</sub>O, según etiquetó Berzelius en 1826 (más algo de sales, gases y coloides disueltos o en suspensión). Un compuesto químico familiar (H<sub>2</sub>O es la fórmula química más conocida por el vulgo), pero de propiedades extravagante (ver más abajo sus propiedades), y de la cual no sabemos mucho (casi sabemos más de la estructura del hielo y del vapor, incluso de las estrellas del cosmos y de los átomos del microcosmos, que de la estructura del agua líquida).

**Biólogo**: el agua es el medio biológico natural y la fuente de toda la materia viva (a través de la fotosíntesis). La vida siempre ha sido en medio acuoso por dentro y por fuera del sistema vivo; los seres vivos son bolsas de agua (lo que da la tersura), permeables al agua, desde una persona, a una célula (que no es más que una suspensión acuosa de iones y macromoléculas). Desde hace 3,5 miles de millones de años que empezó la vida, hasta hace 500 millones de años sólo hubo vida en la hidrosfera, y, aún después de poblar la litosfera, la vida empieza rodeada de líquido amniótico). Los intercambios materiales de una persona

adulta con el exterior son también predominantemente acuosos: e.g. para una persona adulta, en media, de los 4 kg/día de ingesta, 3 son de agua (2 de bebida más 1 en la comida). En las personas, el hipotálamo regula la temperatura y la sed (el agua es decisiva en el control térmico de los organismos homeotermos). La deshidratación de los sistemas vivos origina su muerte, pero también la de los microorganismos causantes de la putrefacción, por lo que la (deseccación) se usa en la preservación de alimentos.

Profesor: ¿qué agua?: ¿el agua dulce, el agua salada, el agua pesada, el agua potable, al agua oxigenada, el agua dura, el agua salobre, el agua mineral, el agua regia, el agua fuerte, el agua carbónica... (el aguardiente, el aguamiel, el aguacero, el aguachirle, el aguamarina, el aguarrás)?

### ¿Cómo es que hay tanta agua en el mundo?

El agua es un compuesto de hidrógeno y oxígeno; el hidrógeno es el átomo más abundante del Universo y el oxígeno el tercero (después del helio), así que la molécula de H<sub>2</sub>O es corriente y, aunque inestable en las altas temperaturas estelares, se encuentra presente por todas partes en el Universo (planetas, lunas, cometas y gas interestelar), normalmente en forma de hielo; en total puede que haya del orden de 1 ppm (partes por millón) en masa. Lo que sí es raro es que haya en la Tierra tanta agua en estado líquido, y ello es debido a la adecuada temperatura terrestre, que no sólo depende de su distancia al Sol sino de la presencia de vida, que ha ido generando oxígeno y consumiendo el metano, dióxido de carbono, amoníaco y otros gases propios de la formación de los planetas, y modificando así el efecto invernadero (ver más adelante 'Qué es el cambio climático').

En primera aproximación puede decirse que en la Tierra hay infinita agua si la comparamos con la humanidad: en volumen, 1400 millones de km<sup>3</sup> de agua frente a 0,3 km<sup>3</sup> de 'humanidad' (6000 millones de personas a una media de 50 litros). Y desde que se formó el océano hace unos 4000 millones de años apenas han disminuido las reservas un 2%. Repartiendo toda el agua sobre el globo se alcanzaría un espesor medio de casi 3000 m (Tabla 2), en comparación con unos 10 000 m de espesor de aire en condiciones estándar y de unos 150 m de tierra emergida (repartiéndola sobre el globo).

Tabla 2. Almacenes naturales del agua.

Masa de agua	%	%	%	Altura equivalente	Tiempo de residencia
Total ecosfera (1,4·10 <sup>18</sup> m <sup>3</sup> = 1400 millones de km <sup>3</sup> )	100			2800 m	∞
- salada	97,5			2730 m	3 000 años
- dulce	2,5	100		70 m	variable
• -helada		70		50 m	10 000 años
• -subsuelo (la mitad a menos de 1 km)		30		20 m	100 años
• -epicontinental y atmosférica		1	100	0,6 m	variable
➤ -lagos y humedades (50% salobre)			90	0,5 m	100 años
➤ -atmósfera (vapor y nubes)			5	0,03 m	9 días
➤ -seres vivos			3	0,02 m	1 mes
➤ -ríos			1	0,006 m	15 días
➤ -embalses			0,3	0,002 m	1 año

## ¿Qué es en teoría el agua?

¿Cómo explicar lo que es el agua, i.e. cuál es su teoría?. Del agua se tienen referencias escritas desde los albores de la Historia y todas las teogonías primitivas tienen una diosa agua-madre. En nuestra cultura occidental, puede decirse que la base está en el griego Tales de Mileto (hacia el 600 a.C.), que viajó a Egipto (calculó la altura de una pirámide comparándola con la sombra de su persona), conoció la cultura mesopotámica (predijo un eclipse de sol el 585 a.C), y postuló que el agua era el origen de toda la materia (la única sustancia que pasaba de sólido a líquido y a gas, disolvía y decantaba sólidos, etc.)

La teoría que prevaleció durante dos mil años (desde Empédocles en el 450 a.C. hasta Paracelso en 1520) fue la de que había cuatro elementos irreductibles que formaban parte de todas las sustancias conocidas: el agua (fría y húmeda), la tierra (fría y seca), el aire (caliente y húmedo) y el fuego (caliente y seco). Por ejemplo, la madera estaba constituida por tierra (ceniza) y fuego (ardía), las plantas por agua (se podían secar), tierra (ceniza) y fuego (ardían). Es curioso darse cuenta de que de los cuatro elementos tres eran fluidos y sólo uno sólido. Hoy día sabemos que de los cuatro elementos tres son en realidad compuestos y mezclas:  $H_2O$ , silicatos y muchos otros,  $N_2$  y  $O_2$ , mientras que el fuego es en realidad un proceso de oxidación violenta, más identificado por la radiación inmaterial que genera (luz de la llama) que por las sustancias que participan, carbono e hidrógeno con el oxígeno del aire principalmente. Es también digno de consideración que el agua estuviese situada en medio, entre el cielo y la tierra, mientras que el fuego unas veces era situado arriba (el Sol) y otras abajo (los volcanes).

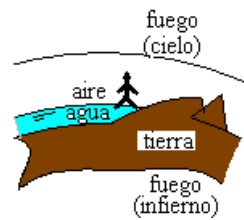


Fig. 2. Ilustración sobre la posición privilegiada del agua y la indecisión respecto al fuego (curiosamente, resulta que tanto el Sol como el núcleo de la Tierra están a la misma temperatura, unos 6000 K).

El conocimiento de cualquier cosa se va mejorando sin fin, aunque no uniformemente, sino a saltitos, de los cuales tal vez el mayor se dio a finales del s. XVIII cuando Lavoisier en 1783, al repetir unos experimentos descritos por Cavendish en 1766 (el que midió la masa de la Tierra a partir de la fuerza gravitatoria entre dos masas en una balanza de torsión), llegó a comprender que el agua no era un elemento sino un compuesto, y, lo que era todavía más sorprendente, compuesto de dos 'aires' (hasta Lavoisier todos los gases eran aires: el  $H_2$  aire inflamable y el  $O_2$  aire desflogistado). Puede decirse por tanto que fue Lavoisier en 1783 quien primero comprendió lo que es el agua, demostrando que estaba formada por hidrógeno (generador de agua) y oxígeno (generador de oxácidos, οχγζ=ácido). Nicholson y Carlisle en 1800 descompusieron el agua,  $H_2O=H_2+(1/2)O_2$ , haciendo pasar a su través una corriente eléctrica (lo que Faraday en 1832 denominó electrólisis). Pero fue Berzelius en 1826 el primero en proponer la fórmula correcta del agua:  $H_2O$  (aunque en aquel tiempo se escribía  $H^2O$ ), ya que hasta entonces se creía que era HO.

En la ciencia no cabe la seguridad y las teorías nunca pueden ser definitivas; se confía en que lo que ayer funcionaba, mañana seguirá funcionando, pero si no, se actualiza el modelo y a seguir mejorando. Ha

habido grandes fracasos al respecto, incluso en nuestros días, como la teoría de la poliagua (Polywater) que estuvo en boga del 1968 al 1971, o la técnica de la fusión nuclear fría que acaparó la atención mundial entre 1989 y 1990 (la Universidad de Utah llegó a invertir  $10^9$  Pta en un centro que cerró en 1998).

Ya Boyle en 1666, y algunos otros, sintetizaron agua inintencionadamente en la combustión del hidrógeno en aire, pero se pensaba que el rocío que se formaba provenía de la humedad del aire. Fue Lavoisier y otros contemporáneos los que produjeron la combustión controlada de hidrógeno y oxígeno. Entonces, el hidrógeno se obtenía goteando ácido sulfúrico sobre limaduras de hierro (hoy se obtiene por reformado del gas natural o por hidrólisis), y el oxígeno se obtenía calentando hasta descomponer óxido de mercurio o clorato potásico (hoy se obtiene por destilación del aire). Más controlada que la síntesis por combustión fue la síntesis que en 1830 Grove presentó a la Royal Society: la primera pila electroquímica de combustible,  $H_2 + (1/2)O_2 = H_2O$  con electrolito alcalino, que se aplicó por primera vez en los años 1960 para vehículos espaciales. En la última década del s. XX las pilas de combustible, de todo tipo, han sido muy investigadas, y ya ofrecen un futuro próximo muy prometedor.

A partir del agua líquida, obtener vapor artificialmente es muy fácil porque calentar es sencillo: basta quemar un combustible (e.g. madera) con aire y la humanidad hace ya 500 000 años que domina esa tecnología (según vestigios en Torralba, Soria), pero refrigerar para obtener hielo no es tan fácil. En 1755, W. Cullen, profesor de química en Edimburgo, logró producir hielo por contacto con un recipiente con éter que era aspirado con una bomba de vacío, pero el sistema sólo funcionaba mientras quedaba éter. Fue J. Perkins quien en 1834 patentó en Londres el primer frigorífico de compresión de vapor, funcionando también con éter, que es explosivo. Las primeras máquinas comerciales de refrigeración, debidas al americano J. Gorrie, 1844, eran de compresión de aire y de escaso rendimiento, pero la comercialización apenas prosperó hasta que el alemán K. von Linde en 1876 no popularizó la máquina de compresión de vapor de amoníaco, desarrollada en 1859 por el francés F. Carré (en 1874 el suizo R. Pictet desarrolló la máquina de compresión de  $SO_2$ , con la que se construyó la primera pista de patinaje sobre hielo, en Londres). Los primeros barcos frigoríficos fueron el Paraguay, que trajo carne congelada desde Argentina a Francia en 1877 usando una máquina de amoníaco, y el Strathleven, que trajo carne de cordero desde Australia a Inglaterra en 1880 usando una máquina de aire. Hay que añadir la resistencia inicial del público a consumir hielo artificial, que se creía dañino para la salud (en [5] pueden encontrarse más detalles sobre el hielo, como por ejemplo sus coloraciones).

### ¿Cuál es la estructura del $H_2O$ ?

Tanto en estado sólido, líquido como gaseoso, microscópicamente el agua siempre está constituida por grupos triatómicos (dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno) con una estructura espacial constante: la denominada molécula del agua, con las dimensiones dadas en la Tabla 3.

Tabla 3. Estructura espacial de la molécula del agua.

forma	3 átomos formando un ángulo de $104,5^\circ$ (como la cabeza y orejas de Mickey Mouse), pero si se incluyen las protuberancias de los dos pares de electrones apareados la forma es cuasi-tetraédrica.
diámetro del átomo de hidrógeno	0,074 nm medido como distancia H-H en $H_2$ ( $\Delta h_{\text{enlace}} = -436$ kJ/mol)
diámetro del átomo de oxígeno	0,121 nm medido como distancia O-O en $O_2$ ( $\Delta h_{\text{enlace}} = -498$ kJ/mol)



	kJ/mol)
distancia O-H	0,096 nm ( $\Delta h_{\text{enlace}} = -463$ kJ/mol)
posición del enlace covalente O-H	los dos electrones compartidos están más cerca del O que del H, por lo que los átomos aparecen con carga eléctrica neta: cada H como $H^{+0,41}$ y el O como $O^{-0,82}$ , i.e. la molécula es polar.

La molécula de agua es eléctricamente polar, debido a su estructura no alineada. En efecto, la polaridad es el descentramiento del par de electrones compartido en el enlace covalente entre átomos distintos (e.g. el HCl es polar y el H<sub>2</sub> no), y ocurre en geometrías asimétricas (e.g. el CO<sub>2</sub> no es polar porque la molécula es lineal, pero el H<sub>2</sub>O sí, y el NH<sub>3</sub> es polar por ser el tetraedro asimétrico, pero el CH<sub>4</sub> no es polar porque sí es un tetraedro perfecto). La polaridad del agua hace que sea un buen disolvente de sustancias polares y un mal disolvente de sustancias orgánicas. Otra de las aplicaciones de la polaridad del agua se basa en su sensibilidad a las radiaciones electromagnéticas micrométricas, lo que da lugar al calentamiento por microondas. En efecto, las ondas radioeléctricas sólo causan vibraciones en los electrones libres en los metales; las microondas ya son capaces de excitar las moléculas polares, que tratan de orientarse con el campo eléctrico rápidamente oscilante, las ondas infrarrojas hacen vibrar ya todo tipo de moléculas (polares y no polares), y las ondas visibles y ultravioletas son capaces de causar saltos orbitales en los electrones, llegando los rayos X a la ionización. La penetración de las microondas, como todo proceso de absorción, decae exponencialmente hacia dentro, pero tarda en reducirse a la mitad unos 3 cm en agua, mientras que la infrarroja decae en 1 mm.

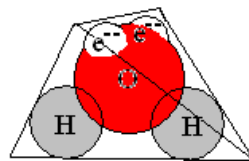


Fig. 3. Estructura tetraédrica de la molécula de agua.

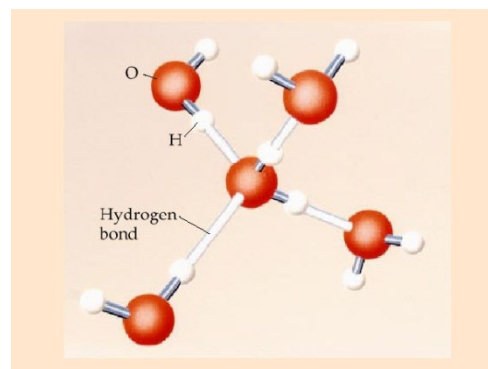


Fig. 4. Enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua en fase condensada.

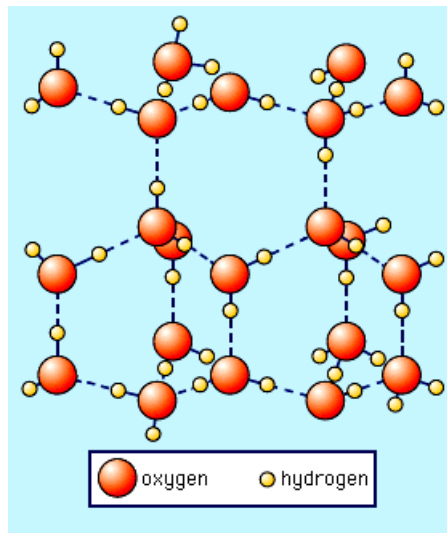


Fig. 5. Estructura cristalina hexagonal del hielo común.

Si no fuera por el enlace de hidrógeno (intermolecular) el agua sería un gas en condiciones ambientales, como todas las moléculas pequeñas (el metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , ya tiene  $M=0,032$  kg/mol, el  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  mucho más). También presentan enlace de hidrógeno el  $\text{NH}_3$ , el HF, el ADN, pero el  $\text{CH}_4$  no, y por eso el  $\text{CH}_4$  es gaseoso a temperatura ambiente. En estado condensado las moléculas se orientan tetraédricamente a causa de los enlaces de hidrógeno, i.e. cada molécula tiene 4 adyacentes (entre cada dos oxígenos sólo hay un H). El enlace de hidrógeno es 10 veces menos fuerte que el O-H pero 10 veces más fuerte que las fuerzas de van der Waals a esa distancia, que ya dan cohesión al estado líquido.

Tabla 4. Estructura espacial del hielo.

forma	hexagonal plana o en aguja, correspondiente a la unión de tetraedros perfectos (con 4 oxígenos en los vértices y uno en el centro)
distancia H--O (enlace de H)	0,18 nm
distancia O-O (centro-vértice)	0,276 nm = 0,096 (O-H) + 0,18 (H--O)
lado del tetraedro	0,47 nm = 1,6·(centro-vértice)
ángulo O-O-O	109,5° (= 2 arctan( $\sqrt{2}$ ))

La estructura tetraédrica debida al enlace de hidrógeno hace que, al igual que el átomo de carbono sólo, dé lugar a cristales hexagonales (de grafito el carbono, y de hielo-I el agua), aunque a alta presión puede dar lugar a cristales cúbicos casi doble de densos (diamante y hielo-VI). La primera mención a la estructura hexagonal de los copos de nieve se debe a Alberto Magno en 1300, pero en China ya se mencionaba en el 200 a.C. Kepler en 1604 intentó explicar el cambio de la geometría esférica de las gotitas de lluvia a la geometría hexagonal, y estudió la geometría de los panales de abeja y las granadas del granado (*Punica granatum*). En 1930 Nakaya empezó a estudiar copos de nieve artificial producida en laboratorio. Desde 0 °C hasta -3 °C los cristallitos son planos y hexagonales, y caen en posición horizontal; a partir de -3 °C tienen forma de aguja hexagonal (como los lapiceros) y caen en posición vertical; a partir de -25 °C la forma puede hacerse dendrítica (arborescente); si se enfrían bruscamente a -40 °C se forman cristales en aguja, pero si se hace a -120 °C no llega a cristalizar y permanece amorfo el hielo.

## ¿Para qué sirve la Termodinámica del agua?

Desde siempre, ha servido para hacer motores de agua (de vapor), empezando con las máquinas térmicas de Herón de Alejandría (hacia el 150 a.C), la bomba de achique de Savery de 1690, hasta las centrales nucleares actuales y las centrales de fusión del futuro. La mayor parte de la energía eléctrica mundial se genera turbinando vapor de agua. También se usa el vapor de agua como reactivo químico en la industria metalúrgica y petroquímica. Podría decirse que los desarrollos más importantes han sido los de la Termodinámica del vapor.

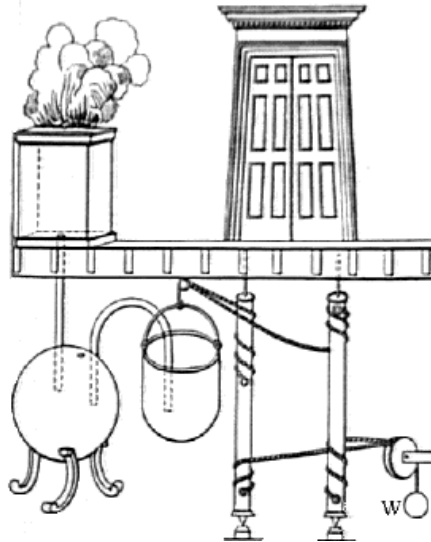


Fig. 6. Una de las muchísimas máquinas térmicas, neumáticas, hidráulicas y mecánicas que recogió Herón de Alejandría en sus múltiples tratados de ingeniería. En ésta, al encender el fuego se calentaba el aire bajo el altar, que empujaba el agua del depósito esférico hacia el cubo cilíndrico, que caía por su peso haciendo girar las bisagras de las puertas del templo.

Actualmente la termodinámica del agua puede servir, entre otras muchas cosas, para comprender mejor el desarrollo sostenible de este planeta (que debería haberse llamado por su extensión e importancia planeta Agua y no planeta Tierra), y así poder actuar consecuentemente como personas y como ingenieros. Por una parte, tal vez el futuro de la industria energética se base en la electroquímica del agua (electrólisis solar en origen y uso del hidrógeno como portador de energía hasta el consumidor final en pila de combustible, sea en un pequeño teléfono móvil o en un gran avión), en lugar de en los combustibles fósiles, perecederos, tóxicos, cancerígenos y de efecto invernadero. Por otra parte, vista desde el espacio exterior, la Tierra aparece como un círculo cubierto a mitad de nubes blancuecinas (de agua), con la otra mitad de fondo de agua azulada, siendo difícil reconocer algún continente; es la interacción térmica del agua y la radiación lo que hace habitable este planeta.



Fig. 7. Vista rasante de la Tierra desde el Apolo 11 (1969), con el Sol enfrente.

### ¿Hay agua en otros planetas?

A la Luna se fue en 1969 y no se encontró nada de agua, pero luego se ha encontrado mucho hielo ( $10^{12}$  kg). Tal vez en la luna de Júpiter Europa haya un océano de agua líquida calentada por gravitación, debajo de la gruesa capa de hielo que se observa. Cuanta más presión, más probable es que haya agua líquida; para 100 kPa el margen de temperaturas es muy estrecho:  $0,95 < T_{liq}/T_{288} < 1,3$  relativo a la temperatura media terrestre de 288 K (15 °C); y tampoco es muy grande para cualquier otra presión:  $0,95 < T_{liq}/T_{300} < 2,2$ . Si no se trata de agua líquida, sí puede haber agua desde 0 K (sólida), hasta 4000 K o 5000 K (gas); a partir de ahí la molécula es inestable y se descompone primero en sus átomos y luego en un plasma de iones y electrones.

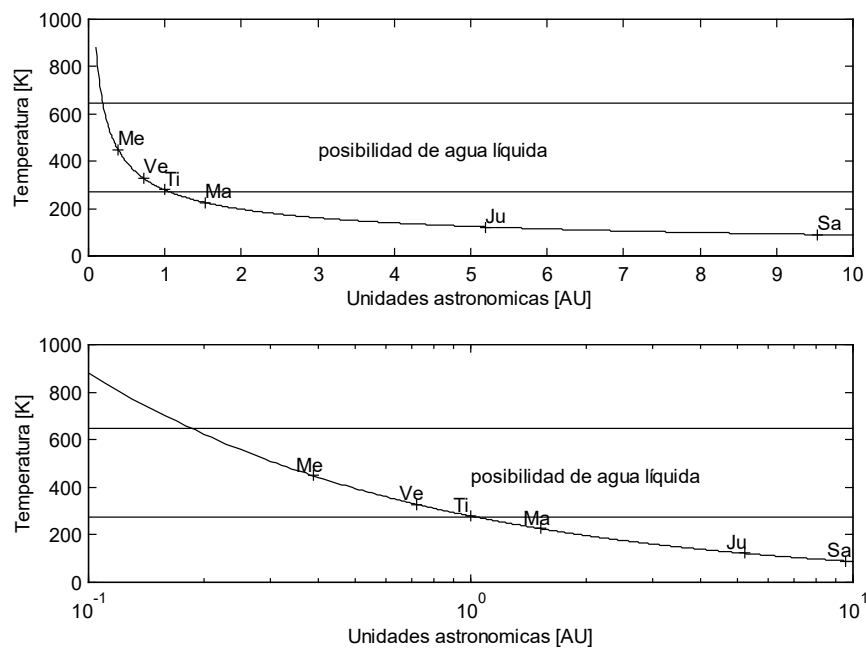


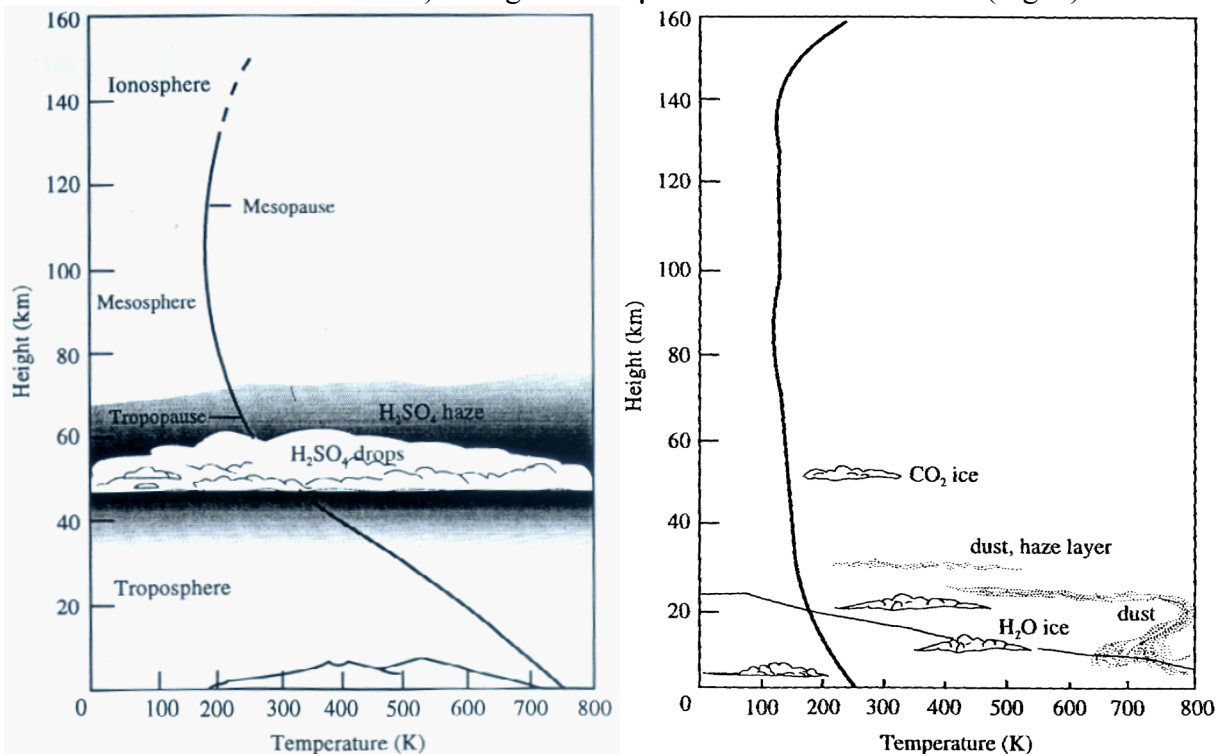
Fig. 8. Temperatura de equilibrio de un cuerpo negro esférico pasivo en función de la distancia al Sol, indicándose la posición de los planetas (su temperatura superficial real es distinta, como se indica en la Tabla 5, por diversos efectos).

Tabla 5. Comparación de la temperatura de equilibrio de cuerpo negro esférico con los valores reales de las temperaturas en las superficies de los planetas.

Cuerpo	Temperatura de cuerpo negro (o $\alpha=\epsilon$ ) [K]	Temperatura media superficial [K]	Temperatura máxima superficial [K]	Temperatura mínima superficial [K]	Presión* superficial [kPa]
Mercurio	450	440	700	100	$10^{-10}$
Venus	328	750	750	750	2000
Tierra	279	288	330	190 (Polos)	100
Luna	279	275	400	40 (cráter Polo-S)	$10^{-10}$
Marte	226	220	300	130 (Polos)	0,5

\*La presión en Venus y Marte es debida al CO<sub>2</sub>, en la Tierra al aire, y en los planetas exteriores no telúricos (Júpiter, Saturno, Urano y Neptuno) al H<sub>2</sub> (son enormes esferas de gas).

Aunque pudiera concluirse que en los planetas, si no hay océanos no habrá nubes, la mayoría están cubiertos de nubes, pero no de gotitas de agua sino de cristalitos de hielo (algunos de hielo de agua y otros de hielo de otras sustancias) o de gotitas de ácido sulfúrico! en Venus (Fig. 9).



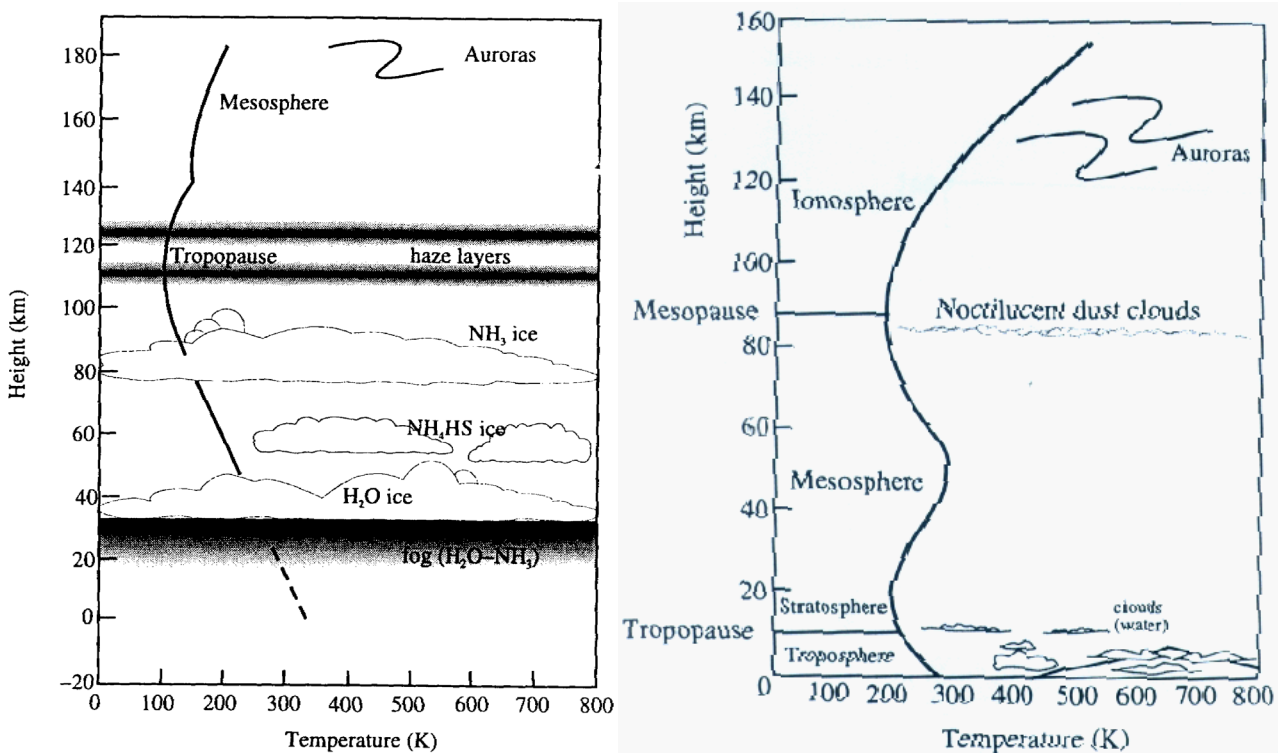


Fig. 9. Estructura de algunas atmósferas planetarias, indicándose el ambiente térmico y la participación del agua (arriba Venus y Marte, abajo Júpiter y la Tierra).

### ¿Dónde llueve más, cómo y cuánto?

En promedio llueve más en el mar, pues cae un 80% de toda la precipitación y su área es sólo del 71% (los continentes ocupan el 26% y sólo cae el 20% de agua). Pero localmente depende de la circulación atmosférica y la orografía: hay mares donde no llueve casi nada, donde cae la corriente de Hadley a unos 30° de latitud Norte y Sur, como se aprecia en la Fig. 10.



Fig. 10. Zonas con menor precipitación anual.

La lluvia es la deposición gravitatoria del agua condensada en la atmósfera. La masa de agua en la atmósfera puede considerarse constante, así que las precipitaciones sobre el globo se compensan justamente con la evaporación, resultando ser de unos 500 000 km<sup>3</sup>/año, equivalentes a 900 mm/año de media sobre el globo, desigualmente repartidos: unos 1000 mm/año sobre el océano y unos 700 mm/año sobre los continentes; de esta última precipitación vuelve dos tercios directamente a la atmósfera por

evapotranspiración, y el otro tercio indirectamente a través de la escorrentía (unos 250 mm/año en media); puede verse más adelante el ciclo hidrológico.

La tasa de evaporación en los mares ecuatoriales y polares no es tan dispar como cabría pensar. La Termodinámica enseña que será sólo unas 5 o 6 veces más, que es la relación entre la presión de vapor en las aguas ecuatoriales respecto a la de las aguas polares,  $p_v(30\text{ °C})/p_v(0\text{ °C})=4200/600=7$ , reducida por los efectos contrapuestos: velocidad del viento y humedad relativa ambiente, menores en el Ecuador. Nótese que la humedad relativa es mayor en los polos: del orden del 90% frente a un 20% en el Ecuador, por efecto de la temperatura, pero la humedad absoluta es al contrario: 2,5 g/kg en los polos y hasta 10 veces más en el Ecuador (incluso 8 g/kg en el desierto del Sahara), porque el aire frío apenas admite vapor. También enseña la Termodinámica que la humedad relativa del aire sobre el mar nunca puede llegar al 100%, pues el aire saturado de agua sobre una disolución acuosa no puede contener tanto vapor como sobre agua pura (e.g. sobre agua saturada de sal común (35% en peso de sal) sólo se alcanza un 75% de humedad relativa, i.e. un 75% del vapor que habría en aire saturado sobre agua pura). En el mar, donde la salinidad media es 3,5% en peso, se llegaría al 98% de humedad relativa en el equilibrio local (i.e. sin tener en cuenta posibles corrientes de aire).

Para que haya precipitaciones, tanto de líquido como de sólido, es necesario que haya nubes (i.e. que se hayan formado ya gotitas o cristallitos por acrecencia sobre núcleos de condensación en una atmósfera sobresaturada), y además, que ocurra un proceso de crecimiento por corrientes térmicas verticales o por choque horizontal con un frente frío). Las nubes no suelen formarse in situ sino que las trae el viento; menos del 15% de la precipitación en toda España proviene de la evapotranspiración peninsular (y lo mismo daría en el mar; bueno, el 15% en lugar del 13% provendría de un entorno de 500 km de radio). La lluvia fina es de unos 0,1 mm de diámetro y cae a 0,5 m/s en régimen laminar (tarda unos 5 s en alcanzar la velocidad límite), la lluvia típica de 1 mm cae a 5 m/s en régimen turbulento (tarda unos 0,3 s en alcanzar la velocidad límite), y la lluvia a cántaros es de unos 5 mm de diámetro (ya no son esféricas las gotas) y alcanza los 10 m/s.

### **¿Por qué aparece el rocío en las hojas y los automóviles y no en los tallos o el pavimento?**

La humedad es el contenido en agua de un sistema y suele medirse por el cociente entre la masa de agua y la del resto (materia seca); valores normales pueden ser para una madera recién cortada 1 kg de agua por cada kg de madera seca, y para el aire 1 g de agua en estado gaseoso por cada kg de aire seco. Para el aire, además de esta humedad absoluta, se define la humedad relativa como el cociente entre la cantidad (molar) de agua real y la máxima que admitiría el aire a esa misma presión y temperatura (estado saturado).

El rocío es la condensación del aire húmedo por disminución de temperatura a presión y humedad absoluta constante, al igual que la escarcha (rocío congelado a  $<0\text{ °C}$ ). La condensación requiere sobresaturación (que sobre agua disuelta en el aire) y núcleos de condensación (que puedan crecer las gotitas por encima de un cierto tamaño, ya que por debajo se volverían a evaporar), por lo que aparecerá antes donde más humedad haya (e.g. cerca de sistemas que emitan agua, como la hierba y las hojas donde la transpiración aumenta localmente la humedad) y donde más frío esté (al amanecer, por su menor

inercia térmica, la chapa del coche, y los vidrios de las ventanas, están más fríos que el suelo). También la piel y los labios se resecan más en invierno aunque la humedad ambiente sea mayor porque, al ser la humedad absoluta tan baja, el calentamiento corporal del aire disminuye localmente mucho la humedad relativa (y además la transpiración es menor). El primero en estudiar la saturación del aire húmedo y medir la presión de vapor del agua en función de la temperatura fue el inglés John Dalton (el de la teoría atómica y del daltonismo) a principios del s. XIX.

La humedad relativa en la atmósfera es muy variable; suele aumentar con la altura en verano y disminuir en invierno, aunque la media en superficie es de un 60% y en la tropopausa puede ser de un 50% (si la atmósfera estuviera en equilibrio total sería isoterma y su humedad del 100% en equilibrio con el agua, pero el calentamiento solar de la superficie causa un gradiente térmico vertical y una convección muy efectiva). Pero la humedad absoluta del aire disminuye rápidamente desde unos 7 g/kg a nivel del mar (de media) hasta menos de 0,1 g/kg en la tropopausa, porque el límite de solubilidad de agua en aire hace que vaya condensando el vapor a medida que asciende el aire y se enfría (la llamada trampa del frío); más de la mitad del H<sub>2</sub>O atmosférico está por debajo de 250 m sobre el nivel del mar. Por eso el efecto invernadero terrestre es mucho menor sobre las altas mesetas, que están más frías aunque les dé más el sol. Nótese que la concentración de N<sub>2</sub> y de O<sub>2</sub> apenas varía con la altura en la atmósfera y la de H<sub>2</sub>O decrece 100 veces del suelo a la troposfera?

Resulta sorprendente a primera vista que aunque el borde de una nube sea nítido, los aviones no notan nada al traspasarlo, y es porque la densidad media es prácticamente la misma dentro y fuera de la nube, la acumulación de líquido en la superficie del avión es pequeña por el barrido, y el golpe inercial de las gotitas no es muy grande a esas velocidades (200 m/s); el efecto mayor es el de las posibles corrientes ascendentes en algunas nubes. En cuanto al borde, sólo en los cúmulos es tan nítido. Los cúmulos son nubes bajas (~1 km) blancas, de buen tiempo, formada por enfriamiento adiabático de masas sobrecalentadas en el suelo, y están formadas por gotitas líquidas a  $T > 0$  °C, pero el ambiente es seco (buen tiempo), por lo que en el borde hay una gran cortadura (salto brusco de propiedades) termohigrométrica, y además la difusión es pobre por el buen tiempo, luego se ve nítido mucho tiempo. Los estratos y altocúmulos tienen  $-40$  °C  $< T < -10$  °C, aunque pueden ser de gotitas líquidas subenfriadas. Los cirros tienen  $T < -40$  °C y son de cristalitos de hielo.

### **¿Cómo varían la temperatura y la salinidad con la profundidad en el océano?**

La temperatura superficial del mar puede variar entre -2 °C y 32 °C según el sitio, pero a 200 m de profundidad ya sólo varía entre 0 °C y 15 °C, a 1000 m de profundidad entre 1 °C y 5 °C, y a grandes profundidades se mantiene en  $2 \pm 1$  °C. La presión crece casi linealmente a razón de unos 100 kPa cada 10 m, y la densidad, que a nivel del mar puede variar entre 1023 kg/m<sup>3</sup> y 1028 kg/m<sup>3</sup> dependiendo de la temperatura y salinidad del lugar, tiende a este último valor con la profundidad (a partir de 1000 m ya casi no varía). La salinidad, excepto en los 500 m más superficiales donde hay efectos locales (más o menos evaporación y precipitación, desembocaduras, hielos, etc.), también varía muy poco pues la estratificación es escasa, debido a las pequeñas variaciones de temperatura y a las corrientes marinas, siendo de  $34,7 \pm 0,1$  g/kg en las profundidades oceánicas.



La profundidad a la que penetra la luz en el mar depende del tipo de luz y del sensor. Para la región visible del espectro en su conjunto, suele considerarse que a partir de 50 m la fotosíntesis clorofílica ya no funciona, y que a partir de 500 m no se ve absolutamente nada (las tres capas que determinan estos dos límites se denominan eufótica, oligofótica y afótica). La luz ultravioleta penetra bastante más, y la infrarroja casi nada (por eso se usaba una lámina de agua como filtro térmico en iluminación de experimentos con luz blanca).

### **¿Cómo congela el mar, un río, un cubito de agua (de mar)?**

En la Tierra no hay ningún mar congelado; sólo se llega a congelar una delgada capa superior, llamada banquisa, de algunos metros de espesor ([menos de 1 m sobre el nivel del mar y menos de 10 m en total](#)) incluso con temperaturas ambientes del aire de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , debido a la convección en aguas profundas con otros mares, al aporte geotérmico y al efecto de aislante térmico del hielo formado, que, pese a tener el triple de conductividad térmica que el agua, no admite convección interna. Las grandes masas de hielo, que en el Ártico tiene forma de montaña y en el Antártico de meseta, con espesores típicos de 100 m, son los icebergs desprendidos de los glaciares (hielo acumulado sobre tierra) de Groenlandia y la Antártida, principalmente.

El hecho de que el hielo flote, puede parecer normal (porque es la congelación más habitual), pero es realmente excepcional porque la tendencia normal es que una masa dada aumente de volumen al calentarse y al fundir (los enlaces moleculares se van estirando hasta romperse al hervir). Pero el agua presenta esta anomalía: su densidad a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  es de  $\rho_L=999,8\text{ kg/m}^3$  para el líquido y  $\rho_S=918\text{ kg/m}^3$  para el sólido (también ocurre esta anomalía en el silicio, el bismuto y el cadmio). Esto es debido a que al fundir el hielo no se rompen todos los enlaces de hidrógeno entre las moléculas, sino que siguen rompiéndose (compactándose) hasta los  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta anomalía causa la rotura de recipientes y tuberías, la meteorización de las rocas (crioclastia), y es crucial para la supervivencia de la vida acuática en las aguas frías, pues si el hielo se hundiese y no aislase del aire gélido, se congelarían también los seres vivos y morirían (aunque también resulta a veces trágico que el hielo flote, como en el hundimiento del Titanic [5]).



Fig. 11. Cómo es un iceberg (de tipo boreal) por encima y por debajo del agua.

¿Cómo hacer la prueba de que un cubito de hielo de otra sustancia que no sea agua se hunde en su propio líquido? En principio es fácil: se coge un líquido en un vaso, se congela por arriba y se ve que el trozo de hielo cae al fondo; pero en la práctica ¿qué líquido cogemos? ¿cómo congelamos por arriba?. Conviene cambiar de procedimiento y, o bien congelar aparte un cubito del líquido y luego echarlo sobre un vaso con el líquido, o bien partir de un sólido, fundirlo casi totalmente y comprobar que el último trozo sólido se hunde (para lo cual hay que calentar por las paredes y el fondo y no por arriba. Como sustancia de trabajo conviene usar una que cambie de fase cerca de la temperatura ambiente, para no complicar el calentamiento o el enfriamiento, y que sea asequible (en droguería o en laboratorio): benceno ( $T_f=6\text{ °C}$ ), ciclohexano ( $T_f=7\text{ °C}$ ) o glicerina ( $T_f=20\text{ °C}$ ); el metal galio ( $T_f=29,8\text{ °C}$ ) es demasiado caro, y además es opaco. La cera también sirve, pero no es una sustancia pura sino una mezcla de hidrocarburos, como las gasolinas y demás, y no se puede hablar propiamente de 'punto' de fusión. El alcohol no conviene porque no solidifica hasta casi  $100\text{ °C}$  bajo cero ( $T_{f,\text{metanol}}=-98\text{ °C}$ ,  $T_{f,\text{etanol}}=-117\text{ °C}$ ).

Para que un río congele, no basta con que la temperatura ambiente sea  $T_{\text{aire}}<0\text{ °C}$ , ha de resultar también bajo cero la temperatura media diurna  $T_{\text{media}}<0\text{ °C}$  durante algunos días para que empiece a formarse hielo, debido a la inercia térmica y al mezclado. Luego, si la velocidad del río es pequeña ( $<0,5\text{ m/s}$ ) se forma una capa de hielo de espesor creciente y por debajo fluye líquido; pero si la turbulencia es grande se forman un granulado fluyente, y si la corriente es pequeña llega a congelar toda y la que va manando por encima también (hasta la primavera).

¿En qué se diferencia un cubito de agua del grifo de otro de agua de mar si al congelar el hielo no admite sal? Teóricamente el hielo que empieza a formarse sería en ambos casos dulce (el de agua dulce y el de agua de mar), ya que al cristalizar lentamente se irían segregando las sales disueltas, pero en la práctica se

nota la diferencia porque, al no ser la congelación monocristalina, quedan retenidas dentro del hielo pequeñas gotitas de salmuera, más cuanto más rápida sea la congelación. Aún más; si sólo hubiese NaCl en el agua, por debajo de  $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$  todas esas gotitas de salmuera congelarían en pequeños granos sólidos de cloruro sódico dihidrato con un 30% de sal en peso, pero si es agua de mar de verdad, con toda su variedad de sales disueltas, puede llegarse hasta  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  teniendo todavía gotitas de salmuera líquidas adheridas y/o atrapadas en el hielo. Obviamente, la cantidad total de sales seguirá estando en el cubito de una forma u otra.

La congelación del agua puede ser buena en el mar y los ríos para proteger la vida debajo, y para cruzar por encima (e.g. población de América por el estrecho de Bering), pero en otras circunstancias puede resultar indeseable: rotura de tuberías por la dilatación anómala del agua al congelar, dificultad de controlar el movimiento de personas y vehículos sobre pavimentos helados, etc. Para evitar el hielo en las vías públicas, lo mejor es usar máquinas quitanieves que eliminen mecánicamente la nieve recién caída, ya que la adición de sales que produzcan la fusión del hielo por mezcla, da salmueras muy corrosivas con sales baratas (NaCl o  $\text{CaCl}_2$ ), o es muy cara con otras ( $\text{MgCl}_2$ ). Nótese que las mezclas hielo/sal son endotérmicas y se enfrían (pero en estado líquido), no se calientan.

¿Cómo evitar que congele el agua por debajo de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ? Añadiéndole prácticamente cualquier sustancia, la temperatura de congelación disminuye, pero el efecto anticongelante varía mucho si la mezcla no es ideal. Con NaCl se puede llegar a  $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$  pero es muy corrosiva. Los mejores anticongelantes son orgánicos: alcoholes simples (metanol, etanol), alcoholes dobles (glicoles: etilenglicol, propilenglicol), o proteínas anticongelantes (bajan la temperatura de congelación a unos  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$  en los peces, pero hay casos raros de proteínas que pueden mantener células vivas sin congelar hasta  $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$  y no dejan de funcionar hasta  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

En principio se diría que el agua puede presentar tres fases: sólida, líquida y gaseosa, como es normal en las sustancias de molécula sencilla que no se descompone fácilmente. Sólo puede haber una fase gaseosa y sólo una líquida (excepto en el helio superfluido), pero puede haber varias fases sólidas cristalinas (y el estado amorfo). Muchas sustancias pueden presentar dos fases sólidas cristalinas (alotrópicas) según la temperatura y la presión, pero el caso del agua es realmente excepcional, habiéndose encontrado ¡más de 10 fases distintas de hielo!. La mayor parte de las fases del hielo las descubrió Bridgman en 1911 (Fig. 12).

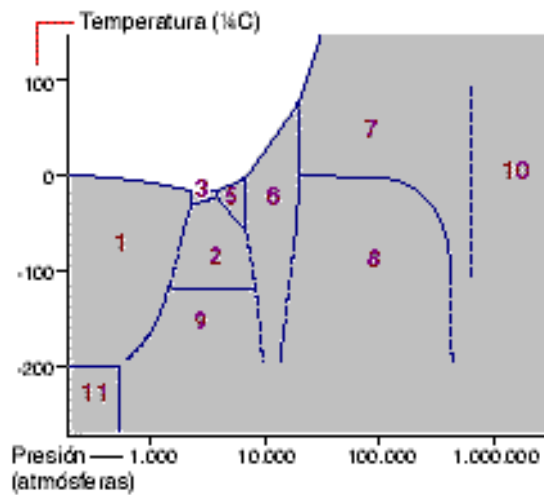


Fig. 12. Diagrama de las fases del hielo.

### ¿La nieve es pegajosa (hacer bolas de nieve) o resbaladiza (esquiar)?

Las dos cosas a la vez, pero pegajosa con ella misma y resbaladiza con otros materiales (e.g. madera del esquí; los metálicos son peores).

La nieve se puede apelmazar apretándola (bolas de nieve), lo que no ocurre con la arena o la harina, debido a que los cristallitos sueltos coalescen con una ligera presión, al tener tanto alcance los enlaces de hidrógeno; en los otros casos se necesita alta presión y temperatura (sinterizado de polvos).

El esquí resbala sobre la nieve con tanta facilidad (¡hasta a 100 km/h!), por el efecto lubricante del agua fundida, pero la nieve no funde por el efecto de la presión (la disminución de temperatura de fusión al aumentar la presión), como a veces se ha dicho, sino por el calentamiento friccional (deposición local de energía). La perforación de un bloque de hielo por un hilo lastrado sí que es por el efecto de la presión, y es un fenómeno muy lento.

### ¿Qué sustancias no acuosas se presentan en estado líquido en la Naturaleza?

Muy pocas. En condiciones medias terrestres (288 K, 100 kPa), las sustancias naturales son:

- Gases: prácticamente sólo existe el aire (también el gas natural). Hasta hace poco más de 200 años todos los gases eran 'aires': aire puro, aire mefítico, aire fijo, aire desflogistado, aire inflamable. Hoy día se comercializan muchas sustancias gaseosas artificiales (e.g. los gases combustibles y los gases refrigerantes).
- Líquidos: prácticamente sólo existe el agua y sus disoluciones biológicas: zumos de frutas frescos, zumos de frutas fermentados, fermentos de cereales germinados y tostados, y líquidos corporales (sangre, orina, leche, miel). Aparte de los líquidos acuosos, la naturaleza sólo ofrece en estado líquido los aceites (jugos vegetales, ya que las grasas y sebos animales, y los asfaltos suelen ser prácticamente sólidos a temperatura ambiente) y excepcionalmente gotas de mercurio en sus menas y lava en las erupciones volcánicas. Artificialmente se producen muchos líquidos por destilación de sólidos (carburantes, aceites minerales), por destilación de disoluciones acuosas o reacción química (alcoholes, ácidos, álcalis), o por síntesis (e.g. las siliconas, polímeros de dimetil siloxano). De toda la tabla periódica, los únicos elementos que son líquidos en condiciones ambientes son el mercurio y el bromo.

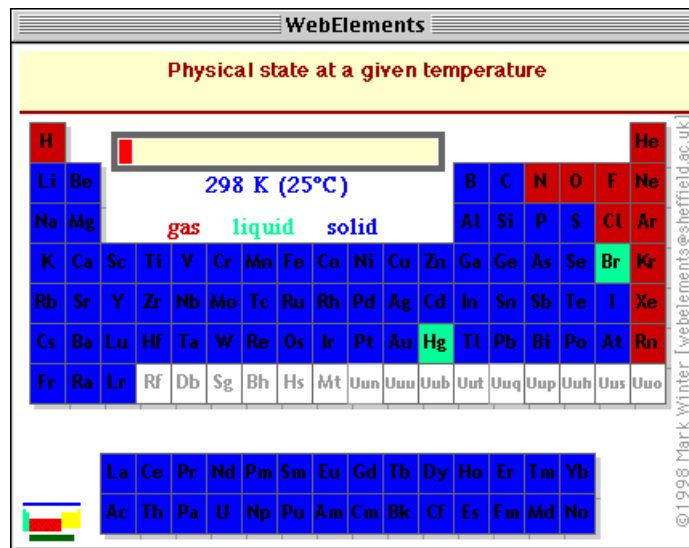


Fig. 13. De los elementos químicos, sólo el mercurio y el bromo son líquidos en condiciones ambientales.

- Sólidos: La mayoría de las sustancias naturales son sólidas (por eso se suele sobreentender que la ciencia de los materiales trata de los materiales sólidos; material=sustancia impenetrable). Los sólidos naturales son los minerales (rocas, piedras y arenas) y los materiales biológicos (maderas, fibras, huesos y cueros). Artificialmente se fabrican los metales, los cerámicos y vidrios, los textiles y los plásticos.

El agua pura puede cambiar de estado al variar las condiciones de temperatura y de presión. De hecho, el estado líquido del H<sub>2</sub>O es excepcional si se compara con los de los compuestos químicos similares (Fig. 14).

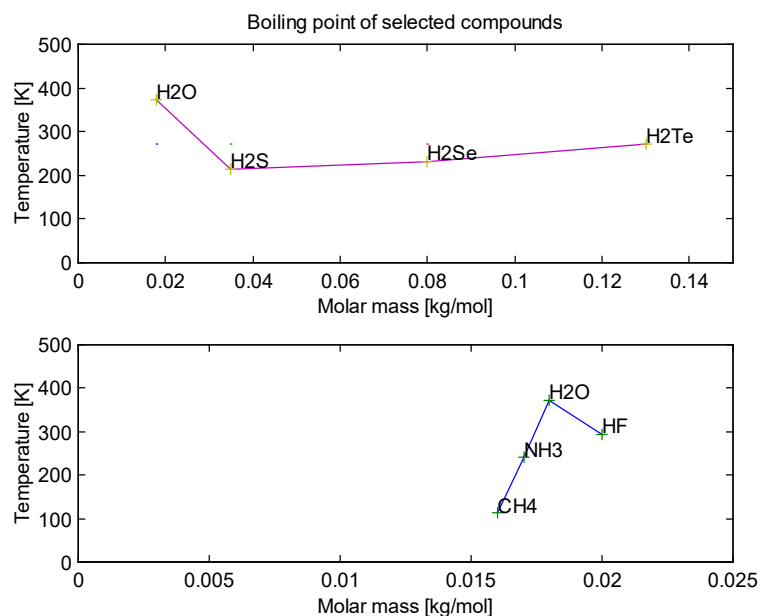


Fig. 14. Anomalia del punto de ebullición normal del agua frente al de otros hidruros del grupo VI y a otros compuesto de hidrógeno del periodo 2 del sistema periódico de los elementos.

### ¿Cuáles son las propiedades térmicas del agua dulce (y del agua de mar)?

Es difícil precisar cuáles son térmicas y cuáles no (e.g. la densidad modifica la inercia térmica, la transparencia y el color modifican la transmisión de calor por radiación; ¡el hecho de ser líquido es una propiedad térmica!). En realidad, no hay ninguna propiedad macroscópica de ninguna sustancia que no Termodinámica del agua

refleje esa distribución de los grados de libertad internos de la materia que da lugar al estado de equilibrio termodinámico, y, en este sentido, cualquier propiedad física, química, biológica o ingenieril dependerá más o menos del estado termodinámico.

Tradicionalmente suele distinguirse entre propiedades termodinámicas (de estado), propiedades termofísicas (de evolución), propiedades termoquímicas (de reacción), etc. Dentro de los datos termodinámicos suele dividirse en gases y líquidos, y los datos termodinámicos de los sólidos incluirlos en los termofísicos.

La expresión cuantitativa de las propiedades depende de la precisión requerida. En muchas ocasiones, basta tomar para el agua de mar las propiedades termodinámicas del agua dulce, y para ésta las del agua pura. Se puede aproximar más con los valores medios dados en la Tabla 6, pero en último caso hay que saber que las propiedades no suelen ser constantes (sólo el punto triple del agua pura), sino variables con la temperatura y a veces con la presión, y siempre con la concentración de especies.

Tabla 6. Propiedades termodinámicas representativas del agua salada y del agua dulce (pura) a 15 °C.

Propiedad	Agua pura	Agua de mar
Salinidad $y_s$ [g/kg]	0	35
Densidad $\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	999,1	1026
Dilatación (volumétrica) $\alpha$ [K <sup>-1</sup> ]	0,00015	0,00021
Compresibilidad (volumétrica) $\kappa$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$0,47 \cdot 10^9$	$0,44 \cdot 10^9$
Capacidad térmica $c$ [J/(kg·K)]	4187	3990
Conductividad térmica $k$ [W/(m·K)]	0,589	0,530
Temperatura de congelación $T_f$ [°C]	0	-1,9
Entalpía de fusión (a 0 °C) $h_{SL}$ [J/kg]	$0,33 \cdot 10^6$	$0,33 \cdot 10^6$
Temperatura de ebullición $T_b$ [°C]	100,0	100,5
Entalpía de ebullición (a 100 °C) $h_{LV}$ [J/kg]	$2,23 \cdot 10^6$	$2,23 \cdot 10^6$
Presión de vapor $p_v$ [Pa]	1705	1670
Tensión superficial con aire $\sigma$ [N/m]	0,073	0,078
Viscosidad cinemática $\nu$ [m <sup>2</sup> /s]	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$

La densidad del agua suele tomarse como referencia para comparar la de todas las sustancias condensadas, líquidas o sólidas. El agua no dilata mucho, pero presenta una anomalía digna de mención. La Termodinámica enseña que al calentar un cuerpo no tiene necesariamente que dilatar, e.g. el agua pura entre 0 °C y 4 °C ( $3,98 \pm 0,01$  °C) se contrae (véase [5] para el efecto de la salinidad), la alúmina se contrae por debajo de 19 °C, y muchas sustancias superconductoras de alta temperatura también presentan esta anomalía. Un experimento sencillo para comprobar esta anomalía, que es difícil de medir porque la diferencia entre las densidades a 0 °C y a 4 °C es sólo del 0,02%, es llenando una bureta con agua, poniendo tres termómetros distribuidos verticalmente, y enfriando con una mezcla de hielo y sal la parte media, observándose en la lectura de los termómetros que a los 4 °C la flotabilidad se invierte.

La compresibilidad del agua,  $\kappa$ , es pequeña (Tabla 6), y por eso la velocidad del sonido,  $c = \sqrt{1/(\kappa\rho)}$ , es alta: 1500 m/s frente a los 340 m/s en aire.

La capacidad térmica del agua es anormalmente grande. El  $\text{H}_2\text{O}$ , a excepción del  $\text{NH}_3$ , es la sustancia líquida que más energía necesita para cambiar de temperatura (máxima capacidad térmica),  $c=4200 \text{ J/kg}$ , cuando lo normal suele ser  $c\sim 2000 \text{ J/kg}$ , e.g. el etanol  $c=2800 \text{ J/kg}$ . Incluso en estado sólido y gaseoso el  $\text{H}_2\text{O}$  tiene una capacidad térmica,  $c_p=2000 \text{ J/kg}$  en ambos casos (en gases hay que distinguir entre capacidad térmica a presión constante  $c_p$  y a volumen constante  $c_v$ , mientras que en líquidos y sólidos prácticamente coinciden y se pone  $c$ ), muy superior a lo normal ( $c_p\sim 1000 \text{ J/kg}$ ). Estos valores tan altos de capacidades térmicas y entalpías de cambio de fase, como se verá, hacen que el agua sea el principal termorregulador (inercia térmica) del planeta; la capacidad térmica total de la hidrosfera es mil veces mayor que la de la atmósfera, aunque bien es verdad que se reparten al 50% la distribución de calor del Ecuador a los polos (por la mayor velocidad media del aire). Por cierto que esta distribución no es simétrica respecto al Ecuador, y en media hay un flujo neto de agua caliente de Sur a Norte en el Ecuador, compensado energéticamente con otro flujo neto inverso de aire caliente, y compensado másicamente con un retorno de aguas profundas. La temperatura media de las aguas profundas es de unos  $2 \text{ }^\circ\text{C}$  y apenas varía, mientras que la de las aguas superficiales varía desde los  $-2 \text{ }^\circ\text{C}$  en aguas polares a los  $32 \text{ }^\circ\text{C}$  del Mar Rojo; la del aire varía desde unos  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  en el desierto (el de Libia es el más tórrido, con máxima mundial de  $58 \text{ }^\circ\text{C}$  el 13-09-1922) a los  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  en Siberia. El valor mínimo mundial registrado fue de  $-90 \text{ }^\circ\text{C}$  (22-07-1983) en la estación Vostok de la Antártica; en el Polo Norte no hace tanto frío, unos  $-20\pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$  porque el océano inferior amortigua mucho.

La conductividad térmica del agua es pequeña, menor que la del vidrio y los ladrillos, aunque no lo parezca porque al ser un fluido la convección aumenta mucho la transmitancia térmica. El hielo no tiene baja conductividad térmica; su valor es  $k=2,3 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ , y cualquier no-metal (ladrillo, vidrio) es mejor aislante, y sin embargo el hielo es tan buen aislante térmico que no hace frío dentro de un iglú. El efecto aislante en el iglú es que aísla del viento exterior. En el mar, la capa de hielo reduce muchísimo la convección y la evaporación (el hielo también se evapora, pero al estar más frío por arriba lo hace en menor proporción). La conductividad térmica del vapor es pequeña, como la de todos los gases,  $k_{\text{vapor}}=0,025 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ , pero también la convección hace aumentar mucho la transmitancia térmica.

Las entalpías de cambio de fase del agua son muy grandes; el agua es la sustancia que más calor necesita para hervir (máxima entalpía de ebullición),  $h_{\text{LV}}=2,26\cdot 10^6 \text{ J/kg}$  a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ; lo normal suele ser  $h_{\text{LV}}\sim 1\cdot 10^6 \text{ J/kg}$ , e.g. el etanol  $h_{\text{LV}}=0,85\cdot 10^6 \text{ J/kg}$ . Así mismo, el agua es la sustancia que más calor necesita para congelar (máxima entalpía de congelación),  $h_{\text{SL}}=0,33\cdot 10^6 \text{ J/kg}$  a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; lo normal suele ser  $h_{\text{SL}}\sim 0,1\cdot 10^6 \text{ J/kg}$ , e.g. el etanol  $h_{\text{SL}}=0,11\cdot 10^6 \text{ J/kg}$ . Todo ello es debido a los enlaces de hidrógeno.

La presión de vapor del agua es muy pequeña, por eso el agua pura no huele a nada: El olor es la sensación fisiológica que las emanaciones gaseosas producen en el órgano olfativo (la materia condensada lo produce en el órgano gustativo), dependiendo de la cantidad (absoluta y relativa) de sustancia presente (que será proporcional a su presión de vapor) y de la sensibilidad respectiva. El agua pura es inodora por su baja presión de vapor ( $1,7 \text{ kPa}$  a  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y su baja sensibilidad (hace falta mucho vapor, como en la cocina, el baño o la plancha, para oler la humedad). El agua de mar (en la orilla) huele a sulfuro de dimetilo (DMS, dimethyl sulfide,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ) que emana del plancton; con el oxígeno atmosférico da cristallitos de sulfato que son núcleos de condensación para la formación de nubes. El mal

olor de las aguas fecales es debido al desprendimiento de ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) por la acción anaerobia de bacterias reductoras de sulfatos, y se evita aireando mucho para la oxidación (se produce  $\text{SO}_2$  y agua).

Exceptuando el mercurio, el agua es la sustancia que tiene mayor tensión superficial en condiciones normales,  $\sigma=0,073$  N/m, cuando lo normal es  $\sigma\sim 0,020$  N/m (e.g. para el etanol  $\sigma\sim 0,022$  N/m), manifestándose en multitud de fenómenos capilares: ascenso por capilares, mojado de materiales porosos, tejidos porosos impermeabilizados, flotación de alfileres, insectos que caminan por su superficie, etc.

La viscosidad del agua, de valor  $\mu=1\cdot 10^{-3}$  Pa·s o bien  $\nu\equiv\mu/\rho=1\cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s, es similar a la de los demás líquidos: e.g. para el etanol  $\mu=1,2\cdot 10^{-3}$  Pa·s o bien  $\nu=1,5\cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s, excepto las disoluciones muy concentradas y los aceites, los demás líquidos fluyen bien. En los canales hidráulicos, basta una pendiente del 1% para que el agua corra. Al dejar caer un hilo de líquido de un grifo o un vaso, si la viscosidad es pequeña el filamento se hace inestable y se forman gotas (aproximadamente 20 gotas/cm<sup>3</sup>), mientras que si la viscosidad es alta el filamento se hace cada vez más fino y no se forman gotas.

La solubilidad también puede ser considerada una propiedad termodinámica. Incluso a menudo aparecen efectos térmicos energéticos al disolver una sustancia en otra; al disolver un soluto en agua, normalmente se enfría la mezcla, pero muy poco (e.g. al disolver sal en agua  $\Delta h_{\text{dis,NaCl,H}_2\text{O}}=-88$  kJ/kg). La razón es que se necesita aportar la energía de separación (que es del orden de la de ebullición), pero se recupera la energía de hidratación (solvatación, en caso de otro disolvente). Por eso la solubilidad de sólidos suele aumentar con la temperatura mientras que la de los gases disminuye. Como ya se ha dicho, al mezclar hielo y sal se pueden conseguir temperaturas bajísimas.

### ¿A qué temperatura hierve el agua?

Depende de la composición del agua que se considere y de la presión. La presión de equilibrio líquido-vapor de una sustancia pura,  $p_v$ , varía según la ecuación de Clapeyron, que lejos del punto crítico es  $d\ln p_v/d(1/T)=-h_{LV}/R$ , i.e. crece exponencialmente con la temperatura desde el punto triple sólido-líquido-vapor al punto crítico líquido-vapor. Para el agua, el punto de ebullición normal ( $p_v=101,325$  kPa) es a  $99,97\pm 0,02$  °C ( $373,12\pm 0,02$  K), o bien  $372,75\pm 0,02$  K ( $99,60\pm 0,02$  °C) a 100 kPa, que en la práctica se aproxima a 100 °C (antiguamente era exactamente 100 °C porque se usaba como unidad de temperatura el grado centígrado, definido como la centésima parte del intervalo entre la temperatura de hielo y la de vapor, pero ya no lo es desde que en 1968 se adoptó el grado Celsius como unidad, definido en función del kelvin como  $T/^{\circ}\text{C}=T/\text{K}-273,15$ , siendo el kelvin la  $1/273,16$  parte de la temperatura absoluta del punto triple del agua (equilibrio hielo-agua-vapor).

Variando la presión, el agua puede hervir entre 0 °C y 347 °C (273 K y 674 K). Nótese que puede hacerse hervir agua simplemente tocándola con la mano. Para el agua pura a 15 °C es  $p_v=1,7$  kPa, i.e. una presión muy baja (<2% de la presión normal; si se tiene en una botella agua y su vapor en esas condiciones (15 °C y 1,7 kPa, lo cual puede conseguirse en casa manteniendo hirviendo agua a presión ambiente en una botella abierta y luego cerrándola y dejándola atemperar), al tocarla con las manos se vería entrar en ebullición. Al ir aumentando la presión, va aumentando la temperatura (ecuación de Clapeyron); e.g. el agua pasa de hervir a 100 °C a 100 kPa a hacerlo a 120 °C y 200 kPa). Con ello, el vapor se hace cada vez



más denso e incompresible, y el líquido menos denso y más dilatado, aproximándose sus propiedades hasta coincidir éstas en un estado (punto crítico) que para el H<sub>2</sub>O es de  $p_{cr}=22$  MPa y  $T_{cr}=647$  K, desapareciendo la interfase líquido-vapor y quedando un fluido homogéneo de densidad  $\rho=554$  kg/m<sup>3</sup> en esas condiciones. El H<sub>2</sub>O es la sustancia con mayor presión crítica,  $p_{cr}=22$  MPa cuando lo normal es  $p_{cr}\sim 5$  MPa, e.g. el etanol  $p_{cr}=6,4$  MPa.

Añadiendo otras sustancias al agua también se modifican sus puntos de cambio de fase; los solutos producen un aumento ebulloscópico y un descenso crioscópico. Por otra parte, si se admiten equilibrios metastables que, aunque precarios (difíciles de obtener y fáciles de perder), se dan en la Naturaleza y en el laboratorio, incluso a presión ambiente se puede tener agua subenfriada y agua sobrecalentada a  $-38$  °C  $< T_f < 0$  °C y  $T_e > 100$  °C.

El primer modelo de la transición líquido-vapor se debe a van der Waals-1881 que postuló unas fuerzas intermoleculares tal que  $(p+a/v^2)(v-b)=RT$  considerando el estado líquido como un gas condensado (su Tesis Doctoral fue "On the Continuity of the Liquid and Gaseous State", 1873). El modelo termodinámico más sencillo del estado líquido es el de considerarlo incompresible. Puede mejorarse el modelo anterior añadiendo un coeficiente de dilatación, pero aún así es difícil comprender cómo puede hacerse gas al aumentar la temperatura. El modelo termodinámico más sencillo del estado gaseoso es el de gas ideal o de Clapeyron-1834,  $pV=mRT$ , cuya interpretación microscópica fue desarrollada por Clausius, Maxwell y Boltzmann hacia 1870 (Teoría cinética de gases), pero los gases ideales no pueden condensar. Con el modelo de van der Waals se pueden estudiar también los estados metastables de líquido sobrecalentado y vapor subenfriado.

### **¿Por qué dura tan poco la cocción en una olla a presión?, ¿está más caliente que un horno?**

La cocción es la aplicación de calor para conseguir una cierta transformación físico-química, y en el caso de los alimentos es un problema bioquímico complejo donde entran en juego la temperatura y la composición del ambiente (tipo de aire, tipo de agua, tipo de aceite). Según la ley de Arrhenius la velocidad de reacción crece exponencialmente con la temperatura (como la presión de vapor), así que no es de extrañar que con un ligero aumento de temperatura, e.g. del 5% al pasar de los 373 K (100 °C) de una ebullición a 100 kPa a los 393 K (120 °C) a 200 kPa, se consiga multiplicar por 2 la presión y por 3 o 4 la velocidad de reacción (reduciéndose el tiempo de cocción de unas patatas de unos 10 minutos a unos 3 minutos). En los hornos domésticos convencionales (no en los de microondas o de inducción) la temperatura es mucho mayor (unos 250 °C), pero en las paredes y el aire, no en el interior del alimento que nunca supera los 100 °C si no se deshidrata.

Por cierto, hablando de cocina, resulta curioso preguntarse por qué al desbordar agua hirviendo sobre una llama (mejor si es de gas, para no confundir colores), aparece un resplandor amarillo. Esto es debido a la radiación emitida tras la ionización térmica a alta temperatura del sodio proveniente de la sal (NaCl) añadida al agua para cocinar:  $Na^+ + e^- = Na + h\nu$ . En realidad se trata de dos bandas muy finas (0,5890  $\mu$ m y 0,5966  $\mu$ m) bien estudiadas por ser visibles, debido al bajo potencial de ionización del sodio: 5 eV ( $Na^+ + e^- = Na + 496$  kJ/mol).

### **¿Por qué se tarda tanto en secarse las manos con aire?**

La presión de vapor del agua a 15 °C es bastante baja, 1,7 kPa, y esa es aproximadamente la fuerza de escape de las moléculas de la fase líquida a la fase gaseosa aun en presencia de otras sustancias, como el aire ambiente, por lo que la evaporación es relativamente lenta. Puede estimarse la velocidad de evaporación suponiendo que el consumo de líquido por unidad de área  $dz_L/dt$  será proporcional al cociente de densidades del agua en condiciones de vapor y de líquido,  $\rho_v/\rho_L$ , a la difusividad del vapor en el aire,  $D_i$ , que es prácticamente la misma para cualquier pareja de gases y de valor  $D_i=10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s (prácticamente igual a la difusividad térmica o a la viscosidad cinemática, según la teoría cinética de gases), y al gradiente de humedad relativa  $(1-\phi)/e$ , siendo  $e$  el espesor típico en que se produce la variación de humedad relativa, i.e.  $dz_L/dt=(\rho_v/\rho_L)D_i(1-\phi)/e$ , resultando para una humedad típica del aire,  $\phi$ , del 60% y un espesor típico de aire en calma de un par de milímetros una pérdida de nivel de agua de  $dz_L/dt=(0,01/1000)10^{-5}(1-0,6)/0,002=2\cdot 10^{-8}$  m/s, i.e. menos de 0,1 mm cada hora para aire en calma y sin sol, así que lo que se hace es soplar aire (para disminuir el espesor de mezcla), pero eso da lugar a un enfriamiento evaporativo, por lo que conviene calentar el chorro de aire, y aún así conviene extender la capa de agua para que sea más fina (frotándose las manos).

### **¿Por qué el agua del tiempo parece estar más fría que el ambiente?**

El agua del tiempo en un recipiente cerrado, al cabo de un rato, estará a la misma temperatura que los demás cuerpos que están en equilibrio con el ambiente. Si el recipiente está abierto al aire no saturado, no se alcanzará el equilibrio y el agua acabará evaporándose, pero tarda mucho y puede considerarse en quasi-equilibrio despreciando el pequeño efecto del enfriamiento evaporativo (en recipientes especiales como el botijo, el enfriamiento puede ser de unos 10 °C). Pero la sensación fisiológica de frialdad (al contacto con nuestra piel) no es sólo función de la temperatura de lo que se toca sino de su coeficiente de conductividad térmica,  $k$ . Exceptuando el mercurio, el agua es el líquido con mayor conductividad térmica,  $k=0,6$  W/(m·K), cuando lo normal es  $k\sim 0,2$  W/(m·K), e.g. para el etanol  $k=0,18$  W/(m·K), y por eso nos parece tan fría el agua. De hecho, un bañista, una vez aclimatado a una cierta temperatura del agua, detecta con facilidad variaciones de algunas décimas de grado (debidas a corrientes o a estratificación). Por otra parte, vivimos en un ambiente que no está en equilibrio térmico y eso hace que la temperatura ambiente del aire varíe mucho del día a la noche y de verano a invierno, mientras que la del agua ambiente (e.g. la de una piscina o la del depósito que alimenta el grifo de casa) varía mucho menos por su gran inercia térmica, aunque si la masa es pequeña (e.g. un barreño de agua, o el agua de la tubería próxima al grifo) sí varía más.

### **¿Qué es el cambio climático y por qué preocupa?**

El cambio climático es la modificación de muy largo periodo del clima. El clima es el ciclo termo-higrométrico anual medio de una región. Suele hacerse la media en 30 años, y caracterizarse por la evolución mensual de la temperatura media y la precipitación acumulada. El tiempo (atmosférico) es el estado termo-higrométrico actual (de una hora a algunos días). El estado termo-higrométrico en un lugar depende de su latitud, altitud, orografía, cercanía al mar, vegetación, actividades humanas, etc., y presenta algunos ciclos (en primera aproximación): el ciclo diario de calentamiento solar y enfriamiento nocturno, el ciclo anual de estaciones cálidas o lluviosas, el ciclo de El Niño (algo menor de una década) de variación de la circulación en el Pacífico Sur, el ciclo de las pequeñas edades del hielo o mini-

glaciaciones (cada 1500 o 1700 años, la última hacia 1425), el ciclo de las grandes glaciaciones cada 100 000 años (con periodos interglaciales de unos 10 000 años), etc.

Ni el tiempo ni el clima permanecen invariables en un determinado lugar, y además nuestra capacidad de predicción es muy limitada (a corto plazo por falta de datos y a medio plazo por el comportamiento caótico determinista). Los cambios termo-higrométrico dan lugar a inundaciones, sequías, desertización, vientos huracanados y otros desastres naturales. Lo que preocupa del cambio climático es aprender a predecirlo, aprender a controlarlo (no inducir perturbaciones antropogénicas indeseables sino deseables), y aprender a protegernos para minimizar los posibles daños. En particular, y debido al desconocimiento actual, lo que más preocupa es que se han detectado ya cambios climáticos de origen humano, como el calentamiento global de unos 0,5 °C en el último siglo (que es muy significativo, como se indica a continuación), y conviene tomar medidas por si fuese dañino, dada la magnitud del posible efecto.

Tabla 7. Magnitud de los cambios climáticos terrestres

Cambios	1900-2000	Predicción 2000-2100	Última glaciación (9000 a.C.)
Media global $\Delta T$ [K]	$0,6 \pm 0,4$	$3,5 \pm 2,5$	$8 \pm 1$
Nivel del mar $\Delta z$ [m]	$0,1 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,4$	$100 \pm 50$

### ¿Es importante la termodinámica del agua en el cambio climático?

Es dominante, por varias razones de peso:

- interacción materia-radiación: albedo, efecto invernadero (el primero en mencionarlo fue Fourier en 1822).
- interacción atmósfera-océano: ciclo hidrológico, circulación general atmosférica, corrientes oceánicas, efecto aislante de la banquisa (minimiza la convección).
- transporte energético Ecuador-polos (50% agua + 50% aire). La banquisa es también un enorme almacén térmico polar.
- control del nivel del mar por los glaciares de la Antártida y Groenlandia.
- interacción con la flora y la fauna: sequía, desertización, inundaciones.

El aspecto más influyente de la Termodinámica del agua en el cambio climático es el albedo de las nubes. En efecto, puesto que prácticamente toda la energía que recibe la Tierra viene como radiación solar, lo más efectivo para el control térmico es el escudo radiativo que representa la reflexión solar en el agua condensada en la atmósfera, i.e. el albedo de las nubes, que cubren en media el 50% de la superficie del globo. El albedo medio del planeta es  $\rho_{\text{Tierra}}=0,33$  (el de la Luna sólo  $\rho_{\text{Luna}}=0,1$ ), mientras que el de las nubes es mayor (varía  $\rho_{\text{nubes}}=0,5..0,9$ ) y el del océano menor ( $\rho_{\text{océanos}}=0,1..0,2$  aunque de refilón llega a 1). En menor proporción influye el albedo de las masas glaciares ( $\rho_{\text{glaciares}}=0,2..0,3$ ), nevadas ( $\rho_{\text{nieve fresca}}=0,5..1$ ), y continentales ( $\rho_{\text{terreno}}=0,3..0,5$ ). Como se vio al hablar de las atmósferas planetarias, la distancia al sol, el albedo y la emisividad son los tres factores que definen la temperatura media del planeta.

¿Cuánto subiría el nivel del mar si se deshelaran los casquetes polares? Nada si se deshelase sólo el hielo de la banquisa (porque al flotar ya desplaza el mismo volumen de agua que tendría al fundir), pero casi

100 m si se deshelase el hielo continental (el 90% de todo el hielo del globo está sobre la Antártida y el 9% en Groenlandia, siendo el resto menor del 1%).

Es decir, después de los efectos astronómicos, el agua es el principal controlador del clima en la Tierra. El agua líquida se comporta casi como un cuerpo negro frente a las radiaciones (basta 1 mm de agua para absorber el 80% de la radiación solar incidente, y su emisividad es también próxima al 100%); el mayor efecto climático del agua líquida es su inercia térmica al ser su capacidad térmica específica 4 veces mayor que la del terreno. Pero lo que resulta determinante para el clima es el efecto del ciclo del agua, i.e. el efecto de la evaporación del mar, la condensación en las nubes y la precipitación. En primer lugar, al evaporarse el agua líquida almacena en el cambio de fase una energía equivalente a calentar el líquido 500 °C, contribuyendo así enormemente a la inercia o amortiguamiento térmico. En segundo lugar, al condensar en las nubes, aparte de liberar toda esa energía térmica, se genera ese aerosol de partículas micrométricas capaz de ocultar el sol, que da lugar al escudo radiativo antedicho (el albedo de las nubes). Por último, la misma presencia de las nubes y del H<sub>2</sub>O disuelto en el aire sirve de trampa para la reflexión de la radiación emitida desde la superficie de la Tierra (el efecto invernadero).

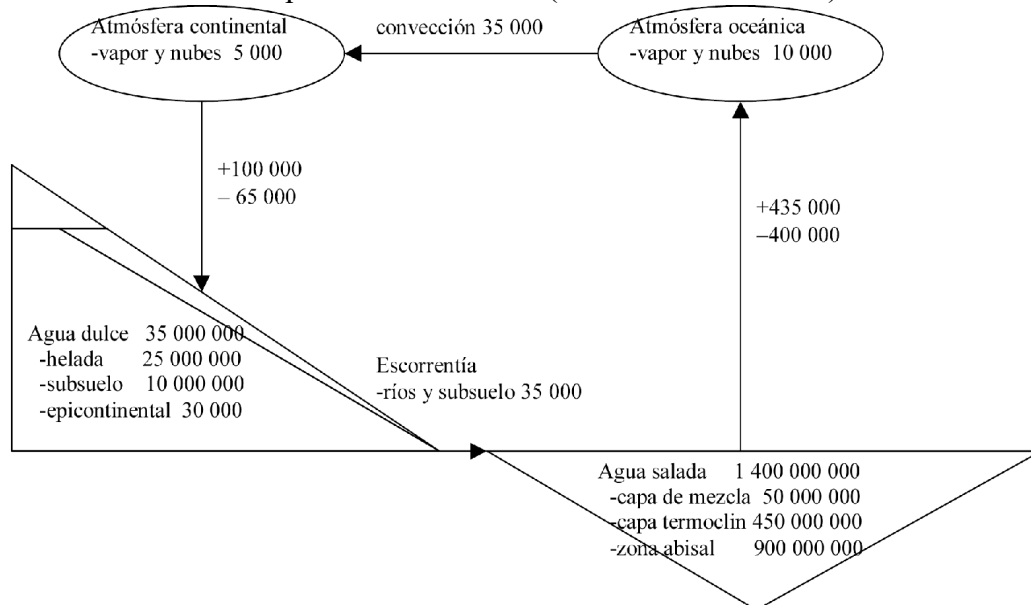


Fig. 15. El ciclo hidrológico como regulador termo-higrométrico terrestre. Valores en km<sup>3</sup> para los almacenes y en km<sup>3</sup>/año para los flujos (nótese que las flechas indican la dirección del flujo neto, i.e. el positivo menos el negativo, que va en dirección contraria).

### ¿Qué es el efecto invernadero?

Es el sobrecalentamiento debido a la presencia del filtro atmosférico que deja pasar mucha radiación solar entrante (centrada alrededor de 0,55 μm de longitud de onda) y sin embargo retiene mucha radiación infrarroja saliente (centrada alrededor de 10 μm). Es parecido al efecto del cristal de una ventana de una casa o un invernadero, que deja entrar la energía de la luz y no deja salir el 'calor', aunque el vidrio, además de retener las radiaciones infrarrojas también impide el paso de aire a su través, mientras que la atmósfera no es rígida.

Si no hubiese atmósfera, el suelo (mar y tierra) absorbería un 75% de la radiación solar incidente media planetaria (más el agua y la vegetación que las tierras desnudas), alcanzando un estado estacionario en el que se igualan la energía solar con la emisión infrarroja, con una temperatura media de la superficie de

258 K, 30 °C por debajo de los 288 K que corresponden a la media de los valores reales medidos de dicha temperatura, luego podemos cuantificar el efecto invernadero terrestre como un sobrecalentamiento de 30 °C debido al filtro selectivo atmosférico (en Venus serían 520 °C y en Marte 10 °C). Todos los componentes de la atmósfera contribuyen algo al efecto invernadero, pero los de la Tabla 8 son preponderantes. Nótese que el vapor de agua atmosférico contribuye casi en un 70% al efecto invernadero.

Tabla 8. Contribución al efecto invernadero terrestre.

	Total <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	NO <sub>x</sub>	CH <sub>4</sub>	CFCs
Temperatura	30 K	20 K	7 K	1 K	1 K	1 K	<< 1 K
Concentración (vol.)		4 000 ppm	360 ppm <sup>b</sup>	<12 ppm	0,3 ppm	2 ppm	0,001 ppm
Absorción <sup>c</sup> relativa al CO <sub>2</sub>		0 <sup>d</sup>	1	2000	300	20	10000

<sup>a</sup>El  $\Delta T_{\text{total, invernadero}}$  puede variar entre 30 K y 35 K según se defina (véase pregunta anterior).

<sup>b</sup>En los últimos 200 años ha pasado de 280 ppm a  $360 \pm 10$  ppm (partes por millón).

<sup>c</sup>Absorción relativa de radiación infrarroja respecto a igual cantidad de sustancia de CO<sub>2</sub>.

<sup>d</sup>La absorción relativa del H<sub>2</sub>O respecto a la del CO<sub>2</sub> es despreciable aquí, porque en realidad la única absorción infrarroja de interés para el incremento de efecto invernadero es la de la banda transparente entre 8  $\mu\text{m}$  y 15  $\mu\text{m}$  del espectro (y en menor medida la de 3  $\mu\text{m}$  a 4  $\mu\text{m}$ ), que es donde únicamente se nota el efecto de los demás componentes, pues fuera de esa banda el H<sub>2</sub>O absorbe prácticamente toda la radiación infrarroja.

### ¿Qué es la desertización?

Es la tendencia secular regresiva de la relación precipitación/evapotranspiración; es decir, es el cambio climático (local, regional o global) debido a una progresiva descompensación entre el aporte y el consumo de agua en una región, que normalmente suele entenderse que es de suelo cultivable que pasa a ser árido, aunque también ocurre sobre superficies de agua, como la reducción en un 50% de su superficie del mar de Aral en las últimas décadas, o incluso la desaparición total de lagos y mares. El Mediterráneo se ha secado varias veces en épocas geológicas, la última hace unos 6 000 000 años; estuvo seco unos 500 000 años, y se volvió a llenar en unos 100 años (queda la huella del retroceso de las gargantas en los ríos y en el estrecho de Gibraltar, y por eso no se puede hacer el puente con la tecnología actual en la parte más estrecha, de 14 km de separación, que ha quedado hasta a 1400 m de profundidad en uno de sus dos cañones, sino hacia el Atlántico donde la profundidad es menor de 300 m, aunque la separación entre costas sea más del doble).

### ¿Resumen?

El resumen más sabio de las consideraciones precedentes podría ser que, cuanto más se aprende de cualquier cosa, más se siente la necesidad de aprender más, para así poder obrar con mayor capacidad y mejor conocimiento en la mejora de lo conocido y la previsión de lo desconocido.

### REFERENCIAS

- 1) Ball, P, "H<sub>2</sub>O: a biography of water", Weidenfeld & Nicolson, 1999.
- 2) Barry, R.G., Chorley, R.J., "Atmosphere, weather and climate", Routledge, 1998
- 3) Curry, J.A., "Thermodynamics of atmospheres and oceans", Academic Press, 1999.
- 4) Martínez, I., "Termodinámica básica y aplicada", Ed. Dossat, 1992.

- 5) Martínez, I., "El frío y el Titanic", Rev. Ingeniería Naval 756, pp. 81-86, Enero 1999. (<http://imartinez.etsiae.upm.es/~isidoro/ot1/Titanic/Cold%20Titanic.htm>).
- 6) Novo, M. (Ed.), "Los desafíos ambientales: reflexiones y propuestas para un futuro sostenible", Editorial Universitas S.A., 1999.
- 7) <http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/102/htm/elagua.htm>.

[Back to index](#)