



# CAPÍTULO 1. CONCEPTOS BÁSICOS

Sistema, frontera y entorno .....	2
Tipos de sistemas .....	4
Magnitudes termodinámicas. Estados y procesos .....	4
Estimación de incertidumbres .....	7
Volumen, masa, peso y cantidad de sustancia .....	10
Presión.....	11
Temperatura. La escala Celsius .....	13
Equilibrio térmico .....	15
Estados de equilibrio metastables .....	17
Estado de referencia. Estado estándar. Estado normal.....	17
Propiedades del aire. Modelo de gas perfecto.....	18
Propiedades del agua. Modelo de líquido perfecto .....	21
Energía térmica. Modelo de sustancia perfecta .....	22
Leyes de la termodinámica .....	24
Resumen.....	25
Cuestiones .....	25
Problemas.....	26
Experimentos .....	28

Este temario se ha preparado pensando en estudiantes universitarios que ya han cursado asignaturas de física, química y cálculo (en sus niveles más elementales), y que, por tanto, ya conocen el método científico (observar, predecir y comprobar), el [sistema internacional de magnitudes y unidades](#) (SI, ISQ), la ecuación de estado de los gases ideales ( $pV=nRT$ ), y el cálculo diferencial e integral en varias variables, incluyendo el reconocimiento de las letras griegas y otros símbolos matemáticos usuales.

Se ha elegido un enfoque práctico (lo útil atrae recursos), enseñando a resolver problemas desde el principio y fomentando la apreciación de la utilidad del aprendizaje; i.e. primando el cálculo predictivo antes que la fenomenología y el formalismo algebraico termodinámicos. De todas formas, conviene que el profesor haga ver al alumno que la termodinámica no es esencial para resolver problemas, aunque es de gran ayuda (e.g. el problema de la preparación del agua del baño de un bebé, [Ejercicio 1.10](#), puede y suele resolverse sin ayuda de las ecuaciones de la termodinámica, por tanteos experimentales hasta cogerle el punto; la experiencia ahorra muchos cálculos; pregúntese a alguien cómo lo hace, o cómo lo haría).

La termodinámica es una ciencia básica para el estudio de todo proceso físico, químico o biológico, siendo además esencial en las aplicaciones ingenieriles de trasiego energético: calor, frío, movimiento, tratamiento de materiales (inertes y vivos), etc.

Si hubiera que elegir un solo caso de estudio, tal vez el frigorífico doméstico fuese el mejor paradigma; el propósito de esta máquina no es trivial (apenas llevamos 150 años generando frío artificial, frente a más de 300 000 años generando calor), dentro de estos aparatos se encuentran a la vez las tres fases del agua (hielo en cubitos y en contacto con el vaporizador del fluido de trabajo, agua líquida de las bebidas y

alimentos, y vapor de agua disuelto en el aire encerrado), y sirva para ilustrar la mayoría de los aspectos térmicos básicos: sistema y ambiente, aislamiento y adiabaticidad, sistemas cerrados o abiertos, fuentes térmicas, compresiones y expansiones, transmisión de calor, efectos térmicos sobre los alimentos... Y lo tenemos muy a mano.

La producción de frío es algo complicado y novedoso. La aplicación térmicas más antiguas pudiera ser la calefacción de habitáculos (cuevas y casas) cuando la temperatura ambiente no es adecuada para el ocio o el negocio, aunque otras aplicaciones del fuego, como la iluminación y la cocción de alimentos debieron desarrollarse también en épocas remotas.

La termodinámica nació en el siglo XIX para predecir la potencia motriz del fuego, que ha permitido la sustitución de la esclavitud de personas y animales por máquinas en la Revolución Industrial, para el transporte de personas y mercancías (los viajes han pasado de varios días a algunas horas), para la fabricación de bienes de uso y consumo en la producción de alimentos (maquinaria agrícola, irrigación, fertilizantes, molienda...), y para otros muchos servicios de mejora de la calidad de vida (iluminación artificial, calefacción, refrigeración, telecomunicaciones, informática...); casi el 90% de toda la energía consumida a nivel mundial sigue basándose en la combustión, siendo el resto nuclear (también térmica) y tan solo un 3% hidroeléctrica (las demás no-térmicas cuentan menos). Se podría discutir si este desarrollo tecnológico es bueno o malo (e.g. contaminación, accidentes, despilfarro, materialismo...), pero es difícil pensar en un futuro sin electricidad y sin combustibles. Más que por el desarrollo científico y tecnológico, los problemas ambientales vienen por el mal uso de dichos conocimientos y herramientas (para lo que conviene que los que saben enseñen, y los que no saben aprendan).

En una lista de los mayores logros de la ciencia (Science 251, pp. 266-267, 1991) los cuatro principales eran: 1) El comportamiento del universo es predecible, 2) Un solo conjunto de leyes describe todo tipo de movimiento, 3) La energía más la masa se conserva en todo sistema aislado (1ª ley de la termodinámica), y 4) La energía de todo sistema aislado siempre evoluciona hacia formas menos útiles (2ª ley de la termodinámica).

En este capítulo se introduce el lenguaje propio de la termodinámica: los conceptos básicos de sistema, frontera y entorno, los tipos de variables termodinámicas, el estado termodinámico de referencia, los modelos termodinámicos de gas perfecto y de líquido perfecto, y el concepto de estado de equilibrio termodinámico. La ciencia se basa en conceptos bien definidos y sus relaciones, y la falta de rigor en el uso de las palabras, induce a la confusión de ideas y puede desembocar en graves errores de decisión.

## **Sistema, frontera y entorno**

La termodinámica se basa en un análisis global de un **sistema** (el objeto de estudio elegido por el observador), que se considera separado de su **entorno** por una **frontera** real o imaginaria que lo delimita. El conjunto de todos los sistemas que participan en una evolución (sistema más entorno) se llama **universo** termodinámico (aunque casi siempre se dice solo 'universo', que no se refiere al Universo sino al sistema global que comprende nuestro sistema y su entorno). Muchos de los procesos termodinámicos ocurren en el interior de equipos, como la combustión dentro de los cilindros del motor principal de un

coche, la transmisión de calor en un radiador de calefacción por agua caliente, la compresión del vapor de trabajo en el compresor de un frigorífico, etc., lo que induce a tomar como frontera del sistema la carcasa del aparato, pero otras veces la elección de frontera no es tan evidente, como cuando se quiere estudiar algún proceso atmosférico (desde la evaporación en un charco al efecto Föhn). En termodinámica, el entorno (o ambiente, o exterior) suele ser el aire de la atmósfera, pero a veces será también el agua, el suelo... o el ambiente interestelar.

En cualquier caso, puede considerarse que un sistema sólo interacciona con el exterior a través de la frontera, pues de las cuatro fuerzas fundamentales de la física (gravitatoria, electromagnética, fuerte y débil), en los sistemas usuales, con dimensiones en el rango de  $10^{-9}$  m a  $10^3$  m, sólo es necesario tener en cuenta la electromagnética, y la gravitatoria con el cuerpo celeste más próximo, pues la gravitatoria entre sistemas de tamaño 'humano' es despreciable (aunque medible, como en la balanza de Cavendish), y las fuerzas fuerte y débil sólo actúan por debajo de  $10^{-15}$  m. Aún más; excepto para sistemas con carga eléctrica neta o gran dipolo magnético, en los que las fuerzas de interacción pueden extenderse varios centímetros (e.g. entre imanes), basta considerar las interacciones electromagnéticas de corto alcance, típicamente de tamaño monoatómico ( $10^{-10}$  m), por lo que la frontera termodinámica se supone que es una superficie geométrica sin espesor (aunque, en algunos casos haya que adjudicarle propiedades físicas propias, como la tensión superficial).

El análisis termodinámico clásico es de tipo 'caja negra', i.e. estudia las interacciones energéticas a través de la frontera entre el sistema y el entorno sin entrar en el detalle de la mecánica de los fluidos en su interior o en el entorno. Además, en la termodinámica clásica se adopta siempre un sistema de referencia espacio-temporal galileano, i.e. un sistema inercial en el que la única fuerza volumétrica es la del campo gravitatorio terrestre que energéticamente se evalúa como energía almacenada en el sistema, y no como trabajo de fuerzas exteriores. Eso hace que el análisis termodinámico sea bastante sencillo, pero que sólo sirva para estudiar estados de equilibrio, o que necesite información adicional (e.g. sobre la importancia de los efectos viscosos en el movimiento del fluido en el interior del equipo).

Respecto a la estructura interna de los sistemas termodinámicos, siempre se tratarán como sistemas continuos y no como sistemas de partículas. Seguiremos usando los modelos elementales de sólido, líquido y gas, que en termodinámica tienen la importancia en orden inverso (i.e., más los gases y menos los sólidos), y denominando 'fluido' indistintamente a líquidos y gases, estudiándose la continuidad en sus comportamientos más adelante; pero sin entrar en detalles reológicos más avanzados; de hecho, asimilaremos todos los gases al aire y todos los líquidos al agua, ajustando sólo unos pocos parámetros (densidad, capacidad térmica...), y nos limitaremos a sistemas homogéneos (nada de dispersiones coloidales, ni suspensiones, ni geles...).

Hay que hacer notar que, aunque no se hace gran uso en este texto de descripciones termodinámicas microscópicas, es importante que se tenga una idea clara de lo que hay y lo que ocurre dentro de esa 'caja negra' del sistema termodinámico, pues no es que desconozcamos el detalle, si no que no queremos entrar en él (por eficiencia, no por ignorancia).

## Tipos de sistemas

Atendiendo a las características de la frontera (que la elige el observador), los sistemas se clasifican en:

- **Sistema aislado.** Es el sistema limitado por una frontera que no permite ningún tipo de interacción con el entorno. La frontera en este caso ha de ser impermeable (no permite el paso de materia), rígida (no permite transmitir trabajo) y adiabática (no permite transmitir calor). El contenido de un frasco Dewar (un termo) puede ser la mejor aproximación a un sistema aislado.
- **Sistema cerrado** (o de masa de control, MC). Es el sistema limitado por una frontera impermeable a la materia (i.e. estanco, hermético), pero que permite intercambiar energía entre el sistema y el entorno, bien sea por movimiento de la frontera (trabajo) o por flujo térmico a su través (calor). El ejemplo típico de sistema cerrado en termodinámica es el gas contenido en un sistema cilindro-embolo.
- **Sistema abierto** (o de volumen de control, VC). Es el sistema limitado por una frontera permeable a la materia (normalmente permeable por algunas partes, que llamaremos aberturas, e impermeable por el resto, que llamaremos carcasa). Aunque puede haber sistemas abiertos con carcasa rígida y adiabática (y por tanto sin interacción energética a través de las paredes), los flujos de materia ya trasvasan energía entre el sistema y el entorno. Un ejemplo de sistema abierto es una simple tubería o un calentador a gas.

## Magnitudes termodinámicas. Estados y procesos

Magnitud física es toda característica medible de un sistema; estado, es la condición que adopta un sistema en un instante dado (que puede ser de equilibrio o no); proceso es una sucesión temporal de estados.

En termodinámica se usan cinco de las siete magnitudes básicas del sistema (SI) internacional de unidades, SI (longitud, tiempo, masa, temperatura y cantidad de sustancia), pero es que la cantidad de magnitudes derivadas es desbordante (baste mencionar que, para la energía, además de los conceptos mecánicos de trabajo, energía cinética y energía potencial, se han de añadir los de calor, energía interna, entalpía, potencial de Helmholtz, y potencial de Gibbs; o que, para especificar la composición de una mezcla se usan fracciones molares, fracciones másicas, densidades, concentraciones..., cada una con su simbología y sus ecuaciones de equivalencia).

Las magnitudes termodinámicas pueden clasificarse atendiendo a diferentes aspectos: por su variabilidad, por su temporalidad, por su proporcionalidad (como se verá en el apartado siguiente), etc.

Atendiendo a su variabilidad, las magnitudes termodinámicas pueden clasificarse en dos grupos:

- **Constantes universales.** La más importante en termodinámica es la constante universal de los gases, que es un valor experimental,  $R=8,31447\pm 0,00002 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ , que puede aproximarse por  $R=8,3 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ . Para la radiación térmica se hace uso de la constante de Stefan-Boltzmann  $\sigma=(5,6704\pm 0,00004)\cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K}^4)$ , que puede aproximarse por  $\sigma=5,67\cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K}^4)$ . Además de estas constantes universales generales, se hace mucho uso de otras constantes que en realidad no son más que valores de referencia definidos internacionalmente, como la constante gravitatoria terrestre  $g=9,80665 \text{ m/s}^2$  (a nivel del mar puede variar en el rango (9,78..9,83)  $\text{m/s}^2$

según el sitio, y puede aproximarse por  $9,8 \text{ m/s}^2$ ), la temperatura del punto triple del agua  $T_{tr} \equiv 273,16 \text{ K}$  (por definición), el origen de la escala Celsius  $T_{tr} \equiv 273,15 \text{ K}$  (por definición), la temperatura de referencia terrestre  $T_0 = 288,15 \text{ K}$  ( $15 \text{ }^\circ\text{C}$  por convenio; experimentalmente se llega a valores medios de  $15,3 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ), la presión de referencia terrestre  $p_0 \equiv 100 \text{ kPa}$  (por convenio; experimentalmente se llega a valores medios de  $101,3 \pm 0,2 \text{ kPa}$ ; antes de 1988 se usaba como referencia  $p_0 \equiv 101,325 \text{ kPa}$ , que correspondía a la de una columna de  $760 \text{ mm}$  de mercurio a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  con  $g = 9,80665 \text{ m/s}^2$ ), y otras (por ejemplo, otros puntos triples y puntos críticos de sustancias puras).

- **Variables termodinámicas.** Salvo las constantes universales, todas las magnitudes termodinámicas son variables, pues todas pueden hacerse variar, aunque no todas independientemente. En la mayoría de los casos, además de la elección del tamaño del sistema, sólo poden controlarse independientemente: la temperatura (rodeando el sistema con un baño térmico), la presión (metiendo el sistema en un recinto presurizado, y la concentración (añadiendo más o menos cantidad de componentes); estas variables suelen considerarse como variables independientes, pero, ni la elección es única (e.g. se podría elegir la densidad), ni siempre son ellas independientes (e.g. en el equilibrio líquido-vapor de una sustancia pura, sólo se puede controlar una: o la presión o la temperatura). Una buena parte del estudio de la termodinámica trata de conocer las relaciones que existen entre las distintas variables termodinámicas (e.g. cómo varía la densidad del aire con la presión, la temperatura, y la composición).
- **Propiedades termodinámicas.** A las variables termodinámicas de un sistema que pueden servir para identificarlo (porque no varíen o varíen poco con las condiciones externas), se les llama propiedades termodinámicas, y se refiere normalmente a la sustancia que integra el sistema, pero puede hablarse también de propiedades de la frontera, propiedades del estado de equilibrio (ver *Magnitudes de estado*, más abajo), propiedades de la evolución (ver *Magnitudes de proceso*, más abajo), etc..
  - Propiedades termodinámicas de la materia (i.e. de una sustancia o material): la densidad en estado condensado (en estado gaseoso varía mucho con las condiciones aplicadas), los coeficientes de variación de la densidad con la temperatura o la presión, la capacidad térmica, la conductividad térmica, las temperaturas de cambio de fase, etc.
  - Propiedades termodinámicas de la frontera: aislamiento (total), adiabaticidad (aislamiento térmico), rigidez (aislamiento mecánico, que no basta con mantener el volumen constante), e impermeabilidad (sinónimo de estanqueidad y hermeticidad).

Atendiendo a su temporalidad, las magnitudes termodinámicas pueden clasificarse en dos grupos:

- **Magnitudes de estado.** Son las variables cuyo valor no depende de la historia del sistema, i.e. son variables de punto y no de proceso, como el volumen o la presión (aunque algunas variables de estado como la energía sólo queden definidas en función de otro estado de referencia; pero no dependen del camino que se siga). Aunque no es necesario que el estado sea de equilibrio (e.g. la masa y la energía pueden estar 'mal repartidas' dentro del sistema), lo normal en termodinámica es que sólo se analicen sistemas en **estado de equilibrio** global (e.g. una masa de agua a una cierta temperatura, o dos masas de agua a distinta temperatura), postergando el

estudio de sistemas con temperatura variable para la transmisión de calor (donde se consideran estados de equilibrio local).

- **Magnitudes de proceso.** Son las variables cuyo valor depende de la transformación (proceso) que se haya seguido. Las variables de proceso típicas en termodinámica son el trabajo y el calor, aunque luego se verán otras, como la energía mecánica degradada por fricción, o la irreversibilidad. En ingeniería, los procesos de mayor interés suelen ser los **procesos estacionarios** en sistemas abiertos (e.g. movimiento estacionario en conductos). En termodinámica son de gran interés los **procesos cíclicos**, i.e. en los que el sistema pasa periódicamente por los mismos estados (hay que tener cuidado porque muchas veces las máquinas evoluciona cíclicamente pero el fluido de trabajo no se recicla, como en los motores de combustión interna).

En termodinámica se consideran muchos otros tipos de procesos, que se analizarán posteriormente: proceso isotérmicos, isobáricos, isocoros, adiabáticos, isoentrópicos, isoentálpicos, cuasiestáticos, de equilibrio, de relajación, de cambio de fase, de mezcla, de combustión,...

Ejercicio 1.1. Considérese un avión en vuelo de crucero. Se pide:

- a) ¿Es un sistema aislado, cerrado o abierto?
- b) ¿Está en estado estacionario?

Solución. Si imaginamos una superficie cerrada ceñida al exterior de la aeronave, es fácil ver que se trata de un sistema abierto, ya que los productos de la combustión del propulsante salen por el escape de los motores, tanto si la propulsión es por chorro como si es por hélice. Sin embargo, conviene mantener abierta la mente para contemplar la posibilidad de que fuera un sistema cerrado si la hélice fuera movida por energía solar, nuclear, a pilas o a cuerda elástica.

Si elimina gases de escape, su masa irá disminuyendo con el tiempo, pero como la variación será lenta, puede considerarse en régimen cuasi-estacionario.

Atendiendo a la dependencia con el tamaño (o la masa, o la cantidad de sustancia), las magnitudes termodinámicas pueden clasificarse en dos grupos:

- **Magnitudes extensivas (o aditivas).** Son las variables cuyo valor para un sistema compuesto de subsistemas iguales sería la suma de los valores para cada uno de ellos, como la masa ( $m=\sum m_i$ ) y la energía ( $E=\sum E_i$ ). Usaremos letras mayúsculas para los símbolos de este tipo de magnitudes (excepto para la masa, que se usará  $m$ ).
- **Magnitudes intensivas.** Son las variables cuyo valor para un sistema compuesto de subsistemas iguales es el mismo para todos ellos, como la temperatura y la presión. Usaremos letras minúsculas para los símbolos de este tipo de magnitudes (excepto para la temperatura, que se usará  $T$ ).

Nótese que cualquier cociente entre magnitudes extensivas dará lugar a una magnitud intensiva. Las variables por unidad de masa se llaman variables **específicas**. Otras magnitudes extensivas se definen

Conceptos básicos

como límite de cociente incremental entre magnitudes extensivas, pero ese límite ha de entenderse 'físicamente', y no matemáticamente; por ejemplo, para la densidad en un punto de un medio material,  $\rho = dm/dV$ , no se puede hacer tender a cero indefinidamente  $dV$  porque se llegaría a un nivel de detalle en el que no sería homogénea ni la mezcla líquida ni la gaseosa, o podría no haber ninguna molécula en el volumen diferencial elegido.

En España, el correcto uso de las magnitudes y unidades en la ciencia y la técnica está recogido en las Normas UNE 82100 (Asociación Española de Normalización y Certificación: <http://www.aenor.es/>). Es importante hojear el libro "Unidades de medida", AENOR, 2002, o consultar información al respecto en Internet (e.g. <http://physics.nist.gov/cuu/index.html>, <http://en.wikipedia.org/wiki/ISO>; el National Institute of Standards and Technology, <http://www.nist.gov/> es una valiosísima referencia).

### Estimación de incertidumbres

Hablando de magnitudes, conviene recordar que para cuantificar una magnitud física se necesitan tres variables, que son (en orden de importancia): la unidad con la que se compara, el resultado numérico aproximado de la comparación (ninguna magnitud puede especificarse con absoluta exactitud), y la **incertidumbre** asociada al valor anterior, aunque en la práctica suele omitirse esta última información si se sobreentiende que la incertidumbre es del 50% (o un 100%, eso importa poco) en la cifra siguiente a la última cifra significativa; e.g., cuando se dice que la temperatura es de 288 K, suele sobreentenderse que es  $(288 \pm 0,5)$  K (o  $(288 \pm 1)$  K), y cuando se dice que es de 288,15 K se quiere decir que es de  $(288,15 \pm 0,005)$  K (o  $(288,15 \pm 0,01)$  K). Es por tanto una inconsistencia decir que una temperatura es de 288,1234 K si la incertidumbre es de  $\pm 0,1$  K como es habitual en la práctica.

En los cálculos intermedios, suelen omitirse las unidades de medida, y poner, por ejemplo  $mgh = 1 \cdot 9,8 \cdot 2 = 19,6$  J en lugar de  $mgh = (1 \text{ kg}) \cdot (9,8 \text{ m/s}^2) \cdot (2 \text{ m}) = 19,6$  J, y también suele trabajarse con la precisión propia de la máquina (entre 10 y 20 cifras significativas), no para aumentar la precisión, sino para no tener que llevar la cuenta de las incertidumbres asociadas; pero en los resultados hay que especificar claramente la unidad de medida y la incertidumbre del valor obtenido, normalmente embebido en el número de cifras significativas (que son las que conllevan información, i.e. aquéllas que ocupan una posición igual o de mayor rango a la que establece la incertidumbre (la incertidumbre se expresa siempre por exceso con una sola cifra significativa, o dos si ésta es un 1). Cuando se indica un valor con ceros a la izquierda del separador decimal, e.g. 300 K, hay ambigüedad en la incertidumbre, pues a veces se quiere decir 'unos 300 K', i.e.  $(300 \pm 50)$  K, otras veces quiere decirse  $(300 \pm 10)$  K, y, según la regla general sería  $(300 \pm 1)$  K o  $(300 \pm 0,5)$  K.

La certidumbre perfecta en las magnitudes físicas no existe (e.g. la relación entre la longitud de una circunferencia y su diámetro es sólo  $\pi$  en la abstracción matemática; en la realidad no existen circunferencias perfectas y se obtendría  $3,1 \pm 0,05$  si la precisión es del 3%, o  $3,15 \pm 0,01$  si la precisión es del 0,3%, etc.). Los datos de partida siempre tendrán cierta incertidumbre (estas dos últimas palabras pueden resultar cacofónicas, pero nunca contradictorias), los cálculos que con ellos se realicen incrementarán la incertidumbre (e.g. al redondear a un número finito de cifras), los modelos en que se basan los cálculos anteriores (e.g. el modelo de gas ideal) también aportarán incertidumbre (incluso al

aproximar una función por un desarrollo finito, i.e. por truncación de la serie). Otra cosa son los errores que puedan introducirse por descuido, equivocación, impericia o ignorancia del manipulador (humano), que, aunque también puedan matematizarse estadísticamente, no suelen considerarse en el análisis del mundo físico. Pese a la gran diferencia apuntada entre incertidumbre y error, a la estimación de incertidumbres se le suele llamar también ‘cálculo de errores’.

La incertidumbre de una medida directa viene limitada por la precisión del instrumento de medida, que, sobre todo en aparatos digitales, no debe confundirse con la resolución del indicador. La incertidumbre en medidas indirectas (i.e. las que se calculan a partir de otras medidas directas, mediante ecuaciones conocidas), viene limitada por las incertidumbres originales y por la bondad del modelo que da la ecuación usada. Dejando aparte esta última contribución, el desarrollo en serie de Taylor de la función,  $f(x_i)$ ,  $i=1..n$  (siendo  $f$  la medida indirecta y  $x_1, x_2..$  las medidas directas), en el entorno del punto  $(x_i)$  es  $f(x_i+dx_i)=f(x_i)+\sum(\partial f/\partial x_i)dx_i+\dots$ , nos enseña que una medida de la desviación de la función es:

Incertidumbre en una función de medidas:	$\delta f = \sqrt{\sum \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \delta x_i \right)^2} \Leftrightarrow \frac{\delta f}{f} = \sqrt{\sum \left( \frac{\partial \ln f}{\partial \ln x_i} \frac{\delta x_i}{x_i} \right)^2} \quad (1.1)$
--	---

que es la expresión que usaremos para cuantificar la incertidumbre, aunque a veces aproximemos esa cuantificación de tipo 'raíz cuadrática media' por la de la suma de valores absolutos, como se hace en el ejercicio siguiente. Recuérdese que la diferencial absoluta de una función de varias variables es  $df=\sum(\partial f/\partial x_i)dx_i$ , y la diferencial relativa o logarítmica  $df/f=\sum(\partial \ln f/\partial \ln x_i)dx_i/x_i$ .

Ejercicio 1.2. Determínese experimentalmente la densidad del agua y la de un sólido de forma regular (esfera, cilindro o prisma), con ayuda de una balanza y una probeta, indicando la incertidumbre de las medidas y del resultado.

Solución. Dependerá del experimento concreto; a modo de ejemplo, supondremos que con la probeta se han tomado 250 cm<sup>3</sup> de agua del grifo, estimándose la incertidumbre en  $\pm 2$  cm<sup>3</sup>, que es la graduación más pequeña. Aunque se puede apreciar con facilidad la mitad de una graduación, no estamos controlando la temperatura ambiente (ni siquiera hemos esperado a que se atempere el agua tras salir del grifo). Puesta sobre una balanza, ésta indicaba  $449 \pm 1$  g, aunque es fácil que la incertidumbre sea mayor porque los aparatos electrónicos tardan un tiempo en estabilizarse. La probeta vacía pesaba (mejor dicho, tenía una masa de)  $201 \pm 1$  g (mejor haberla pesado antes; si no, hay que secarla bien). La densidad del agua será  $\rho = m/V = (449 - 201)/250 = 992$  kg/m<sup>3</sup> a expensas de concretar la incertidumbre. Aplicando (1.1):

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow \ln \rho = \ln m - \ln V \longrightarrow$$

$$\frac{\delta \rho}{\rho} = \sqrt{\left( \frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln m} \frac{\delta m}{m} \right)^2 + \left( \frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln V} \frac{\delta V}{V} \right)^2} = \sqrt{\left( \frac{\delta m}{m} \right)^2 + \left( \frac{\delta V}{V} \right)^2} = \sqrt{\left( \frac{1}{449 - 201} \right)^2 + \left( \frac{2}{250} \right)^2} = 0,009$$



y por tanto  $\rho=992\pm 9 \text{ kg/m}^3$ . Si hubiésemos usado la suma de valores absolutos en lugar del valor cuadrático medio:

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = \left| \frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln m} \frac{\delta m}{m} \right| + \left| \frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln V} \frac{\delta V}{V} \right| = \left| \frac{\delta m}{m} \right| + \left| \frac{\delta V}{V} \right| = \frac{1}{449-201} + \frac{2}{250} = 0,012$$

y por tanto  $\rho=992\pm 12 \text{ kg/m}^3$ , que enseña en cualquier caso que la incertidumbre relativa es de una centésima. No es una medida de precisión de laboratorio, pero este ejercicio enseña que siempre hay que tener en cuenta las incertidumbres, y que hay que llevar cuidado con las unidades.

Para la medida de la densidad del sólido hay que llevar todavía más cuidado. La medida de su masa es trivial, pero la de su volumen puede dar lugar a sorpresas; si se hace midiendo las dimensiones con un calibre y cubicando, la incertidumbre suele ser muy grande; si se hace por inmersión surge el problema de que el sólido no entre en la probeta y haya que usar una mayor diámetro y menor resolución; si se hace por diferencia de pesada sumergida (e.g. colgándolo de un dinamómetro), hay que añadir la incertidumbre en la densidad del agua.

Una última nota. Aunque suele decirse que la densidad es '*tantos* kilos metro cúbico', la forma correcta es '*tantos* kilogramos por metro cúbico' (donde la preposición 'por' denota proporción, i.e. 'por cada', y no multiplicación).

Ejercicio 1.3. Para recordar el cálculo diferencial con funciones de varias variables, calcular la incertidumbre en el volumen de un cilindro, asociada a las medidas del diámetro y la altura.

Solución. En nuestro caso, la función que da el volumen de un cilindro a partir de las medidas del diámetro y la longitud es  $V=(\pi D^2/4)L$ , y por tanto, la relación entre la incertidumbre de las medidas directas,  $\delta D$  y  $\delta L$ , y la del volumen  $\delta V$  (medida indirecta), aplicando (1.1), es:

$$\delta V = \sqrt{\left( (\pi D L / 4) \delta D \right)^2 + \left( (\pi D^2 / 4) \delta L \right)^2}, \text{ o } \delta V / V = \sqrt{(2 \delta D / D)^2 + (\delta L / L)^2}$$

en términos absolutos (usando  $V=(\pi D^2/4)L$ ), o en términos relativos (usando  $\ln V=\ln D^2+\ln L+\text{cte.}$ ). Este último resultado es el más ilustrativo, enseñando que la incertidumbre en el diámetro influye el doble que la incertidumbre en la longitud.

Ejercicio 1.4. Determinése con qué precisión deben medirse la presión y la temperatura para que la densidad del aire ambiente, calculada con la ley de los gases ideales, tenga una incertidumbre menor del 1%.

Solución. De  $pV=mRT$  se obtiene  $\rho=p/(RT)$  y, a composición fija,  $\ln \rho = \ln p - \ln T$ , deduciéndose de (1.1) que  $\delta \rho / \rho = \sqrt{(\delta p / p)^2 + (\delta T / T)^2} = |\delta p / p| + |\delta T / T|$  y por tanto que, para tener una incertidumbre menor del 1% en  $\rho$ , hay que tener menos del 1% en  $p$  (i.e. una precisión mejor de 1 kPa en 100 kPa de presión ambiente, lo requiere ya un aparato de precisión), y a la vez menos del

1% en  $T$  (i.e. una precisión mejor de 3 K en 300 K de temperatura ambiente; esto sí es fácil de conseguir con cualquier tipo de termómetro).

La expresión diferencial de la ecuación de los gases ideales es muy útil en termodinámica, tanto en la forma absoluta,  $p dV + V dp = m R dT$  (en un proceso sin variación de masa ni de composición), como en la forma relativa,  $dp/p + dV/V = dT/T$ .

### Volumen, masa, peso y cantidad de sustancia

En termodinámica, el único parámetro geométrico que se considera es el volumen del sistema,  $V$ , pues el estudio termodinámico se centra en las sustancias fluidas y sobre todo en los gases, despreciando la influencia de los parámetros de forma, como el área (que aparecería si los efectos superficiales fuesen importantes), la esbeltez, y otras relaciones de aspecto. La unidad de volumen en el SI es el metro cúbico ( $m^3$ ); también se usan el litro ( $1 \text{ L} \equiv 1 \text{ dm}^3$ ) y el mililitro ( $1 \text{ mL} \equiv 1 \text{ cm}^3$ ).

La masa,  $m$ , de un sistema termodinámico, como en mecánica, es ese atributo que tiene la materia que da lugar a una inercia al movimiento ( $F=ma$ ) y a una atracción mutua gravitatoria ( $F=Gm_1m_2/r^2$ ), y que para sistemas no relativistas puede considerarse una magnitud conservativa (incluso en las reacciones nucleares la variación de masa suele ser despreciable en el balance másico, no así en el balance energético pues la conversión tiene lugar con un factor enorme de amplificación,  $\Delta E=c^2\Delta m$ , siendo  $c=3\cdot 10^8 \text{ m/s}$  la velocidad de la luz; basándose en esta equivalencia masa-energía, a veces se mide la masa de las partículas subatómicas en electronvoltios,  $1 \text{ eV}=1,8\cdot 10^{-36} \text{ kg}$ , e.g. la masa del electrón en reposo es  $9,1\cdot 10^{-31} \text{ kg}=0,51 \text{ MeV}$ ). La unidad de masa en el SI es el kilogramo (kg), y, si acaso se usan múltiplos o submúltiplos, se ha de usar el símbolo del gramo como raíz, e.g. 1 g (un gramo), 1 mg (1 miligramo).

Conservación de la masa en sistemas cerrado:	$\frac{dm}{dt} = 0$	(1.2)
--	---------------------	-------

El peso,  $F_p$ , es la fuerza con que la Tierra atrae a los cuerpos que hay en su superficie, y que, por definición es  $F_p \equiv mg$  siendo  $g \approx 9,806 \text{ 65 m/s}^2$  ( $g \approx 9.8 \text{ m/s}^2$ ) una constante internacionalmente adoptada como el valor medio de la aceleración de la gravedad terrestre a nivel del mar. Nótese que al estar sumergido el cuerpo en un fluido (aire, agua), el empuje de Arquímedes disminuye el peso aparente. Puede extrapolarse esta definición de peso a la superficie de otros cuerpos celestes, como la Luna o Marte, pero para naves espaciales y estaciones orbitales conviene referirse exclusivamente a atracciones gravitatorias (la Estación Espacial Internacional circunda la Tierra a unos 400 km de altura, donde la aceleración gravitatoria es del 85% del valor en la superficie terrestre, aunque queda compensada con la fuerza centrífuga del movimiento no inercial). La unidad de peso en el SI, como fuerza que es, es el newton (N), así que 1 kg pesa 9,8 N. Cuando en el lenguaje cotidiano se dice que el peso de una persona es de 70 kg, debe sobreentenderse que el peso de esa persona 'equivale' a 70 kg de masa, o 'es' el de 70 kg de masa.

La cantidad de sustancia,  $n$ , es la última de las siete magnitudes fundamentales del sistema internacional de unidades (incorporada en 1969), y su unidad es el mol (introducido por Ostwald en 1896, y cuyo símbolo también es 'mol'), que es la cantidad de sustancia que contiene tantas entidades elementales (hay

que especificarlas) cómo átomos hay en 0,012 kg de carbono-12, que resulta ser de unos  $6,02 \cdot 10^{23}$  átomos, un número gigantesco llamado “número de Avogadro” (el Big Bang tuvo lugar hace ‘sólo’  $0,4 \cdot 10^{18}$  s, y el tamaño del Universo es de  $10^{26}$  m). La cantidad de sustancia no debe llamarse 'número de moles', como no se dice 'número de kilos' para la masa. Esta magnitud se usa tanto en química y en termodinámica por un hecho fundamental: se observa en la naturaleza que el comportamiento de muchos sistemas enrarecidos (a baja presión), es directamente proporcional a la cantidad de sustancia, no dependiendo de forma sencilla de otros atributos de la materia, como la forma de las moléculas, la masa del sistema, u otras. Así, por ejemplo, en las mismas condiciones de presión y temperatura, 1 kg de aire ocupa mucho más que 1 kg de butano, y mucho menos que 1 kg de hidrógeno, pero 1 mol de cualquier gas ocupa lo mismo (en las mismas condiciones: 22,4 L a 0 °C y 101,3 kPa, 22,7 L/mol a 0 °C y 100 kPa, 24,0 L/mol a 15 °C y 100 kPa, 24,8 L/mol a 25 °C y 100 kPa); el descenso del punto de congelación del agua al añadir un soluto es proporcional a la cantidad de sustancia añadida, no a la masa o al volumen añadido; etc.

Las magnitudes extensivas se pueden hacer intensivas refiriéndolas a la unidad de volumen, de masa o de cantidad de sustancia, usándose la nomenclatura siguiente (la ambigüedad por el sobre-uso de símbolos quedará resuelta por el contexto):

- Densidad de una variable  $\Phi$ , es  $\Phi/V$ ; e.g. densidad de energía,  $e \equiv E/V$ . Si no se especifica ninguna magnitud, se supone que ‘densidad’ se refiere a densidad de masa:  $\rho \equiv m/V$ . La medida de densidades se llama en general densitometría, aunque para la densidad de masa se puede llamar también picnometría (Gr. πυκνοζ, denso, espeso).
- Magnitud específica,  $\Phi/m$ ; e.g. volumen específico,  $v \equiv V/m = 1/\rho$ .
- Magnitud molar,  $\Phi/n$ ; e.g. volumen molar,  $v \equiv V/n = M/\rho$ .

## Presión

Presión (mecánica) es la fuerza normal por unidad de superficie que ejerce un sistema sobre otro (posteriormente, en el capítulo 3, se verá la definición termodinámica). Pese a ser una fuerza, no es una magnitud vectorial porque ya se indica que sólo es la componente localmente perpendicular a la superficie, y además en el sentido opuesto a la normal exterior a la superficie receptora. Su unidad en el SI es el pascal,  $1 \text{ Pa} \equiv 1 \text{ N/m}^2$ . En termodinámica se usa mucho dos múltiplos del pascal, el kilopascal (kPa) y el megapascal (MPa). Es importantísimo memorizar que la presión atmosférica media terrestre a nivel del mar es aproximadamente 100 kPa, y que es corriente en la industria usar el bar como unidad de presión, definido por  $1 \text{ bar} \equiv 100 \text{ kPa}$  (en meteorología se usa el hectopascal o milibar,  $1 \text{ hPa} = 1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa}$ , en la física de alto vacío también se usa el torr (de Torricelli) o 'milímetro de mercurio',  $1 \text{ torr} = 1 \text{ mmHg} = 133,3 \text{ Pa}$ , y en algunos países anglosajones la libra por pulgada cuadrada,  $1 \text{ psi} = 6894,8 \text{ Pa}$ ). Por cierto, como a menudo se dice que 'el pascal es el newton metro cuadrado' en lugar de la forma más correcta de 'un pascal es un newton por metro cuadrado', algunos alumnos dudan de si se trata de  $\text{N/m}^2$  o  $\text{N} \cdot \text{m}^2$  (con los km/h no surgen esas dudas porque todos estamos acostumbrados a hablar de velocidades, ¿pero quién habla de presiones? Pasa lo mismo que con los kWh, que muchos ‘periodistas’ no saben si es kW/h o kW·h).

Además de la dificultad de las unidades, la presión tiene el problema de que muchas veces no se distingue si se habla de presión absoluta o presión relativa. En termodinámica sólo deben usarse presiones y temperaturas absolutas, pero en la práctica, lo que suele interesar para determinar esfuerzos es la diferencia de presión respecto a la atmosférica, que por ser omnipresente se da por descontado. Así, lo que interesa para ver si un depósito aguanta, o si los neumáticos del coche están bien hinchados, es la diferencia de presión entre dentro y fuera, y puede parecer que la presión ambiente no influye para nada (quién piensa que con la mano abierta boca arriba estamos aguantando una columna de aire equivalente a una pesa de unos 120 kg. ¿Pero el aire pesa?). Para entender la presión hay que pensar en el vacío absoluto (aunque sea irrealizable en la práctica), y darse cuenta de que la presión atmosférica no es una constante, sino que varía con el lugar y el tiempo (e.g. en [Madrid](#) con buen tiempo puede haber 95 kPa y con mal tiempo 93 kPa de presión ambiente, aunque en meteorología se corrigen estos valores para poder compararlos con otros que se miden a nivel del mar).

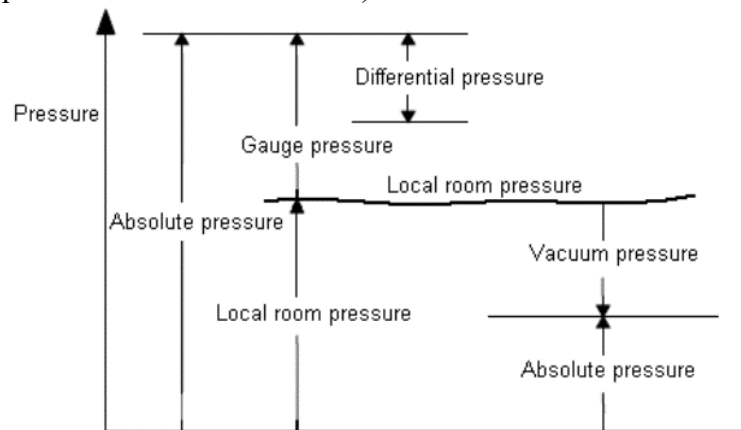


Fig. 1. Comparativa de las distintas referencias de presión usadas en la práctica.

Aún más; en el lenguaje termodinámico, comprimir no quiere decir dar presión, sino disminuir el volumen, por lo que se dice que los sólidos y los líquidos son ‘casi’ incompresibles (que no incomprensibles; cuidemos el vocabulario). Dar presión se dice ‘presurizar’ (aunque en el diccionario de la RAE sólo figura la 1ª acepción inglesa: presurizar. del ingl. *to pressurize*, mantener la presión atmosférica normal en un recinto, independientemente de la presión exterior, como en la cabina de pasajeros de un avión).

Aunque la presión de los gases y vapores suele considerarse siempre uniforme dentro del sistema en los problemas termodinámicos, la ecuación de la hidrostática,  $dp = -\rho g dz$ , se aplica a todo tipo de fluidos: gases, líquidos, y hasta sólidos granulados.

Por cierto, hay que llevar cuidado con la presión de los fluidos en recipientes cerrados, sobre todo si se trata de gases, pues la rotura del recipiente puede ser explosiva (i.e. con eyección de trozos del contenedor, que actuarían como metralla); por eso se pone en los botes de aerosol lo de ‘no echar al fuego’ aunque el propulsante (el gas que pulveriza el líquido) no sea combustible (porque de  $pV = mRT$  se deduce que la presión es proporcional a la temperatura).

Por último, cabe mencionar la interpretación mecanicista microscópica de la presión como la fuerza normal por unidad de superficie que ejercen las moléculas al chocar contra las paredes del recipiente, que

en el caso de un gas ideal es fácil deducir de una manera informal como sigue. Sea  $N/V$  el número de moléculas por unidad de volumen, y  $v_{\text{rms}}$  (*root mean square*) una velocidad típica del movimiento molecular, como la velocidad cuadrática media, ya que la velocidad media sería nula si no hay movimiento macroscópico. Si se considera un hexaedro de dimensiones unitarias,  $1/6$  de las moléculas se estarán moviendo hacia una de las 6 caras, luego el número de choques contra esa pared, por unidad de área y de tiempo, sería  $(1/6)(N/V)v_{\text{rms}}$ , y como en cada choque de cada partícula de masa  $m$  hay una variación de cantidad de movimiento  $2mv_{\text{rms}}$ , la presión será  $p=(1/6)(N/V)v_{\text{rms}}2mv_{\text{rms}}=(2/3)(N/V)(\frac{1}{2}mv_{\text{rms}}^2)=(1/3)\rho v_{\text{rms}}^2$ ; i.e. las moléculas de un gas ideal ejercen una presión proporcional a la densidad y al cuadrado de la velocidad cuadrática media (que suele ser algo mayor que la de propagación del sonido en el gas). Luego se usará este resultado de la teoría cinética de gases ideales para dar una interpretación mecanicista de la temperatura.

Ejercicio 1.5. Determínese la presión atmosférica que correspondería a un lugar como Madrid, a unos 700 m sobre el nivel del mar, con el modelo de atmósfera estándar: 15 °C y 101 kPa a nivel del mar, y un gradiente de  $-6,5$  °C/km.

Solución. Si suponemos que la densidad del aire no varía mucho entre esas cotas, la ecuación de la hidrostática nos da,  $dp=-\rho g dz=-1,2\cdot 9,8\cdot 700=-8,2$  kPa; i.e. le corresponde una 'altura-presión' de  $101-8,2=92,8$  kPa. Para ver si la aproximación de densidad del aire constante es buena, podemos calcular la densidad en ambos estados, o poner la densidad en función de la altura,  $\rho(z)=p(z)/(RT(z))$ , sustituir en la ecuación de la hidrostática, e integrar. La presión media en el Observatorio del Retiro de Madrid (40,41° N, 3,68° W, 667 m) es de 94,2 kPa, y la desviación típica de 1 kPa). El 'techo' de Madrid (arriba de 'las cuatro torres') es de 960 m, mientras que la depuradora de La China está a 570 m de altitud.

### Temperatura. La escala Celsius

Temperatura es la magnitud que mide el nivel térmico de un sistema tal que si dos sistemas en contacto no tienen el mismo nivel térmico, fluye energía térmica del de mayor nivel al de menor nivel. Se llama Principio Cero de la termodinámica al hecho de que si dos sistemas están en equilibrio térmico con un tercero, lo estarán, entre sí. En la formulación axiomática de la termodinámica hay que introducir este principio para indicar que el estado térmico establece una partición de todos los estados termodinámicos en clases de equivalencia, pero en la formulación física que se presentará en el capítulo 3, tanto el principio cero como el tercer principio son corolarios del segundo.

La temperatura es una de las siete magnitudes básicas del SI, su símbolo es  $T$  y su unidad es el kelvin (K), que se define como 'un doscientos-setenta-y-tres coma dieciseisavo' de la temperatura del punto triple del agua pura. Nota: en realidad, en el SI, a esa temperatura se le llama 'temperatura termodinámica', para distinguirla de la 'temperatura Celsius', para la que se recomienda el símbolo  $t$ , pero aquí se usará  $T$  indistintamente. Aunque esa definición de temperatura, pueda resultar extraña, la rareza no está en el factor numérico (que es más simple que el de la unidad de tiempo), sino en que es la única magnitud fundamental que no es aditiva (extensiva), i.e., que no sirve para medir por comparación con una cantidad yuxtapuesta de unidades. Por eso, para que sirva de unidad de medida, además de la unidad de

temperatura hay que definir también un procedimiento de comparación. [Actualmente](#) se admiten como patrones de medida primarios varios procedimientos basados en leyes termodinámicas universales, como el termómetro de gas a volumen constante, el termómetro acústico de gas, el termómetro acústico de ruido electrónico, y los termómetros de radiación espectral y total. Baste retener in mente el primero de ellos (basado en la ley de Boyle):

Termómetro de gas ideal a volumen constante:	$\frac{T}{T_{\text{TPW}}} \equiv \lim_{\substack{p \rightarrow 0 \\ V = \text{cte.}}} \frac{pV}{(pV)_{\text{TPW}}} \quad (1.3)$
--	---

siendo  $T_{\text{TPW}}$  la temperatura del punto triple del agua (el estado de equilibrio sólido-líquido-vapor). En la práctica, no se usan esos patrones primarios, sino otros que, aunque no son universales, son mucho más fáciles de usar y dan medidas si no más precisas, sí mas reproducibles. De entre ellos, el mejor sin duda es el termómetro de resistencia de platino, que es con el que se utiliza como patrón desde 13,8 K hasta 1234 K (por encima se usan radiómetros, y por debajo el termómetro de presión de vapor de helio).

Como toda la actividad humana se desarrolla en el rango de temperaturas en que el agua está en estado líquido (la materia viva es en suma una disolución acuosa de macromoléculas), no es de extrañar que, al igual que en la presión se utilizan valores relativos a la presión ambiente, en la temperatura se utilicen valores relativos, no a la temperatura ambiente, que en media terrestre es de 288 K (15 °C), sino relativos a un valor más constante, mejor definido, más fácil de reproducir, y de enorme interés biológico: la temperatura de congelación del agua pura en presencia de aire ambiente (que experimentalmente es  $273,150 \pm 0,001$  K, pero que se toma por convenio exactamente igual a 273,15 K para definir la escala Celsius). Esta escala relativa de temperaturas no debe llamarse centígrada porque el grado Celsius, °C, ya no se define como la centésima parte de la diferencia entre el punto de hielo y el de vapor, que las medidas más precisas dan como  $\Delta T = 99,97 \pm 0,02$  K, i.e. casi 100 pero no 100). La definición es la siguiente (nótese que el desplazamiento hacia abajo de 0,01 K desde el punto triple primario del agua, es un estándar que trata de aproximar suficientemente el punto de hielo, i.e. de congelación a 100 kPa y con aire, respecto al punto triple, de congelación a unos 611 Pa):

Definición de la escala Celsius	$T [^{\circ}\text{C}] \equiv T [\text{K}] - 273,15 \text{ K} \quad (1.4)$
---------------------------------	---

En algunos países de habla inglesa todavía se usa la escala Fahrenheit, definida como  $T/^{\circ}\text{F} \equiv 32 + 1,8T/^{\circ}\text{C}$ ; i.e., los puntos de hielo y de ebullición son 32 °F (0 °C) y 212 °F (100 °C).

Ejercicio 1.6. Calcular la temperatura a la cual la escala Fahrenheit coincide numéricamente con la escala Celsius.

Solución. De la definición  $T/^{\circ}\text{F} \equiv 32 + 1,8T/^{\circ}\text{C}$ , la solución será  $x = 32 + 1,8x \Rightarrow x = -40 \text{ }^{\circ}\text{C} = -40 \text{ }^{\circ}\text{F}$ .

El concepto de temperatura va ligado al de equilibrio térmico, y su medida es fácil de entender: primero se coge un pequeño sistema termodinámico (sensor termométrico) cuya sensibilidad a los diferentes estados térmicos se manifieste de una manera cómoda de medir (e.g. por su dilatación, por su variación de

resistencia eléctrica...), y después se pone en contacto térmico el pequeño sistema termométrico con el sistema a medir; si se ha graduado el termómetro con una serie de estados térmicos conocidas (e.g. puntos de fusión de sustancias puras) ya tenemos una escala de niveles térmicos, y si tanto los estados térmicos de referencia (el punto triple del agua) como el tipo de termómetro (e.g. termómetro de resistencia de platino) se aceptan universalmente, ya se tiene una escala universal de medida.

Por otra parte, es interesante presentar la visión mecanicista que de la temperatura da la teoría cinética de los gases ideales. Al hablar de la presión se ha visto que ésta era directamente proporcional al número de moléculas por unidad de volumen,  $N/V$ , y a la energía cinética típica de una molécula, i.e.  $p=(2/3)(N/V)(\frac{1}{2}mv_{\text{rms}}^2)$ . Comparando esta expresión con la ecuación de estado de los gases ideales,  $pV=nR_uT=Nk_B T$  (donde  $k_B=1,38\cdot 10^{-23}$  J/K es la constante de Boltzmann, que es la constante universal de los gases,  $R_u=8,314$  J/(mol·K) dividida por el número de Avogadro,  $N_A=6,02\cdot 10^{23}$  1/mol), se ve que la temperatura es directamente proporcional a la energía cinética media de una molécula, i.e.  $T=(2/(3k))(\frac{1}{2}mv_{\text{rms}}^2)$ . Téngase en cuenta, sin embargo, que esta relación es sólo válida para el modelo de gas ideal, y no enseña por ejemplo cómo pueden tener la misma temperatura el agua y su vapor en el equilibrio líquido-vapor.

Y ya que estamos con la teoría cinética de gases, conviene recordar que en el estado de equilibrio termodinámico se anula la velocidad de las porciones macroscópicas del sistema, pero no así el movimiento microscópico de agitación, cuya velocidad cuadrática media será, según lo anterior,  $v_{\text{rms}} = \sqrt{3kT/m}$ , pero con una distribución de velocidades moleculares desde cero hasta infinito (distribución de Maxwell-Boltzmann).

## Equilibrio térmico

La formulación en términos cuantitativos, de la idea intuitiva de que 'en ausencia de perturbación, todo desequilibrio tiende a desaparecer' es el mayor logro de la termodinámica, y constituye su segundo principio (pues se incorporó hacia 1860, tras haberse aceptado el primer principio, el de que la energía ni se crea ni se destruye, en los años 1840).

La magnitud termodinámica que cuantifica la tendencia hacia el equilibrio se llama entropía y se estudiará después con todo detenimiento en el capítulo 3; baste aquí resumir las consecuencias del equilibrio que allí se verán, y que son:

- **Equilibrio térmico.** Si varios sistemas se dejan interaccionar térmicamente dentro de una envoltura aislada, transcurrido un cierto tiempo acabarán a la misma temperatura. El tiempo que se tarda en alcanzar el equilibrio térmico depende de cuán eficiente sea la transmisión de calor entre sus partes, y es proporcional al tamaño del sistema, razón por la cual los sistemas diminutos pueden considerarse en todo momento en equilibrio térmico (local). Es decir:

En un sistema aislado, al cabo de un tiempo suficiente	$T=\text{cte.}$	(1.5)
--	-----------------	-------

- **Equilibrio mecánico.** Si varios sistemas se dejan interaccionar mecánicamente dentro de una envoltura aislada, transcurrido un cierto tiempo desaparecerán sus movimientos relativos y se igualarán las presiones (en ausencia de campos externos). El tiempo que se tarda en alcanzar el equilibrio mecánico depende del mecanismo dominante: si se trata de amortiguamiento viscoso o de fricción, dependerá de la viscosidad o el coeficiente de rozamiento, mientras que si se trata de ondas de presión, el equilibrio será casi instantáneo, pues la presión aplicada a una sustancia se transmite a su través a la velocidad del sonido (340 m/s en aire ambiente, 1500 m/s en agua, 5200 m/s en acero). En muchas ocasiones en termodinámica hay que analizar el equilibrio mecánico de un émbolo sometido a las fuerzas de presión de gases o líquidos; en ausencia de movimiento, la fuerza neta y el momento neto, han de ser nulos; si hay movimiento, la segunda ley de Newton enseña que:

Balance de fuerzas sobre un sólido rígido	$\sum \vec{F} = m \vec{\ddot{x}}$	(1.6)
---	-----------------------------------	-------

- **Equilibrio químico.** Si varios sistemas se dejan interaccionar químicamente dentro de una envoltura aislada, transcurrido un cierto tiempo cada especie química se habrá distribuido uniformemente (en ausencia de campos externos y transiciones de fase). Si hay especies químicas eléctricamente cargadas, entonces también acabará habiendo equilibrio de potencial eléctrico.

Aunque en termodinámica sólo se consideren sistemas en estado de equilibrio, nunca se ha de olvidar que, como todos los modelos, se trata de aproximaciones más o menos buenas para simplificar y hacer resolubles matemáticamente los problemas; en la realidad, vivimos en un mundo que no está en equilibrio, y todas sus partes están en continua evolución (piénsese qué es la temperatura de una habitación: arriba, abajo, cerca de la ventana, con nuestra presencia...).

Cuando un sistema en equilibrio es perturbado (desde el exterior), tiene lugar un proceso de relajación hacia un nuevo estado de equilibrio; el **tiempo de relajación** será directamente proporcional al tamaño (volumen del sistema) e inversamente proporcional al área de la frontera expuesta al cambio, dependiendo también de otros parámetros de transmitancia. Si el sistema no estaba inicialmente en equilibrio, podrán considerarse subsistemas más pequeños, para los que valdrá el mismo razonamiento.

Los procesos termodinámicos lentos, i.e. aquéllos en los que el tiempo de variación de las condiciones de contorno es mucho mayor que todos los tiempos de relajación propios del sistema (relajación mecánica, térmica y química), se llaman **procesos cuasiestáticos**, y en ellos se puede suponer que cada estado es de equilibrio global y por tanto que la temperatura, la presión y las concentraciones (en ausencia de campos externos), son uniformes. Aunque estos procesos lentos tienen mucho menor interés práctico que los procesos rápidos (que obviamente son más productivos), son de gran utilidad en el estudio de la termodinámica, especialmente cuando el proceso cuasiestático no es disipativo, lo que da lugar a los **procesos reversibles**, que son aquéllos en los que, al invertir el orden temporal de las sollicitaciones impuestas, tanto el sistema como el ambiente recuperan su estado inicial.



## Estados de equilibrio metastables

El estado termodinámico que alcanza un sistema aislado al cabo de mucho tiempo, se dice que es de equilibrio estable porque si se perturban ligeramente el sistema vuelve a dicho estado. Pero a veces la perturbación necesaria es mayor que las pequeñas fluctuaciones incontrolables a las que está sometido todo sistema, lo cual es fácil que ocurra cuando el sistema ha de cambiar de fase para llegar al equilibrio. Sabemos que la materia puede presentarse en tres estados básicos de agregación en el equilibrio (dependiendo de la presión, temperatura y concentración): sólido, líquido y gaseoso. Hay otros posibles estados de equilibrio, pero, exceptuando el estado de plasma (el estado ionizado que adoptan todas las sustancias a muy alta temperatura), se trata de estados raros como el estado líquido cuántico del helio, o los estados de cristal líquido de algunas macromoléculas.

Puede haber sistemas termodinámicos que no alcancen su estado de equilibrio en un tiempo razonable, sobre todo si están en estado sólido ya que las difusividades son muy pequeñas en estado sólido. Todos los materiales policristalinos y amorfos, y algunos cristalinos (e.g. el diamante), están en estado metastable, y se necesitaría calentarlos (para acelerar la tendencia a equilibrarse) y luego enfriarlos muy lentamente, para que alcanzasen un estado de equilibrio (cristalino).

Los estados metastables en fluidos son más difíciles de conseguir porque las partículas tienen más movilidad, pero, si se lleva cuidado, pueden tenerse líquidos subenfriados (por debajo de su punto de congelación), líquidos supercalentados (por encima de su punto de ebullición, como ocurre con frecuencia en los hornos de microondas), vapores subenfriados, aire sobresaturado de vapor, etc. Mucho más difícil de conseguir es tener sólidos supercalentados (por encima de su punto de fusión). Salvo indicación expresa, siempre se supondrá que el sistema termodinámico está en equilibrio.

## Estado de referencia. Estado estándar. Estado normal

Hay dos ideas diferentes relacionadas con este tema:

- Algunas magnitudes, como la energía, no quedan definidas en valor absoluto en un punto (estado), sino que siempre han de referirse a valores relativos; e.g. una altura (una raya en la pared, la cima de una montaña...) ha de referirse siempre a una 'cota cero' (el suelo de la habitación o de la casa, el pie del monte, el nivel medio del mar...). Los estados de referencia son arbitrarios y no influyen en los fenómenos físicos, pero, al estar en uso a nivel internacional varios estados de referencia distintos, sobre todo en temperatura, puede producirse errores por ambigüedad (unas veces se usa como referencia el límite de 0 K, otras el estado líquido en el equilibrio sólido-líquido-vapor (o a 0 °C, o a la temperatura de ebullición a 100 kPa, o a 233,15 K, por la coincidencia  $233,15\text{ K} = -40\text{ °C} = -40\text{ °F}$ ).
- Otras magnitudes, como la densidad, si quedan definidas en valor absoluto en un estado, pero no son constantes sino que varían con las condiciones particulares de cada problema, aunque usualmente adquieren unos valores típicos. En estos casos, es importante conocer estos valores usuales para tomarlos como origen (i.e., por defecto, o como norma o estándar). Se verá que el estado de equilibrio de un sistema termodinámico viene determinado por los valores de presión, temperatura y composición, así que conviene tener unos valores de referencia usuales (e.g. para dar una tabla de densidades de sólidos, líquidos y gases).

Actualmente, para la presión sólo se usan dos o tres niveles de referencia: 100 kPa (que es el que se usará en este libro siempre), 101,325 kPa (el antiguo estándar, cuya diferencia con la referencia actual apenas es significativa), y 0 Pa (referencia de gas ideal); esta última referencia es usada a veces directamente (e.g. para energías) o a veces extrapolando con el modelo de gas ideal hasta 100 kPa (e.g. cuando la dependencia es logarítmica).

Para la temperatura, la referencia puede ser 0 °C (el punto de hielo, muy fácil de obtener y reproducir), 0,01 °C (el punto triple del agua, patrón primario; la diferencia con el estándar anterior es insignificante), 15 °C (la media aproximada del aire en la superficie terrestre, que se usa mucho en ingeniería), 20 °C (una temperatura de confort humano usual en espacios habitados acondicionados en invierno; en verano es preferible algunos grados más), y 25 °C (el estándar químico; tal vez debido al ambiente caldeado por destiladores y retortas). Como redondeo en temperaturas absolutas, además de los valores anteriores, 273,15 K, 273,16 K, 288,15 K, 293,15 K y 298,15 K, se usa a veces 300 K.

Estado estándar en ingeniería	$T_0=288\text{ K (15 °C), } p_0=10^5\text{ Pa (100 kPa, 1 bar)}$	(1.7)
-------------------------------	--	-------

Es corriente ver medidas de volumen de gases en la forma Nm<sup>3</sup> con el significado de 'metros cúbicos normales' (refiriéndose al volumen que ocuparían los gases si estuviesen en condiciones 'normales' de 0 °C y 101 kPa, pero no debe usarse esa nomenclatura sino simplemente la de m<sup>3</sup> (en el S.I. la N es el newton), y especificar antes o después las condiciones de presión y temperatura lo más explícitamente posible, pues no hay norma única sobre qué es normal.

Además de los estados de referencia en presión y temperatura, para los procesos termodinámicos con mezclas es necesario especificar un estado de referencia de composición y concentraciones de sustancias en el ambiente, aumentando el abanico de posibles estándares (e.g. en algunos casos basta considerar el aire compuesto por 79% de moles de nitrógeno y 21% de oxígeno, pero en la mayoría de los casos se precisa además especificar el contenido en agua y en dióxido de carbono, como mínimo). Para estudiar las propiedades de las mezclas en función de las de los componentes, las referencias usadas son: las de sustancia pura, y las de concentración molar unitaria (1 mol/m<sup>3</sup>, aunque el estándar más usado es el de 1 mol/L) y comportamiento de dilución infinita.

Aunque el comportamiento termodinámico de cada sustancia particular puede desviarse bastante, conviene tener presente el comportamiento de los dos fluidos de trabajo más importantes: el agua y el aire; no hasta el extremo de tabular las propiedades de los líquidos en base a las del agua, y las de los gases en base a las del aire, pero sí como sustancias modelo (de referencia).

### **Propiedades del aire. Modelo de gas perfecto**

El aire es el fluido más cómodo de usar (no ensucia, está siempre a mano y gratis), y es la sustancia de trabajo más socorrida en todo tipo de ensayo termodinámico (las sustancias de trabajo más importantes en termodinámica son las compresibles: gases y vapores). Además, el aire es el oxidante usado en la práctica totalidad de los dispositivos de combustión (motores y calderas) y el fluido esencial en todo tipo de

acondicionamiento ambiental (ventilación, refrigeración, humidificación y deshumidificación, secado, etc.).

Aunque para muchos procesos el aire puede considerarse incompresible (e.g. en el Ejercicio 1.1, para todo el cálculo de las fuerzas del viento sobre edificios o estructuras, el vuelo de las aves, y el de aviones a menos de 300 km/h), en termodinámica suele trabajarse con aire encerrado, fácilmente compresible, o con aire a presión; los demás gases y vapores de interés estarán también confinados, y el modelo más sencillo para predecir su densidad es el llamado de gas ideal, que corresponde al comportamiento de moléculas dispersas (suficientemente alejadas unas de otras), sin ningún tipo de fuerza de interacción más que durante los choques moleculares. La ecuación de estado de los gases ideales puede adoptar formas diferentes:

Ec. de los gases ideales	$pV=mRT=nR_uT, \rho=m/V=p/(RT)$	(1.8)
--------------------------	---------------------------------	-------

donde  $p$  es la presión (absoluta),  $V$  el volumen,  $m$  la masa,  $R$  la constante del gas ( $R=R_u/M$ , siendo  $R_u$  la constante universal de los gases,  $R=8,3 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})=0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ , y  $M$  la masa molar del gas),  $T$  la temperatura (absoluta),  $n$  la cantidad de sustancia,  $n=m/M$  (a veces llamado número de moles), y  $\rho$  la densidad del gas. La ecuación de estado de los gases ideales en la forma  $pV=mRT$  es atribuida a Émile Clapeyron, quien en 1834 propuso  $pV=mR(T+T_0)$  con  $T$  en grados Celsius y  $T_0=267 \text{ }^\circ\text{C}$  (ahora se toma  $T_0=273.15 \text{ }^\circ\text{C}$  por definición), basándose en los siguientes conocimientos previos:

- Ley de Boyle (1662) y Mariotte (1676):  $pV=\text{cte.}$  a  $T=\text{cte.}$
- Ley de Charles (1787) y Gay Lussac (1802),  $V/T=\text{cte.}$  a  $p=\text{cte.}$

Las propiedades termodinámicas del aire que conviene memorizar son:

Propiedades del aire (288 K y $10^5 \text{ Pa}$ ):	$\rho=1.21 \text{ kg}/\text{m}^3, c_p=1000 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K}), R=287 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$	(1.9)
--	--	-------

donde  $c_p$  es la capacidad térmica a presión constante (pues en las sustancias compresibles hay que distinguir entre  $c_p$  y  $c_v$ , la capacidad térmica a volumen constante, como se ve más abajo), y  $R$  es la constante del gas, definida por (1.8) como  $R=R_u/M$ , siendo  $M$  la masa molar, que para el aire puede tomarse  $M=0,029 \text{ kg}/\text{mol}$  (un 79% de nitrógeno de  $M=0,028 \text{ kg}/\text{mol}$  y un 21% de oxígeno de  $M=0,032 \text{ kg}/\text{mol}$ ).

Cuando se combina el modelo de gas ideal,  $pV=mRT$  (MGI), con el de capacidad térmica específica constante,  $c_p=\text{cte.}$  o  $c_v=\text{cte.}$ , se obtiene un modelo termodinámico completo de la sustancia de trabajo, que se denomina **modelo de gas perfecto** y es el más usado en termodinámica:

Modelo de gas perfecto (MGP):	$pV=mRT$ y $c_p=\text{cte.}$ o $c_v=\text{cte.}$	(1.10)
-------------------------------	--	--------

Nótese que el modelo de gas perfecto, (1.10), requiere dos constantes para especificar por completo el comportamiento de una sustancia, que normalmente son su masa molar  $M$  y su capacidad térmica  $c_p$ , que vienen tabuladas para los gases de interés en el Apéndice.

Ejercicio 1.7. Determinése a qué presión habría que comprimir el aire para que la densidad fuese la del agua.

Solución. Dependerá de la temperatura; si no varía la temperatura, como la densidad a 0,1 MPa es  $\rho=1.21 \text{ kg/m}^3$ , y deseamos  $\rho=1000 \text{ kg/m}^3$ , se necesitará comprimirlo a 83 MPa, casi mil veces la presión atmosférica.

Este problema es muy relevante en la práctica, pues el problema básico del transporte de gases (para su venta, o para combustible propio) es su baja densidad. Presiones de 100 MPa se manejan cotidianamente en muchas industrias (y en los sistemas de inyección diesel de la mayoría de los vehículos), pero suele ser siempre con líquidos. El diseño de depósitos que trabajen a 100 MPa (da igual si es para líquidos que para gases), no es fácil, pero está resuelto. Pero, además del peligro de los gases a presión, el problema es cómo llenar los depósitos en un tiempo razonable, pues al comprimir los gases se calientan mucho, dilatan, y 'no entran' (aunque siempre se hace por etapas; si se comprimiere el aire rápidamente de 0,1 MPa a 100 MPa, pasaría de unos 300 K a unos 2000 K).

Ejercicio 1.8. Se desea comprobar que el aire pesa y medir su densidad, para lo que se realiza el experimento siguiente. Se tiene una esfera de  $250\pm 1$  mm de diámetro exterior, de aluminio, con una válvula que puede conectarse a un equipo de vacío. Inicialmente, conteniendo aire a  $20\pm 1$  °C y  $95\pm 0,5$  kPa, la esfera con la válvula tienen una masa de  $219\pm 1$  g. Después de aspirar algo de aire y esperar al atemperamiento, cuando la presión interior es  $50\pm 0,5$  kPa la masa es  $214\pm 1$  g, y para  $5\pm 0,5$  kPa  $210\pm 1$  g. Se pide:

- Determinar la densidad del aire a partir de las medidas extremas, indicando la incertidumbre y comparándola con el modelo de gas ideal.
- Comparar el resultado anterior con el modelo de gas ideal.

Solución.

El primer paso en la resolución de un problema técnico suele ser hacer un esquema lo más simplificado posible (pero que retenga los rasgos esenciales), como en la Fig. E1.7.

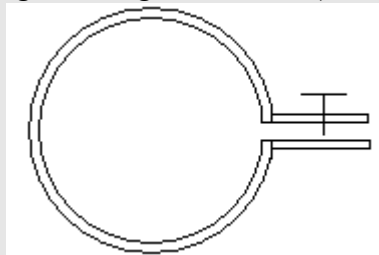


Fig. E1.7. Esfera hueca con válvula.

Para empezar, suponemos que la masa de aire que queda a 5 kPa es despreciable (después que sepamos el efecto de la presión, podríamos volver a iterar). También consideraremos que el

volumen interior es aproximadamente el exterior (esto es difícil de saber sin conocer el espesor, pero puede estimarse a partir del peso, el material y el área exterior). Así obtenemos:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_{\text{lleno}} - m_{\text{vacío}}}{\pi D^3 / 6} = \frac{0.219 - 0.210}{\pi 0.25^3 / 6} = \frac{0.009}{0.008} = 1.10 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

con una incertidumbre relativa:

$$\frac{\sigma_\rho}{\rho} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_V}{V}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_m}{m}\right)^2 + \left(3\frac{\sigma_D}{D}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0.001}{0.009}\right)^2 + \left(3\frac{0.001}{0.250}\right)^2} = 0.1$$

i.e., la densidad del aire está en el rango (1.0..1.2) kg/m<sup>3</sup>. La comparación con el modelo de gas ideal (MGI) (1.8) es satisfactoria.

$$\rho = \frac{p}{RT} = \frac{95 \cdot 10^3}{287 \cdot 293} = 1.19 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

### Propiedades del agua. Modelo de líquido perfecto

El agua, H<sub>2</sub>O, es la sustancia más importante para la vida, y el fluido de más interés en ingeniería. Aunque el agua pura no existe (como todo en la práctica, tiene sus límites razonables, habiéndose llegado a que las impurezas apenas supongan una parte por millón en masa). Como toda sustancia conocida, el agua puede estar en los tres estados comunes de agregación: sólido, líquido y gas, aunque es la única sustancia cuyos tres estados de agregación se presentan en la Naturaleza, lo que, unido a su importancia, ha hecho que se usen palabras específicas para nombrar los estados extremos del agua: hielo (agua sólida) y vapor (agua gaseosa). Esto dará lugar a ambigüedades cuando usemos la palabra hielo para los estados sólidos de otros fluidos (e.g. hielo seco, hielo de benceno), pero sobre todo cuando usemos la palabra vapor para referirnos no sólo al estado gaseoso de otras sustancias (e.g. vapor de mercurio, vapor de butano) sino cuando usemos la palabra vapor para referirnos a toda la fase gaseosa (incluyendo todos los vapores de cada sustancia presente en la mezcla).

El estudio de las propiedades del agua (del H<sub>2</sub>O) en termodinámica es crucial, aunque sólo fuera porque el vapor de agua fue el motor de la revolución industrial, y se verá con detenimiento más adelante (en el capítulo 5); baste aquí recordar los valores siguientes, que corresponden a lo que se vendrá en llamar **modelo de líquido perfecto** (MLP): densidad constante ( $\rho$ ) y capacidad térmica constante ( $c$ ). Para el agua pueden memorizarse estos valores:

Propiedades del agua (MLP)	$\rho=1000 \text{ kg/m}^3, c=4200 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$	(1.11)
----------------------------	--	--------

Aunque se verá más adelante, conviene apuntar aquí que la densidad del agua apenas varía con la presión, varía un poco con la temperatura (e.g.  $\rho=999,8 \text{ kg/m}^3$  a 0 °C,  $\rho=958,3 \text{ kg/m}^3$  a 100 °C), y otro poco con la concentración de 'impurezas' (e.g.  $\rho=1025 \text{ kg/m}^3$  para el agua de mar a 15 °C,  $\rho=1035 \text{ kg/m}^3$  para la leche desnatada y  $\rho=1008 \text{ kg/m}^3$  para la nata líquida). La temperatura de fusión  $T_f=0,0027\pm 0,0001$  °C a 100 kPa, apenas cambia con la presión (e.g. -0,071 °C a 1 MPa), pero la temperatura de vaporización (o de

ebullición), que a 101,325 kPa es  $T_b=99,97\pm 0,02$  °C, cambia mucho con la presión, pudiendo tener agua en ebullición a 15 °C con una presión de 1,7 kPa, o a 300 °C con una presión de 8,6 MPa.

## Energía térmica. Modelo de sustancia perfecta

Los sistemas, como ya se ha estudiado en cursos previos de física y química, pueden tener energía cinética, energía potencial gravitatoria, energía elástica, energía química, energía térmica 'sensible', energía térmica 'latente' de cambio de fase, etc., y que en cualquier tipo de evolución, la energía global del conjunto de todos los sistemas se conserva (el famoso principio de la conservación de la energía, o primer principio de la termodinámica, que se estudia en más detalle en el capítulo 2).

Como el estudio de la energía térmica es la base de la termodinámica, se tratará en detalle más adelante. No obstante, se recuerda aquí el modelo más sencillo de la energía térmica, denominado **modelo de sustancia perfecta** (o caloríficamente perfecta), que dice que la energía térmica acumulada en una masa  $m$ ,  $E_{th}$  (comúnmente llamada energía interna,  $U$ , para indicar que no depende del observador) es proporcional al incremento de temperatura (en el capítulo 2 se explicará que no es bueno pensar que  $U=mc_vT$ , sino en términos incrementales,  $\Delta U=mc_v\Delta T$ , siendo la constante de proporcionalidad,  $c_v$ , la capacidad térmica (antiguamente llamada calor específico) a volumen constante, por unidad de masa, i.e.:

Energía interna térmica (MSP)	$\Delta U=mc_v\Delta T$	(1.12)
-------------------------------	-------------------------	--------

Este modelo de sustancia perfecta es compatible con los modelos de sólido, líquido y gas ideal. El calificativo de 'a volumen constante' para  $c_v$ , proviene de que, al calentar con un calor  $Q$  un sistema caloríficamente perfecto (piénsese en una cierta cantidad de aire), si se realiza a  $V=cte.$ , se verifica  $Q=mc_v\Delta T$ ; sin embargo, si se calienta a presión constante, se verifica  $Q=mc_p\Delta T$ ; pero en ambos casos es  $\Delta U=mc_v\Delta T$ .

Para las sustancias en estado sólido o líquido, se verá más adelante (capítulo 4) que apenas hay diferencia entre la capacidad térmica a volumen constante y a presión constante, pero para los gases y vapores la diferencia es considerable, y en el límite de presiones bajas (MGI) se verifica la relación de Mayer (que se estudiará con más detalle en el capítulo 4):

Relación de Mayer (MGI) y relación de capacidades térmicas:	$c_p - c_v \stackrel{MGP}{=} R, \quad \gamma \equiv \frac{c_p}{c_v}$	(1.13)
---	--	--------

donde se ha aprovechado para introducir de manera general una nueva magnitud termodinámica, la relación de capacidades térmicas,  $\gamma$  (gamma). Tal vez se recuerde de física o química que, para temperaturas ordinarias, es  $\gamma=5/3=1,67$  para gases monoatómicos como el helio y el argón, y  $\gamma=7/5=1,40$  para gases diatómicos como el nitrógeno y el oxígeno, disminuyendo hacia  $\gamma \rightarrow 1$  al aumentar el número de átomos en la molécula.

También se verá posteriormente (Capítulo 4), que si se va a usar una ecuación de estado distinta de la de gas ideal (o sólidos o líquidos ideales), la energía interna puede depender de la densidad o la presión, además de de la temperatura, por lo que este sencillo modelo de sustancia perfecta pierde interés.

Ejercicio 1.9. Determinése el  $c_v$  y la  $\gamma$  del aire a partir de su  $c_p$  y su  $M$  (que son los valores típicos tabulados en las tablas de propiedades de gases).

Solución. De los datos del aire dados en (1.9), se tiene  $c_p - c_v = R = 287 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ,  $c_v = 1000 - 287 = 713 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ , y finalmente  $\gamma = c_p/c_v = 1,40$ .

Procediendo de una manera más general, miraríamos los valores de  $c_p$  y  $M$  de la Tabla de gases del Apéndice,  $c_p = 1004 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$  y  $M = 0,029 \text{ kg/mol}$ , y obtendríamos  $R = R_u/M = 8,314/0,029 = 287 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ,  $c_v = c_p - R = 717 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ , y  $\gamma = c_p/c_v = c_p/(c_p - R) = 1,4$  (o mejor 1,40 para indicar la incertidumbre, como de costumbre, con la última cifra indicada).

Ejercicio 1.10. En la preparación del baño de un bebé le puede surgir este problema a los padres: ¿cuanta agua hay que poner a hervir para que, añadida a 20 litros de agua del grifo (supóngase que está a  $15^\circ\text{C}$ ), quede lista para un baño confortable (supóngase a  $37^\circ\text{C}$ )?

Solución. El balance energético del conjunto enseña que, despreciando las pérdidas al exterior, la energía térmica total se conserva, y con el modelo de sustancia caloríficamente perfecta (1.12), tenemos,  $\Delta U_{total} = 0$ ,  $\sum mc\Delta T = 0$ ,  $m_1c(T - T_1) + m_2c(T - T_2) = 0$ ,

$$m_{11} = m_{12} \frac{T_2 - T_{12}}{T_{11} - T_2} = 20 \frac{(273 + 37) - (273 + 15)}{(273 + 100) - (273 + 37)} = 7 \text{ kg}$$

i.e., hay que hervir unos 7 kg de agua para que, añadidos a los 20 kg de agua fría, quede todo a  $37^\circ\text{C}$ .

Ejercicio 1.11. Determinar la presión interior de equilibrio en un cilindro vertical de 10 cm de diámetro y 0,5 m de altura, abierto por abajo, en el que un émbolo de 10 kg cuya cara superior está a 20 cm del fondo del cilindro, encierra una cierta cantidad de dióxido de carbono.

Solución. Se empieza por hacer un esquema de la configuración, con un diagrama de fuerzas para el émbolo como sólido libre (Fig. E1.10).

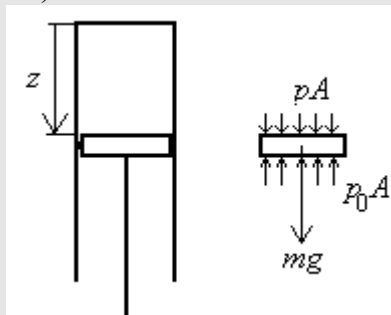


Fig. E1.10. Esquema del gas atrapado y fuerzas que actúan sobre el émbolo.

Luego hay que hacer algunas hipótesis que hagan abordable el problema, i.e. que permitan plantear un modelo. Supondremos que el cilindro es un cilindro circular perfecto (una figura platónica que sólo existe en nuestra mente), que el émbolo ajusta perfectamente, no dejando holguras, y que desliza sin fricción (ni existe el deslizamiento sin fricción, ni las juntas sin holguras, pero es que además, ambas aproximaciones son antagónicas en la práctica, pues para que ajuste bien hay que disponer de anillos elásticos intermedios que aprieten por interferencia, y para que no roce mucho conviene dejar un poco de huelgo y usar un fluido lubricante intermedio, que contaminará el gas encerrado).

Volviendo al esquema, ¿por qué no se cae el émbolo hacia abajo? ¿Porque el gas encerrado tiene presión negativa y succiona? ¿Puede ser negativa la presión? Muchos interrogantes. Una de las grandes ventajas de la ciencia es que, una vez aprendidos unos pocos conceptos fundamentales, basta aplicar las leyes generales para resolver sin duda alguna el problema. En nuestro caso, el balance de fuerzas aplicadas al pistón como cuerpo libre en reposo nos da:

$$\sum \vec{F} = 0 \longrightarrow pA + m_p g = p_0 A \longrightarrow p = p_0 - \frac{m_p g}{\pi D^2} = 10^5 - \frac{10 \cdot 9,8}{\pi 0,1^2} = 87,5 \text{ kPa}$$

habiendo tomado 100 kPa para la presión del aire ambiente, según el estándar antes explicado, al no haber datos explícitos al respecto. En la práctica la fricción nunca será despreciable y, si se intentase realizar este experimento en el laboratorio, aun usando una superficie cilíndrica rectificada y un émbolo autolubricado de grafito, con un ajuste mejor de la décima de milímetro, habría que esperar resultados en un rango tal como (87..88) kPa, que podríamos comprobar habiendo instalado un medidor de presión en el interior. Es de esperar también que con una disposición así, el émbolo acabe cayendo, al ir entrando aire a través de la junta (si se pone un anillo de goma para que sea estanco, entonces puede quedarse el émbolo a esa altura con casi cualquier presión interior (digamos entre 50 kPa y 120 kPa).

## Leyes de la termodinámica

Hay varios tipos de leyes físicas:

- Leyes de conservación. Establecen los invariantes principales de todo tipo de evolución, que podemos resumir en la ley de conservación de la masa (luego se verá que es más apropiado sustituirla por las leyes de conservación de las entidades atómico-moleculares), ley de conservación de la energía, leyes de conservación de los momentos, y ley de conservación de la carga eléctrica.
- Ley del equilibrio. Establece estados principales, que se alcanzarían bajo ciertas restricciones, y varianza de éstas (i.e. grados de libertad que pueden imponerse a un sistema en equilibrio).
- Leyes de cinética. Establece relaciones entre las fuerzas que causan la evolución, y los flujos (de masa, momento, energía o carga) a que dan lugar.



- Leyes constitutivas del comportamiento de la materia en los estados de equilibrio (que establecen relaciones entre las diversas magnitudes).

En termodinámica, la ley de conservación por excelencia es la de la energía, que da lugar al balance energético o 1<sup>er</sup> principio, la ley del equilibrio es su famoso 2<sup>o</sup> principio (la varianza se conoce como ‘regla de Gibbs’), la cinética de los procesos termodinámicos se suele estudiar en asignaturas específicas (transmisión de calor, dinámica de fluidos, cinética química...), y las leyes constitutivas principales son la ley de los gases ideales ( $pV=mRT$ ) y el modelo de sustancia caloríficamente perfecta ( $\Delta U=mc_v\Delta T$ ).

## Recapitulación

El alumno debe haber refrescado sus conocimientos básicos de matemáticas, física y química, y estar preparado para acometer problemas básicos de termodinámica como los aquí expuestos, y para realizar con aprovechamiento trabajos prácticos de laboratorio; téngase en cuenta que no es posible en general realizar las prácticas de laboratorio después de explicada la materia correspondiente, sino que una buena parte se llevan a cabo antes de su desarrollo teórico (lo cual puede servir de motivación de éste).

## Cuestiones

El alumno ha de ser capaz de dar respuesta razonable a preguntas de este tipo:

- ¿Es verdad que un sistema cerrado no puede interaccionar con su entorno? Sol.: No es verdad; sí puede interaccionar energéticamente (aunque sea impermeable a la materia).
- ¿Puede un sistema ser a la vez aislado y cerrado? Sí. ¿Y aislado y abierto? No.
- ¿Se conserva la masa en un sistema abierto? No. Más propiamente, habría que decir que, en general, no, pues saldrá o entrará masa por las aberturas (si no hubiera flujos se trataría realmente de un sistema cerrado), aunque, teóricamente, podría haber flujos de entrada y salida que se compensasen másicamente.
- ¿Cuál es la densidad del agua? Sol.: Aproximadamente  $1000 \text{ kg/m}^3$  para el agua líquida ordinaria; depende un poco de la composición (no existen sustancias totalmente puras), de la temperatura y de la presión.
- ¿Cuál es la densidad del aire? Sol.: Aproximadamente  $1 \text{ kg/m}^3$  para el aire ambiente (o mejor  $1,2 \text{ kg/m}^3$ ), aunque depende un poco de la composición (no existe aire totalmente puro), y mucho de la temperatura y la presión.
- ¿Cuánto pesa una columna de aire de  $1 \text{ m}^2$  de base y toda la altura de la atmósfera? Sol.: Unos  $100\,000 \text{ N}$ , el equivalente a 10 toneladas, o a  $1 \text{ kg}$  sobre cada  $\text{cm}^2$  (la presión a nivel del mar en la atmósfera estándar internacional -ISA- es  $p_0=101325 \text{ Pa}$ , y  $1 \text{ Pa}\equiv 1 \text{ N/m}^2$ ).
- ¿Qué altitud encierra ya la mitad de la masa de la atmósfera? Sol.: Cuando sea  $p(z)=p_0/2=50 \text{ kPa}$ , lo cual ocurre, según la ISA, a  $z=5,6 \text{ km}$  de altitud.
- ¿Por qué la presión atmosférica no nos aplasta el cuerpo? Sol.: Porque actúa por todas partes, por fuera y por dentro (los cambios rápidos de presión ambiente, como en aviación, son molestos y pueden ser peligrosos).
- ¿Cuál es el valor de la  $R$  para el aire en  $pV=mRT$ ? Sol.:  $287 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ .
- ¿Cómo se pueden pesar los gases? Sol.: Por diferencia de peso de un recipiente rígido lleno y vacío.

- ¿Qué gases se utilizan industrialmente? Hacer una búsqueda en la red y preparar un resumen escrito de un par de páginas para una presentación oral a un compañero o un profesor.
- ¿Qué relación hay entre la densidad, el volumen específico y el volumen molar?
- ¿Cómo se define la unidad de temperatura?
- ¿Es lo mismo una diferencia de temperaturas de 20 °C que una diferencia de 20 K?
- Hacer una búsqueda en la red sobre sensores de temperatura (o sobre sensores en general, o sobre ingeniería térmica, termodinámica, etc.), y preparar un resumen escrito de un par de páginas para una presentación oral a un compañero o un profesor.
- ¿Cómo se define la escala Celsius?
- ¿Cómo se define la unidad de presión?
- ¿Por qué no se construyen barómetros con agua en vez de mercurio, como el de Torricelli?
- ¿Qué mide un manómetro?
- ¿Qué es la incertidumbre en la medida?
- ¿Cómo determinar incertidumbres en medidas indirectas?
- ¿Cuál es la capacidad térmica del agua?
- ¿A qué temperatura quedan tras mezclarse 20 litros de agua a 15 °C y 7 litros de agua a 100 °C?
- ¿Por qué se usan tanto los moles en termodinámica?
- ¿Cuál es el volumen molar del aire a 15 °C y 100 kPa?

## Problemas

Además de los ejercicios resueltos en el texto, el alumno debe saber resolver problemas sencillos como éstos (se da la solución, para comprobar):

- 1.1. Para cierto neumático se recomienda una sobrepresión de llenado de 150 kPa. Estimar la variación de presión debida a un calentamiento de 40 °C por efecto de la rodadura. (Suponer que no varía el volumen.)

Sol.:  $\Delta p = 185$  kPa.

- 1.2. Considérese el mar y la atmósfera terrestre, y admítase que la variación de la temperatura con la altura es lineal y tal que a 1 km de profundidad vale 4 °C, a nivel del mar vale 15 °C, a 11 km de altura vale -56,5 °C y a partir de 20 km de altura vuelve a aumentar. Se pide:

- Recuérdese la ecuación del equilibrio hidrostático para determinar la variación de la presión con la altura. ¿Influye la variación de la gravedad con la altura?
- El estado descrito ¿es de equilibrio, o meramente estacionario? ¿Cómo se interpreta que el perfil de temperatura tenga un máximo local a nivel del mar, a la luz de la transmisión de calor y el balance energético?
- ¿Qué espesor de hidrosfera tiene la misma capacidad térmica que toda la atmósfera?
- Si el barómetro de un avión marca 50 kPa, ¿a qué altura vuela?

Sol.: a)  $dp = -\rho g dz$ ,  $g = GM/R^2$ , siendo  $G$  la constante de gravitación universal,  $M$  la masa de la tierra y  $R$  la distancia al centro de la tierra, luego  $g(500 \text{ km}) = [6380/(6380+500)]^2 g_0 = 0,85 g_0$ ; b) Es estacionario, pero no es estado de equilibrio termodinámico, pues la superficie terrestre se comporta como un generador de calor debido a la absorción de la radiación solar; c) A la presión

de 100 kPa le corresponde una masa de columna de aire de  $1 \text{ kg/cm}^2$ , luego la masa de agua equivalente será de  $1 \cdot 1000 / 4200 = 0,24 \text{ kg/cm}^2$ , es decir, equivalente a 2,4 m de profundidad de columna de agua, lo que explica que sean las corrientes marinas las que controlan el clima general de la tierra, pese a que el aire se mueve más deprisa; d)  $z=5,5 \text{ km}$  (como las variaciones meteorológicas de la presión son pequeñas, mucho menores que las de temperatura, el barómetro sirve de altímetro aproximado).

1.3. La figura representa un termoscopio como el ideado por Galileo en 1592 para medir la temperatura corporal (el paciente sostenía entre sus manos el bulbo, y se observaba el movimiento del menisco). En equilibrio con el ambiente el menisco está a  $z=0,25 \text{ m}$ . Se pide:

- Determinar la sensibilidad del aparato de medida respecto a la temperatura (e.g.  $\text{mm}/^\circ\text{C}$ ).
- Determinar la sensibilidad del aparato de medida respecto a la presión atmosférica.
- Cambio en los valores anteriores si el líquido fuese mercurio.

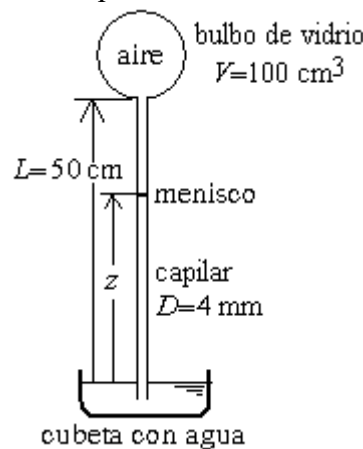


Fig. P-1.3.

Sol.: a) De  $pV=mRT$  se deduce que  $(dp-\rho g dz)/p-Adz/V=dT/T$  y por tanto  $dz/dT=-0,016 \text{ m/K}$ ; b)  $dz/dp=45 \text{ mm/kPa}$ ; c) Si fuera mercurio,  $dz/dT=-0,0024 \text{ m/K}$  y  $dz/dp=6,7 \text{ mm/kPa}$ .

1.4. Una botella de 30 litros contiene aire inicialmente a 15 MPa. A partir de un cierto instante se abre la válvula y, tras un proceso rápido, cuando la presión interior llega a 12 MPa se vuelve a cerrar. Se pide:

- Masas inicial y masa final de aire encerrado.
- Presión interior al cabo de mucho tiempo y calor intercambiado.

Sol.: a)  $m_1=5,45 \text{ kg}$ ,  $m_2=4,65 \text{ kg}$ ,  $\Delta m=4,65-5,45=-0,80 \text{ kg}$ ; b)  $p_3=12,8 \text{ MPa}$ .

1.5. ¿Qué temperatura máxima podría alcanzar una taza de loza de 100 gramos al echarle 100 gramos de agua hirviendo? (Tomar para la loza unas propiedades típicas de los materiales cerámicos consultando la tabla de datos de sólidos.)

Sol.: Tomando los datos de la arcilla (seca o cocida),  $c=920 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ , se obtiene  $T=84,5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

1.6. ¿Cuánto costaría calentar el agua de una piscina de  $100 \text{ m}^3$  desde  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , sabiendo que el coste de 1 kWh es de 0,1 €?

Sol.: Suponiendo que se usase directamente esa energía para calentar el agua, y que no hubiese pérdidas al ambiente (ni a las paredes, ni evaporación), sería  $\Delta E=mc\Delta T=100\cdot 10^3\cdot 4200\cdot (30-20)=4,2\cdot 10^9$  J, i.e,  $4,2\cdot 10^9/(1000\cdot 3600)=1200$  kWh, que a 0,1 €/kWh hacen 120 €.

- 1.7. ¿Qué temperatura final alcanzaría un cuerpo con una distribución inicial de temperaturas dada, si se aislase del exterior? Hacer aplicación para el caso de un cuerpo plano de espesor  $L$  con una distribución inicial de temperatura que es función lineal de su coordenada transversal, siendo el doble a un lado que al otro.

Sol.: El 2º Principio enseña que al final la temperatura será uniforme (equilibrio térmico), y el 1º Principio enseña que la variación de energía ha de ser nula por estar aislado. Suponiendo que el cuerpo es un sólido indeformable e isótropo, de capacidad térmica independiente de la temperatura, el balance energético,  $\int dm c T_1 = m c T_2$ , enseña que la temperatura final ha de ser la media. En el caso de la placa plana de espesor  $L$ , con  $T_1(x)=T_0(1+x/L)$ , la temperatura final sería  $T_2=1,5T_0$ , media entre el valor en  $x=0$  ( $T_0$ ) y el valor en  $x=L$  ( $2T_0$ ).

Este simple problema puede complicarse matemáticamente mucho en función de la geometría. Si el alumno quiere practicar sus conocimientos de cálculo, puede resolver la variante siguiente de este problema.

La distribución de temperaturas,  $T(r)$ , en la transmisión de calor en régimen estacionario a través de una capa de material, viene dada por la ecuación diferencial  $(1/r^n)(d(r^n dT/dr)/dr)=0$ , o bien  $(n/r)(dT/dr)+d^2T/dr^2=0$ , donde  $n=0$  sirve para el caso plano antes resuelto,  $n=1$  para una capa cilíndrica, y  $n=2$  para una capa esférica. Sabiendo que en el instante en que se impone el aislamiento la temperatura en la cara interior, situada en  $r=R_1$ , era  $T_1$ , y en la cara exterior, situada en  $r=R_2$ , era  $T_2$ , con  $R_2=2R_1$  y  $T_2=T_1/2$ , determinar la temperatura final  $T_0$ .

Sol.: Para  $n=0$ ,  $T(r)=T_1(3-r/R_1)/2$ , y  $T_0=(3/4)T_1$ . Para  $n=1$ ,  $T(r)=T_1(1+\ln(R_1/r)/(2\ln 2))$ , y  $T_0=0,694T_1$ . Para  $n=2$ ,  $T(r)=T_1R_1/r$ , y  $T_0=0,643T_1$ .

## Experimentos

El alumno asimilará mejor los contenidos de este capítulo si realiza los siguientes experimentos:

- Determinar experimentalmente la densidad del agua, como se indica en el Ejercicio 1.2.
- Determinar experimentalmente el volumen y la densidad de una pieza metálica, como se indica en el Ejercicio 1.3.
- Construirse (en casa o en el laboratorio) un manómetro en U. Probar con distintos diámetros y alturas. Probar (con cuidado) cuánta depresión y cuánta sobrepresión podemos hacer a pulmón. Es difícil construir un medidor de presión absoluta (pero puede adquirirse sensores por unos 50 €).
- Tratar de comprobar la ley de Boyle con una jeringa (cuanto más grande mejor) y el manómetro en U anterior. Hacer pruebas de movimiento forzado del émbolo con aire atrapado, aun sin medir.
- Construirse (en casa o en el laboratorio) un termómetro de gas a volumen constante, usando un frasco con tapón agujereado, y el manómetro en U anterior (la medida del cociente entre la presión del aire atrapado a una temperatura, y la presión cuando se sumerge el frasco en agua con hielo, es aproximadamente  $T/273$  en kelvin). Pueden adquirirse sensores de estado sólido por unos 5 €.

- Construir una termopila (varios termopares en serie) con un trozo de cable de compensación de termopares (comprado en tiendas especializadas, o por donación en el laboratorio; no es muy caro, del orden de 1 €/m), para medir temperaturas relativas usando un voltímetro.
- Determinar experimentalmente la temperatura de ebullición del agua y la de agua con hielo (se aprende mucha termometría práctica).

[Volver al Índice](#)