

Apuntes de Física II

TERMODINÁMICA

Dr. Ezequiel del Río

Departamento de Física Aplicada
E.T.S. de Ingeniería Aeronáutica y del espacio
Universidad Politécnica de Madrid

8 de febrero de 2018

1. Introducción	5
2. Teoría cinética y física estadística. Gases ideales	7
2.1. Teoría cinética	7
2.2. Aproximación al concepto de entropía desde la física estadística. Gases ideales	8
2.2.1. Ecuación fundamental del gas ideal	9
3. Conceptos básicos y pincipios de la termodinámica.	11
3.1. Conceptos básicos	11
3.2. Principios	12
4. Condiciones de equilibrio	15
4.1. Introducción	15
4.2. Equilibrio térmico	16
4.3. Equilibrio mecánico	17
4.4. Equilibrio respecto al intercambio de materia	17
5. Ecuaciones de estado de los gases ideales	18
5.1. Gases monoatómicos	18
5.2. Medida de la temperatura	19
5.2.1. Futura definición de kelvin	19
5.3. Gases ideales con diferentes especies de átomos	20
5.4. Mezcla de gases ideales	21
6. Derivadas de funciones termodinámicas	23
6.1. Balance de energía interna	23
6.2. Derivadas de funciones termodinámicas	24
7. Máquinas térmicas	26
8. Fases termodinámicas	30
9. PROBLEMAS PROPUESTOS	33

A. SI	39
A.1. Unidades fundamentales	39
A.2. Unidades suplementarias	40
A.3. Unidades derivadas con nombre propio y normas de notación	41
B. Constantes físicas fundamentales	43

La termodinámica puede construirse a partir de postulados con base experimental de igual modo que se hace en mecánica partiendo de las tres leyes de Newton. No obstante, los postulados de la termodinámica, que veremos en la sección 3, tiene su justificación en otras partes de la física posteriores al nacimiento de la termodinámica misma, como son la teoría cinética o física estadística iniciada hace un siglo por L. Boltzmann¹, junto con Maxwell y Gibbs. Enfoques de la termodinámica basados en física estadística pueden encontrarse en [5].

La termodinámica proporciona conocimientos generales para el tratamiento de sistemas termodinámicos partiendo de la ecuación de estado de las sustancias que componen dichos sistemas, pero no proporciona la forma explícita de las mencionadas ecuaciones de estado para cada sustancia en particular. Esta información ha de obtenerse experimentalmente o bien mediante argumentos de física estadística como veremos seguidamente para gases ideales.

Antes de seguir recordamos algunas definiciones que utilizaremos a continuación. Los sistemas termodinámicos se componen de un número muy elevado de entidades elementales. Entendemos por entidades elementales, átomos, moléculas, iones, . . . , según la naturaleza del sistema termodinámico. En el S.I., la unidad de cantidad de sustancia se denomina **mol**. El mol fue incluido como una de las siete unidades fundamentales del S.I. en la conferencia de pesos y medidas de 1971 según la siguiente definición:

Definición 1.0.1 (Mol) *La cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales como átomos hay en 0,012kg de ^{12}C .*

Este número de entidades elementales que componen un mol se ha medido siendo su valor la constante de **Avogadro**² $N_A \simeq 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. El lector puede pensar las consecuencias que tendría sobre N_A , cambiar en la definición 1.0.1 la masa de 0,012kg de ^{12}C por 0,001kg de ^1H

La siguiente definición se refiere gas ideal, de gran importancia en termodinámica.

Definición 1.0.2 (Gas ideal o perfecto) *Se llama gas ideal o perfecto a un sistema de iguales partículas microscópicas con interacción despreciable entre ellas.*

¹El número 4 del volumen 20 de 2006 de la Revista Española de Física está dedicado a la figura de L. Boltzmann en el centenario de su muerte.

²Amadeo Avogadro. Físico italiano, *conde de Quaregna e Cerreto* (1776-1856). Doctor en derecho y profesor de física en la Universidad de Turín.

Los gases reales se aproximan al comportamiento de gas ideal a baja presión. Las propiedades termodinámicas de un gas ideal monoatómico son particularmente simples.

CAPÍTULO 2

Teoría cinética y física estadística. Gases ideales

2.1. Teoría cinética

En esta sección introducimos la ecuación de estado de los gases ideales desde el punto de vista de la teoría cinética, donde suponemos el gas ideal formado por N partículas iguales de masa m en constante movimiento. Seguimos en este punto el enfoque de la referencia [6]. Las partículas se encuentran en el interior de un cubo de aristas de longitud h paralelas a los ejes coordenados. Los choques de las partículas del gas con las paredes del cubo son elásticos y producen una presión del gas hacia el exterior del recipiente. Seguidamente calculamos dicha presión, para lo cual despreciamos los choques entre las partículas del gas¹. La densidad molecular del gas en equilibrio térmico $N/V = N/h^3$, es constante e isotrópica. En el choque con el plano superior del paralelepípedo, cada partícula con velocidad \vec{w} incrementa su cantidad de movimiento en $d(mw_z) = 2mw_z$. El número de choques por unidad de tiempo, de cada partícula con velocidad \vec{w} , en la cara superior del cubo es $w_z/(2h)$. Esto indica que la fuerza producida por dichas partículas sobre la base superior del cubo es $dF_{w_z} = mw_z^2/h$. La fuerza total será la producida por todas las partículas del gas, que dividida por h^2 proporciona la presión del gas sobre la base superior del cubo, es decir:

$$p = \frac{\Delta F}{h^2} = \frac{mN\overline{w_z^2}}{V} \quad (2.1)$$

donde $\overline{w_z^2}$ es la media del cuadrado de w_z y $V = h^3$. Para planos perpendiculares a los ejes Y y X tenemos naturalmente

$$pV = mN\overline{w_x^2}, \quad pV = mN\overline{w_y^2} \quad (2.2)$$

por lo que sumando para las tres direcciones tenemos

$$pV = \frac{1}{3}mN\overline{w^2} = \frac{2}{3}N\overline{E_k} \quad (2.3)$$

¹Esta hipótesis es bastante fuerte y no es necesaria para el análisis cinético de los gases ideales. Se utiliza aquí con objeto de simplificar los cálculos.

donde $\overline{E_k}$ es la energía cinética media de las partículas del gas. La ecuación (2.3) puede ponerse en función del número de moles n del gas,

$$pV = \frac{2}{3}nN_A\overline{E_k} \quad (2.4)$$

y recordando la conocida ecuación de estado de los gases ideales $pV = nRT$, siendo R la constante molar de los gases, (ver apéndice B) tenemos

$$RT = \frac{2}{3}N_A\overline{E_k} \quad (2.5)$$

o bien introduciendo la constante de Boltzmann $k \equiv R/N_A$ (ver sec.2.2) tenemos finalmente

$$kT = \frac{2}{3}\overline{E_k}. \quad (2.6)$$

La ecuación 2.6 proporciona la interpretación física de la temperatura dentro de la teoría cinética, como proporcional a $2/3$ de la energía cinética media de una molécula de gas. La constante de proporcionalidad entre unidades de energía y de temperatura se denomina constante de Boltzmann, debido a la Ec.(2.7) planteada en un marco más abstracto. La unidad de temperatura se denomina kelvin² (símbolo K) (anteriormente a octubre de 1967 se denominaba grado kelvin) y se define como sigue:

Definición 2.1.1 (Temperatura Absoluta) *Se asigna al punto triple del H_2O el valor 273.16 K.*

La definición de K junto con el resto de unidades que determinan J , proporcionan para la constante de Boltzmann el valor (ver apéndice B) $k \approx 1.38 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$.

La definición 2.1.1 hace referencia a un intervalo de temperaturas, comprendido entre dos puntos fijos. Uno de ellos es $T = 0K$, que corresponde al reposo absoluto de un gas ideal según la Ec.(2.6). El otro punto fijo es el *punto triple* del H_2O . Recordamos que en el punto triple del H_2O coexisten tres formas de agregación del H_2O , líquido, sólido y gaseoso. Se demostrará en la sección 8 que el punto triple de una sustancia está unívocamente determinado eliminando así cualquier ambigüedad en la definición 2.1.1. Según la Ec. (2.6) tenemos que kT tienen dimensiones de energía y en consecuencia, en algunas ramas de la física es usual referirse a kT como temperatura, y por tanto medir la temperatura en unidades de energía.

2.2. Aproximación al concepto de entropía desde la física estadística. Gases ideales

Consideremos un sistema termodinámico aislado en equilibrio con las magnitudes que determinan su *macroestado* T , U y p constantes. La energía del sistema U se debe a las energías de cada molécula. Si pudiéramos determinar con precisión las posiciones y velocidades de todas las moléculas en distintos instantes de tiempos, obtendríamos resultados diferentes: para cada instante de tiempo habríamos determinado un *microestado* distinto para el mismo macroestado del sistema. Es claro pues que a cada macroestado le corresponde un número altísimo de microestados Γ . Referidos al gas ideal descrito por la Ec. (2.6), los microestados

²En honor William Thomson, Lord Kelvin, físico británico (1824-1907).

serían todas las ordenaciones de las moléculas que finalmente proporcionen la misma temperatura. La cantidad Γ se denomina *peso estadístico* o *probabilidad termodinámica*³ del estado termodinámico correspondiente. Admitiendo que un sistema evolucionará hacia su probabilidad máxima y que la probabilidad de cada microestado es la misma. En caso de que la Interacción entre las partículas que componen los subsistemas sea de corto alcance, podemos asumir que las probabilidades de dos subsistemas son multiplicativas. Definimos entonces la *magnitud aditiva* S denominada *entropía*⁴ como

$$\boxed{S = k \ln \Gamma} \quad (2.7)$$

Esta ecuación, establecida por **L. Boltzmann**⁵ relaciona el mundo microscópico de microestados (física estadística) con el mundo macroscópico de macroestados (termodinámica). El largo y tortuoso camino que recorrieron Boltzmann y otros científicos hasta llegar a la Ec. (2.7), es reconocido como una de las más bellas páginas del pensamiento humano. Según la ecuación (2.7), la constante de Boltzmann determina las unidades de S . En este sentido, el valor numérico k y sus unidades son arbitrarias siendo arbitraria también la unidad de T . Dado que las Ecs. (4.2) y (2.7) son cronológicamente posteriores a la aparición de las escalas termométricas, se ha elegido el valor de k de forma que se ajuste lo mejor posible a la tradición termométrica mediante la definición 2.1.1, adoptada en la XIII conferencia general de pesos y medidas en octubre de 1967.

La entropía es una magnitud de gran importancia, tanto es así que la función

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.8)$$

que proporciona la entropía de un sistema compuesto por r componentes con N_i partículas de la especie i se denomina *relación fundamental* del sistema por contener toda la información posible concerniente a dicho sistema termodinámico. De esta relación es posible obtener las ecuaciones de estado. La termodinámica no proporciona mecanismos generales para obtener la relación fundamental de un sistema termodinámico.

Esquemizamos seguidamente la obtención de la ecuación fundamental para los gases ideales utilizando la Ec.(2.7)

2.2.1. Ecuación fundamental del gas ideal

Para obtener la ecuación fundamental para gases ideales estimamos Γ sujeto a las condiciones macroscópicas del sistema termodinámico. El gas se compone de N partículas, en el interior de un volumen V , es decir, $\vec{r}_j \in V$ para $j = 1, 2, \dots, N$ por lo que $\Gamma \propto V^N$.

Por otra parte, si las partículas no interactúan entre sí, toda la energía interna del sistema es energía cinética,

$$\sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m (v_{jx}^2 + v_{jy}^2 + v_{jz}^2) = U \quad (2.9)$$

y por tanto

$$\Gamma \propto U^{(3N-1)/2} \propto \frac{U^{3N/2}}{\sqrt{U}} \quad (2.10)$$

³Nótese que $\Gamma \gg 1$, y por tanto no se ajusta al concepto matemático de probabilidad.

⁴Tomado de una palabra griega que significa *transformación*.

⁵Ludwig Boltzmann (1844-1906). La Ec. (2.7) está grabada en la tumba de L. Boltzmann, situada en el cementerio central de Viena, como homenaje a uno de los más ilustres profesores de la Universidad de Viena.

Finalmente, como la entropía es una función aditiva⁶ y tenemos un sistema de un solo componente, a de ser función de las *densidades* $\frac{U}{N}$ y $\frac{V}{N}$ y en consecuencia tenemos para Γ :

$$\Gamma = \frac{1}{\sqrt{\frac{U}{N}}} \left[e^C \frac{V}{N} \left(\frac{U}{N} \right)^{3/2} \right]^N, \quad (2.11)$$

donde la constante C puede depender del tipo de átomo. Utilizando la Ec. (2.7) se tiene

$$S = kN \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{N} + C \right) - \frac{k}{2} \ln \frac{U}{N} \quad (2.12)$$

y dado que $N \gg 1$, el segundo sumando de (2.12) es despreciable frente al primero y tenemos como ecuación fundamental para los gases ideales:

$$\boxed{S = kN \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{N} + C \right)} \quad (2.13)$$

⁶Las propiedades de las funciones aditivas se verán en la página 14

CAPÍTULO 3

Conceptos básicos y pincipios de la termodinámica.

3.1. Conceptos básicos

Seguidamente definimos uno de los conceptos más utilizados en termodinámica.

Definición 3.1.1 (Energía interna U) *La energía de un sistema en estado¹ de equilibrio, con respecto a un nivel de referencia se denomina **energía interna**² del sistema referida a dicho estado. Lo representamos como U .*

La energía interna se debe a interacciones de corto alcance, a nivel microscópico, entre las partículas del sistema, así como a su energía cinética. Es por tanto una magnitud aditiva.

Antes de seguir, necesitamos algunas definiciones:

Definición 3.1.2 (Sistema cerrado) *Un sistema se denomina cerrado si no trasfiere materia con el exterior del sistema.*

Definición 3.1.3 (Sistema aislado) *Sistema aislado es aquél que no intercambia ni materia ni energía con el exterior.*

Necesitaremos así mismo el siguiente concepto,

Definición 3.1.4 (Variables extensivas) *Para un sistema compuesto, sus valores son suma de los mismos en cada subsistema.*

Las variables extensivas son globales y dependen del tamaño del sistema.

Definición 3.1.5 (Variables intensivas) *Son locales, definidas en cada parte del sistema e independientes del tamaño del mismo. No son aditivas.*

El volumen y la entropía son, como sabemos, magnitudes extensivas, mientras que la presión o la temperatura son intensivas. Las variables extensivas pueden convertirse en específicas, por unidad de masa o molares, en este caso tendríamos variables intensivas.

¹Que corresponde a *macroestado*, según la denominación de la sección 2.2.

²Término introducido por **W. Thomson** (1852) y **R.J.E. Clausius** (1876)

3.2. Principios

En lo que sigue se enunciarán postulados en los que se fundamenta la termodinámica, cuya base, dentro de la termodinámica, es experimental y en este sentido deben entenderse de modo análogo a las leyes de Newton de la mecánica.

Postulado 3.2.1 (Equilibrio termodinámico) *Existen estados particulares, estados de equilibrio, de los sistemas simples que macroscópicamente están caracterizados completamente por las siguientes variables: energía interna U , volumen V y número de entidades elementales de los componentes químicos N_1, N_2, \dots, N_r .*

Las variables que caracterizan un estado termodinámico se denominan *variables de estado* y no dependen de la historia del sistema, solo del estado actual. Asociado a los estados de equilibrio tenemos el llamado Principio cero de la termodinámica como sigue:

Postulado 3.2.2 (Principio cero) *Dos sistemas puestos en contacto de forma que puedan intercambiar energía alcanzan el equilibrio termodinámico.*

El enunciado anterior no pretende ser completamente riguroso. Pretendemos dar una idea intuitiva del significado físico del principio cero. Un análisis más riguroso de este principio puede encontrarse en la referencia [2]. Históricamente el principio cero es posterior a los principios primero y segundo. En nombre de principio cero se debe a que en los textos de termodinámica precede a los otros dos. En el capítulo 4 se analiza con más detalle los distintos tipos de equilibrio. Los sistemas termodinámicos pueden evolucionar desde un estado de equilibrio hasta otro. Relacionado con esta evolución tenemos las siguientes definiciones:

Definición 3.2.1 (Proceso reversible) *El sistema evoluciona entre dos estados de equilibrio inicial y final pasando siempre por estados intermedios también de equilibrio.*

Definición 3.2.2 (Proceso irreversible) *Cuando el sistema, en su evolución pasa por estados intermedios que no son de equilibrio.*

Si un sistema termodinámico cerrado evoluciona de un **estado de equilibrio** A hasta otro **estado de equilibrio** B , el incremento de U puede que no corresponda con el trabajo producido W . Dado que la energía total se conserva, la diferencia $\Delta U - W$ denominada calor Q , es un tipo de energía no incluido en W . Enunciamos así el:

Postulado 3.2.3 (Primer principio de la termodinámica)

$$\Delta U = Q + W. \quad (3.1)$$

Supongamos un sistema cerrado de paredes fijas diatérmicas ($W = 0$) evolucionando del estado A al B . Tenemos por tanto $\Delta U = Q$. Vemos pues que el calor es una forma de fluir la energía a través de las paredes del sistema. Esta transmisión de la energía en ausencia de movimiento macroscópico se debe a la interacción entre los átomos del sistema y los del exterior en la frontera entre ambos.

Tanto Q como W son formas de transmisión de la energía por lo que no pueden ser variables de estado.

La ley de conservación de la energía, *primera ley de la termodinámica* o *imposibilidad del móvil perpetuo de primera especie*, y la consideración del calor como forma de energía resumen más de 250 años de investigaciones.

Definición 3.2.3 *Las paredes que no permiten el paso del calor se denominan adiabáticas, y las que si lo permiten diatérmicas.*

El siguiente postulado es fundamental tanto desde el punto de vista teórico como práctico, si bien, antes de enunciarlo necesitamos la siguiente definición:

Definición 3.2.4 (Ligadura interna) *Para un sistema compuesto, son ligaduras internas aquellas que impiden el intercambio de energía, de volumen o de materia entre los sistemas simples que constituyen el sistema compuesto.*

El siguiente postulado introduce la entropía como variable de estado.

Postulado 3.2.4 (Segundo principio de la termodinámica) *Existe una función, entropía³ S , de los parámetros extensivos de cualquier sistema compuesto, definida para los estados de equilibrio con la siguiente propiedad en ausencia de ligaduras internas: los valores de los parámetros extensivos maximizan la entropía respecto al conjunto de los estados de equilibrio ligados.*

Esta ley fue descubierta por **R.J.E. Clausius**⁴ y su fundamentación estadística fue establecida como hemos visto por **L. Boltzmann**⁵. Desde el punto de vista estadístico reconocemos en este postulado la tendencia de los sistemas termodinámicos a evolucionar hacia el macroestado más probable.

En las secciones 4.2 y 7 encontraremos distintos enunciados equivalentes para el postulado 3.2.4.

La aplicación directa de este postulado al problema 4, indica que la entropía en el proceso 4a aumenta.

La función

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) \quad (3.2)$$

a la que se refiere el postulado 3.2.4 se denomina como sabemos *relación fundamental* del sistema por contener toda la información posible concerniente al sistema termodinámico.

Postulado 3.2.5 (Entropía) *La entropía de un sistema compuesto es aditiva respecto a la de los subsistemas constituyentes. Es continua, diferenciable y es función monótona creciente de la energía.*

es decir:

$$S = \sum_i S_i \quad (3.3)$$

³Término introducido por R.J.E. Clausius en (1876)

⁴Rudolf Clausius, Físico alemán (1822-1888). Profesor en el politécnico de Zürich.

⁵Ver nota 5

y

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N_1, \dots, N_r} > 0 \quad (3.4)$$

La continuidad, monotonicidad y diferenciabilidad referidas en el postulado 3.2.5 hacen que la función entropía sea invertible respecto a la energía, pudiéndose obtener unívocamente U de (3.2) en la forma

$$U(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (3.5)$$

Las ecuaciones (3.2) y (3.5) son matemáticamente equivalentes y son formas alternativas de la relación fundamental. Para el desarrollo del formalismo termodinámico puede considerarse la Ec. (3.2) como ecuación de partida (*representación entrópica*) o bien la Ec. (3.5) (*representación energética*), con resultados equivalentes, como no podía ser de otra forma. En estas notas adoptamos la representación entrópica.

Nótese que la propiedad de aditividad del postulado 3.2.5 implica que la entropía sea *función homogénea de primer orden*

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r). \quad (3.6)$$

Es decir, si todos los parámetros extensivos de un sistema se multiplican por λ , la entropía resultante queda multiplicada también por λ . En particular, si tomamos $\lambda = \frac{1}{N}$, siendo N el número de partículas, tenemos:

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = N s \left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, \frac{N_1}{N}, \dots, \frac{N_r}{N} \right) \quad (3.7)$$

y para un sistema de un solo componente

$$S(U, V, N) = N s \left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N} \right). \quad (3.8)$$

Hemos utilizado s en (3.7) y (3.8) para referirnos a la entropía por partícula, que es función de *parámetros intensivos*, es decir, parámetros obtenidos como cociente, o cociente diferencial, de cantidades aditivas y en particular de parámetros específicos. La propiedad (3.8) se utilizó para obtener la Ec.(2.11).

4.1. Introducción

Para estudiar los procesos y cambios asociados a los parámetros extensivos hemos de calcular la diferencial primera de la ecuación fundamental (3.2):

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N_1, \dots, N_r} dU + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left. \frac{\partial S}{\partial N_j} \right|_{U, V, \dots, N_k} dN_j \quad (4.1)$$

Las derivadas parciales de la ecuación anterior definen distintas magnitudes termodinámicas intensivas:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N_1, \dots, N_r} \equiv \frac{1}{T} \quad (4.2)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N_1, \dots, N_r} \equiv \frac{p}{T} \quad (4.3)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial N_j} \right|_{U, V, \dots, N_k} \equiv \frac{-\mu_j}{T}. \quad (4.4)$$

Las Ecs. (4.2-4.4) definen la temperatura, la presión y el potencial químico del sistema. Volveremos en las secciones 5.2 y 7 sobre la definición de temperatura. Las Ecs. (5.2) y (6.5) mas adelante, mostrarán que el concepto de presión dado en (4.3) produce los mismos resultados que produciría la clásica definición mecánica.

Con las definiciones (4.2-4.4), la ecuación (4.1) toma la forma

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j}{T} dN_j. \quad (4.5)$$

Hemos definido los parámetros intensivos temperatura, presión y potenciales químicos en función de derivadas parciales de S , por lo que tenemos las siguientes relaciones funcionales:

$$T = T(U, V, N) \quad (4.6)$$

$$P = P(U, V, N) \quad (4.7)$$

$$\mu = \mu(U, V, N) \quad (4.8)$$

donde hemos supuesto, por fijar ideas, que tenemos un sólo tipo de partículas y entonces un único potencial químico. Las ecuaciones (4.6-4.8), que relacionan parámetros intensivos con parámetros extensivos se denominan **ecuaciones de estado**. El conocimiento de todas las ecuaciones de estado es equivalente al conocimiento de la ecuación fundamental.

La termodinámica proporciona conocimientos generales partiendo de la ecuación (3.2) o bien de las ecuaciones (4.6-4.8), pero no la forma explícita de dichas ecuaciones para cada sistema particular. Esta información ha de obtenerse experimentalmente o bien mediante argumentos de física estadística. Veremos un ejemplo de esto aplicado al los gases ideales en la sec. 5.

4.2. Equilibrio térmico

Aplicamos ahora el postulado 3.2.4 para encontrar las condiciones de equilibrio térmico de un sistema aislado ($U = cte$) compuesto por dos subsistemas simples A y B , separados por una pared fija no adiabática. Si bien U_A y U_B pueden variar, están sometidas a la restricción de conservación

$$U_A + U_B = cte. \quad (4.9)$$

Aplicando la Ec. (4.1) para la variación de entropía tenemos

$$dS = \left. \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right|_{V_A, N_{1A}, \dots, N_{rA}} dU_A + \left. \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right|_{V_B, N_{1B}, \dots, N_{rB}} dU_B \quad (4.10)$$

y utilizando la definición (4.2) queda

$$dS = \frac{1}{T_A} dU_A + \frac{1}{T_B} dU_B = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A \quad (4.11)$$

como $dS = 0$, según el postulado 3.2.4 tenemos que la temperatura de ambos subsistemas es la misma.

Supongamos ahora que los dos subsistemas se encuentran inicialmente en equilibrio térmico y separados por una pared con camisa adiabática, siendo próximas sus temperaturas de equilibrio T_A y T_B . Seguidamente se elimina la camisa adiabática y el sistema alcanza un nuevo equilibrio con iguales temperaturas para los subsistemas y con $\Delta S > 0$. Según la Ec. (4.11)

$$\Delta S \approx \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \Delta U_A \quad (4.12)$$

por lo que si $T_A < T_B$ ha de ser $\Delta U_A > 0$, es decir, la energía del subsistema mas frío aumenta y en virtud de (4.9) la del subsistema mas caliente disminuye.

Este resultado es equivalente a la segunda ley de la termodinámica, postulado 3.2.4, y puede expresarse de la siguiente forma:

No existe transformación alguna cuyo único resultado sea transferir calor (energía) de un cuerpo mas frío a otro mas caliente. (Postulado de Clausius)

Veremos aún otras formas de expresar el segundo principio de la termodinámica.

4.3. Equilibrio mecánico

Aplicamos seguidamente el postulado 3.2.4 para encontrar las condiciones para el equilibrio mecánico. Consideremos un sistema aislado compuesto por dos subsistemas separados por una pared diatérmica móvil impermeable a la materia.

Las restricciones impuestas por la ligadura son pues la Ec. (4.9) y

$$V_A + V_B = cte. \quad (4.13)$$

por lo que la (4.1) en este caso tiene la forma

$$dS = \left. \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right|_{V_A, N_{1A}, \dots, N_{rA}} dU_A + \left. \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right|_{U_A, N_{1A}, \dots, N_{rA}} dV_A + \left. \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right|_{V_B, N_{1B}, \dots, N_{rB}} dU_B + \left. \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right|_{U_B, N_{1B}, \dots, N_{rB}} dV_B \quad (4.14)$$

y utilizando (4.9), (4.13) y las definiciones de la página 15 tenemos

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A + \left(\frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} \right) dV_A = 0 \quad (4.15)$$

y dado que (4.15) ha de cumplirse para valores arbitrarios de dU_A y de dV_A , implica en el equilibrio, la igualdad de temperatura y presión de los dos subsistemas. Suponiendo $T_A = T_B$ y aproximando $\Delta S > 0$ mediante la ecuación (4.15) tenemos que si $P_A > P_B$ ha de ser $\Delta V_A > 0$

4.4. Equilibrio respecto al intercambio de materia

De forma análoga al estudio de las secciones precedentes obtenemos aquí las condiciones para el equilibrio relativas la potencial químico (definición (4.4)).

Consideramos un sistema compuesto por dos subsistemas unidos por una pared rígida diatérmica y permeable a la sustancia A con número total de partículas N_A . Las restricciones impuestas por la ligadura son pues la Ec. (4.9) y en lugar de (4.13) tenemos ahora

$$N_A + N_B = cte. \quad (4.16)$$

por lo que la (4.1) en este caso tiene la forma

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A - \left(\frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B} \right) dN_A = 0 \quad (4.17)$$

donde hemos utilizado (4.9), (4.16) y las definiciones dadas en la página 15. Concluimos pues que en el equilibrio, $T_A = T_B$ y $\mu_A = \mu_B$.

Razonando como en la sección 4.2 tenemos que la materia tiende a fluir desde las regiones con potencial químico alto hacia las regiones con potencial químico bajo.

El equilibrio termodinámico implica los tres tipos de equilibrio descritos anteriormente.

CAPÍTULO 5

Ecuaciones de estado de los gases ideales

5.1. Gases monoatómicos

Partiendo de la relación fundamental para los gases ideales monoatómicos (2.13)

$$S = kN \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{N} + C \right)$$

y aplicando (4.2, 4.3 y 4.4) tenemos

$$U = \frac{3}{2}NkT, \quad U = \frac{3}{2}nRT, \quad (5.1)$$

$$pV = NkT, \quad pV = nRT \quad (5.2)$$

$$\mu = -kT \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{N} + C - \frac{5}{2} \right] \quad (5.3)$$

La Ec. (5.2) es la conocida ecuación de estado de los gases ideales, que como veremos es válida también para gases ideales no necesariamente monoatómicos.¹ obtenida aquí a partir de argumentos estadísticos y de las definiciones de T y de p , identificando así p con la presión mecánica. Hemos utilizado $Nk = nR$ para escribir la parte derecha de las Ec. (5.1, 5.2) en función de n , número de moles. La constante R es conocida como *constante molar de los gases* y su valor es $R = kN_A \approx 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Restringiendo la Ec. (5.2) al caso de N y T constante tenemos $pV = cte$. Esta es la ley de **Boyle-Mariotte**. Si ahora hacemos N y p constante en (5.2) tenemos $V/T = cte$, ley de **Gay-Lussac**. Estas dos leyes experimentales son naturalmente anteriores a la Ec. (5.2).

En 1834, **Émile Clapeyron** publica la ecuación de estado de los gases ideales en la forma $pV/T = cte$ donde la constante es proporcional a la cantidad de gas, pero Clapeyron no llega a advertir la existencia de una constante universal para todos los gases ideales.

¹Una ecuación similar fue propuesta por Jacobus Henricus Van't Hoff, químico holandés (1852-1911), para describir la presión osmótica en disoluciones diluidas. Recibió el premio Nobel de química en 1901. En su honor un cráter de la Luna tiene su nombre.

Para ello fue necesario incorporar la hipótesis de **Amadeo Avogadro** propuesta en 1811 y rescatada del olvido en 1860 en un congreso de química en Karlsruhe². La hipótesis de Avogadro puede enunciarse así: *un mol de cualquier gas ideal ocupa el mismo volumen para una presión y temperatura determinada*, es decir, el volumen no se debe al tamaño de las moléculas, por ser estas de volumen despreciable frente al volumen vacío, sino al número de ellas. Esto está asumido implícitamente en la expresión $\Gamma \propto V^N$ que nos condujo a la Ec. (5.2). La propia ecuación (5.2) incluye toda la historia anterior. La pregunta 3e en la sección de problemas hace referencia a esta hipótesis para el aire.

5.2. Medida de la temperatura

Para la medida de la temperatura, hemos de elegir un sistema (termómetro) a cuyas isothermas le asignaremos los números adecuados y seguidamente elegimos en dicho sistema una *variable termométrica* fácil de medir que cambiará con la temperatura. En el siguiente ejemplo, el sistema está compuesto por un gas ideal y la variable termométrica es una distancia.

Fijando N y V en la ecuación de estado de los gases ideales tenemos p proporcional a T . Esto hace posible construir un *termómetro de gas a volumen constante* como el de la figura (5.1). El tubo de caucho D se utiliza para enrasar el nivel de Hg de forma que el volumen del gas permanezca constante a V_0 . Con esto tenemos $T(h)$ como sigue

$$T = \frac{V_0 \rho_{\text{Hg}} g h}{nR} \quad (5.4)$$

donde ρ_{Hg} es la densidad del Hg. Naturalmente, los rangos de temperatura a medir y las condiciones de trabajo determina la elección del tipo de termómetro. Un excelente revisión sobre los distintos termómetros puede verse en la ref. [7]. A partir de este termómetro se puede definir T y recorriendo el camino inverso demostrar la definición (4.2).

5.2.1. Futura definición de kelvin

Se puede definir el kelvin utilizando la relación (2.6) u otra relación de proporcionalidad similar entre energía y temperatura. Para ello es necesario determinar ΔE con error relativo inferior al conseguido actualmente para K utilizando la definición 2.1.1. En ese caso, se asignará un valor a la constante k y utilizando una relación de proporcionalidad similar a (2.6) se determinará el valor del kelvin. Esta situación no es nueva en metrología. Actualmente se miden incrementos de tiempo Δt con mas precisión que de longitud Δl . Esto hace que se defina el segundo en base a experimentos donde se determinan incrementos de tiempo (ver sección A.1), se asigna un valor fijo a la velocidad de la luz en el vacío c (ver cuadro B.1) y se define el metro mediante la relación de proporcionalidad $\Delta l = c\Delta t$ (ver sección A.1).

Se estima que en los próximos años, la definición actual de K cambiará en el sentido

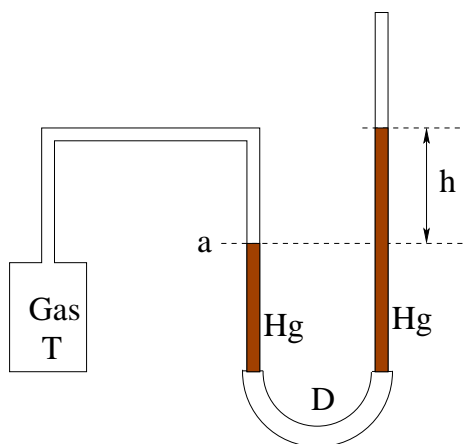


Figura 5.1: Termómetro de gas. el tubo flexible D permite mantener constante el nivel a del Hg.

²Ciudad donde se encuentra la escuela politécnica más antigua de Alemania.

explicado³. Recientemente se han propuesto experimentos que posibilitarían dicho cambio⁴.

5.3. Gases ideales con diferentes especies de átomos

En un sistema cerrado, con N_j átomos de las especies $j = 1 \dots r$, las cantidades N_j se conservan por separado y en consecuencia, la entropía depende de V , U y N_j según las ecuaciones (3.2) y (4.5) que reproducimos a continuación:

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r), \quad dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j}{T}dN_j$$

Sin embargo, cuando los átomos están permanentemente agrupados en un sólo tipo de moléculas (no hay disociación, ni reacciones químicas apreciables), el problema se asemeja al de sistemas con una sola especie de átomos. Para un gas ideal de N moléculas diatómicas, por ejemplo, resulta de nuevo $\Gamma \sim V^N$ (aún cuando hay $2N$ átomos). Por el contrario, la condición de energía dada toma forma

$$\sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{2}m_a(v_{jxa}^2 + v_{jya}^2 + v_{jza}^2) + \frac{1}{2}m_b(v_{jxb}^2 + v_{jyb}^2 + v_{jzb}^2) + U_p(D_j) \right) = U \quad (5.5)$$

donde $U_p(D_j)$ es la energía de interacción entre los átomos a y b de la molécula j que depende de la distancia interatómica en la molécula j , D_j . Haciendo el desarrollo de Taylor hasta el segundo orden de $U_p(D)$ en torno al mínimo tenemos:

$$U_p = U_{min} + \frac{1}{2} \frac{d^2 U_p}{dD^2} \Big|_{D=min} (D - D_{min})^2 + \dots \quad (5.6)$$

y la Ec. (2.10) pasa a

$$\Gamma \propto U^{(7N-1)/2} \propto \frac{U^{7N/2}}{\sqrt{U}} \quad (5.7)$$

donde se ha puesto $U - NU_{min} \rightarrow U$, es decir, del nivel de referencia (ver la definición 3.1.1) se ha abstraído la energía interna de enlace químico. Este último resultado es sin embargo de validez limitada por la suposición $U_p(D)$. El interior de una molécula requiere ser analizado por Física Cuántica. En general, para un gas ideal de moléculas arbitrarias se puede poner, razonablemente,

$$\Gamma \propto \frac{U^{N/(\gamma-1)}}{\sqrt{U}} \quad (5.8)$$

de lo que se siguen la ecuación característica y de estado para gases ideales con diferentes especies de átomos.

$$S = nR \left[\ln \frac{V}{n} + \frac{1}{\gamma-1} \ln \frac{U}{n} + C \right], \quad U = \frac{nRT}{\gamma-1}, \quad pV = nRT, \quad (5.9)$$

³Workshop on Methods for New Determinations of the Boltzmann Constant (Enero de 2005), PTB, Berlin.

⁴Ver por ejemplo, C. Daussy *et al*, *Direct Determination of the Boltzmann Constant by an Optical Method.*, Physical Review Letters **98**, 250801 (2007).

donde la constante γ se denomina *coeficiente de Poisson*⁵ o *coeficiente adiabático* del gas considerado y depende del tipo de molécula [$1/(\gamma - 1) = 3/2 \rightarrow \gamma = 5/3$ para monoatómicas] y del intervalo de temperatura considerado. Vemos que la energía interna del gas ideal sólo depende de la temperatura. Esto se conoce como *ley de Joule*. Según la ecuación (5.9), para el incremento de entropía entre dos estados 1 y 2 que mantienen el número de moles, tenemos

$$\Delta S = nR \left[\ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} \right]. \quad (5.10)$$

En caso de que ambos estados tengan la misma entropía, haciendo $\Delta S = 0$ de la Ec. (5.10) tenemos:

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \quad (5.11)$$

o bien

$$p_2 V_2^\gamma = p_1 V_1^\gamma \quad (5.12)$$

que es la llamada *ecuación de Poisson*. Naturalmente, de las anteriores tenemos:

$$T_2^\gamma p_2^{1-\gamma} = T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} \quad (5.13)$$

En una transformación adiabática y reversible, donde $\Delta S = 0$ a lo largo de todo el proceso, derivando la ecuación de Poisson obtenemos su pendiente en un diagrama pV . Comparando el resultado con la pendiente de una isoterma en el mismo diagrama tenemos:

$$\left. \frac{dp}{dV} \right|_{\Delta S=0} = \gamma \left. \frac{dp}{dV} \right|_T. \quad (5.14)$$

Esta ecuación se conoce como *relación de Reech*⁶.

5.4. Mezcla de gases ideales

Consideremos el sistema A , formado por dos volúmenes separados e iguales V , conteniendo a igual temperatura T , N_1 moléculas de un gas ideal 1, y N_2 de otro 2 respectivamente. Dado que U y S son extensivas, resulta,

$$\text{A) } \begin{array}{|c|} \hline V, T \\ \hline N_1 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|} \hline V, T \\ \hline N_2 \\ \hline \end{array} \quad \text{B) } \begin{array}{|c|} \hline V, T \\ \hline N_1, N_2 \\ \hline \end{array}$$

$$U_A = \frac{N_1 k T}{\gamma_1 - 1} + \frac{N_2 k T}{\gamma_2 - 1}, \quad (5.15)$$

$$S_A = N_1 k \left[\ln \frac{V}{N_1} + \frac{\ln T}{\gamma_1 - 1} + C_1^* \right] + N_2 k \left[\ln \frac{V}{N_2} + \frac{\ln T}{\gamma_2 - 1} + C_2^* \right] \quad (5.16)$$

⁵Siméon Denis Poisson, físico y matemático francés (1781-1840). Se inició precozmente; a los 18 años publicó una memoria de diferencias finitas. Destacó por sus descubrimientos en electricidad, geometría diferencial y la teoría de probabilidades.

⁶La relación de Reech no es exclusiva de los gases ideales.

donde: $C^* = C + \frac{1}{\gamma-1} \ln \frac{k}{\gamma-1}$. Consideremos ahora el sistema B, en el que ambos gases coexisten en el mismo volumen V . Debido a que la interacción entre moléculas es despreciable, se tiene, en general,

$$U = \sum_l \frac{N_l k T}{\gamma_l - 1} \quad , \quad S = k \sum_l N_l \left[\ln \frac{V}{N_l} + \frac{\ln T}{\gamma_l - 1} + C_l^* \right], \quad (5.17)$$

donde l numera las especies que forman la mezcla. La presión $p \equiv T \partial S / \partial V = k T \sum N_l / V$ es suma de las presiones “parciales” $N_l k T / V$ de las especies;

$$p = \sum_l p_l \quad \text{donde} \quad p_l = \frac{n_l R T}{V}. \quad (5.18)$$

Esta ecuación se conoce como *ley de Dalton*⁷. Tenemos evidentemente que $p_l = x_l p$ donde $x_l = n_l / n$ es la *fracción molar del gas*. Existen paredes (membranas) semipermeables que permiten el libre paso de unas especies e impiden totalmente el de otras.

Si un embolo en equilibrio mecánico separa dos volúmenes de gases ideales diferentes con igual temperatura, conteniendo N_1 y N_2 moléculas, y se retira ese embolo sin aporte de energía, de acuerdo con el postulado 3.2.4, la entropía aumenta. El alumno puede calcular el incremento de entropía, $\Delta S = -nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) > 0$ llamado entropía de mezcla; naturalmente, resulta $\Delta S = 0$ si los gases a ambos lados eran el mismo gas.

⁷John Dalton (1766-1844) Físico y Químico inglés. En 1803 expuso la hipótesis atómica. En 1794 descubrió la ceguera de los colores que él padecía.

CAPÍTULO 6

Derivadas de funciones termodinámicas

Antes de analizar algunas derivadas de funciones termodinámicas conviene estudiar el balance de la energía interna.

6.1. Balance de energía interna

Si un sistema no está cerrado pero los valores de U , V , y N_j , evolucionan siempre próximos al equilibrio, de la Ec. (4.5) tenemos la *relación de Gibbs*

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \quad (6.1)$$

o bien en su forma integral

$$\Delta U = \int TdS - \int pdV + \sum_{j=1}^r \int \mu_j dN_j, \quad (6.2)$$

Dado que los macroestados inicial y final son también de equilibrio, ΔU es la variación de energía interna, Ec. (3.1). Consideremos ahora que $dN_j = 0$ para todas las especies. En particular podemos suponer que solamente hay una especie y el sistema está cerrado. Con (6.2) y (3.1) tenemos

$$\Delta U = Q + W = \int TdS - \int pdV, \quad (6.3)$$

Si no hay desplazamiento de fronteras no hay trabajo (macroscópico) de las fuerzas exteriores de contacto y de (6.3) tenemos

$$\Delta U = Q = \int TdS, \quad (6.4)$$

Vemos pues que Q es el resultado de la interacción entre átomos del sistema y del exterior en la frontera entre ambos, interacción que puede naturalmente transferir energía de unos a otros aunque no haya movimiento macroscópico. Nótese que el calor no es una forma de energía sino un modo de transferirla.

Consideremos un proceso adiabático reversible en el que la transferencia de calor es despreciable, bien porque la zona de contacto entre sistema y exterior sea pequeña, bien por el tipo de material del contacto. En un proceso adiabático U puede variar si $V \neq \text{cte}$, y por tanto

$$\Delta U = W = - \int p dV \quad (6.5)$$

Esta ecuación es la expresión del trabajo utilizada en Estática de Fluidos en Física I. Identificamos así la presión definida aquí según la Ec. (4.3) con la presión utilizada en Física I. Típicamente, el término $-\int p dV$ es sólo apreciable en gases.

Naturalmente, de la Ec. (6.3) no se debe inferir la igualdad término a término. Se tiene en general que $Q \neq \int T dS$ y $W \neq -\int p dV$, si bien, para procesos reversibles tenemos $Q = \int T dS$ y $W = -\int p dV$. En este sentido el alumno puede comparar el cálculo del trabajo en un proceso irreversible, (procesos 8a y 8d de la sección de problemas) con el de un proceso reversible (pregunta 8c)

6.2. Derivadas de funciones termodinámicas

Se define la capacidad calorífica a volumen constante C_V en la forma, $C_V \equiv \partial U / \partial T|_{V,N}$. Esta derivada tienen una gran importancia porque mientras la ecuación (6.1) describe la variación de U en un proceso, la variable que determina el equilibrio, fácilmente medible, es la temperatura. Se deduce fácilmente la igualdad $C_V = T \partial S / \partial T|_{V,N}$. En un proceso en que V y N son constantes se tiene

$$\Delta U = Q = \int T dS = \int C_V dT. \quad (6.6)$$

Se define la capacidad calorífica a presión constante en la forma $C_p \equiv \partial H / \partial T|_{p,N}$ donde la función $H \equiv U + pV$ se llama entalpía, una cantidad de especial interés para el análisis de fluidos en movimiento. De la relación

$$dH = T dS + V dp + \mu dN \quad (6.7)$$

se obtiene $C_p = T \partial S / \partial T|_{p,N}$. En un proceso en que p y N son constantes resulta

$$\Delta H = Q = \int T dS = \int C_p dT. \quad (6.8)$$

Otras derivadas básicas son los coeficientes de dilatación isobárica, $\alpha \equiv \partial \ln V / \partial T|_{p,N}$, y compresibilidad isoterma, $\kappa \equiv -\partial \ln V / \partial p|_{T,N}$; en general, se tiene $C_p - C_V = TV\alpha^2 / \kappa$. Para gases ideales, resulta $\alpha = 1/T$, $\kappa = 1/p$, $C_p = \gamma C_V$ ($H = \gamma U$) y la *relación de Mayer*¹ $C_p - C_V = Nk \equiv nR$. En sólidos y líquidos, α , κ y el volumen molar son mucho menores y se puede escribir $C_p \simeq C_V$ o simplemente C . Para muchos sólidos se tiene $C \simeq 3nR$, siendo n el total de moles de sus átomos. La capacidad del agua es 1 cal/K, ó $R/2$, por gramo, lo que de nuevo resulta en el valor $3R$ por mol de átomos (6g). En sólidos y líquidos se tiene $T dS \simeq C dT$ es decir $dS \simeq C \frac{dT}{T}$, por tanto $\Delta S \simeq C \Delta \ln T$.

¹Médico alemán (1814-1878). Fue el primero en enunciar el principio de conservación de la energía.

Otras relaciones de interés pueden obtenerse a partir de la energía libre de Gibbs², $G \equiv U + pV - TS$, es claramente extensiva ; por tanto se puede escribir también $G = N \times \Psi(p, T)$, de donde igualando las dos expresiones resultantes para dG , y usando (6.1) se tiene

$$N \left(\frac{\partial \Psi}{\partial p} dp + \frac{\partial \Psi}{\partial T} dT \right) + \Psi dN = dG = \mu dN + V dp - SdT, \quad (6.9)$$

por tanto

$$\Psi \equiv \mu \quad , \quad \partial \mu / \partial p|_T = V/N \quad , \quad \partial \mu / \partial T|_p = -S/N. \quad (6.10)$$

²Físico norteamericano (1839-1903). Profesor en la universidad de Yale.

Una máquina térmica obtiene energía macroscópica de energía interna. En la máquina, un sistema M (el motor) intercambia calor con otros sistemas llamados focos térmicos para realizar un trabajo neto W' sobre el exterior. Se acostumbra a utilizar la notación $W = -W'$ de forma que $W' > 0$ si se extrae trabajo de la máquina.

Se exige que M pueda funcionar indefinidamente y esto supone, esencialmente, que M funcione cíclicamente, lo que, por otra parte, es técnicamente conveniente. El rendimiento de la máquina se mide por el cociente

$$\eta \equiv \frac{W'}{\sum(Q > 0)} \quad (7.1)$$

donde las cantidades están evaluadas para un ciclo. Supóngase que los procesos en la máqui-

na son reversibles, y en particular que cuando M intercambia calor con un foco, tiene la temperatura de éste. En este caso tenemos

$$\Delta U_M = Q - W' = 0, \quad (7.2)$$

dato que ΔU_M es variable de estado y por tanto su incremento en un ciclo es nulo. La ecuación (7.2) sugiere que $\eta = 1$. El problema surge al evaluar Q :

$$Q = \int_{\text{ciclo}} T dS = T \Delta S_M = 0, \quad (7.3)$$

donde naturalmente hemos usado el hecho de que S es variable de estado. Esto conduce a $W' = 0$. Este resultado se conoce como la *imposibilidad del móvil perpetuo de segunda especie*, esto es,

No se puede extraer trabajo cíclicamente de un solo foco. (Postulado de Lord Kelvin)

Es decir, es imposible construir un barco que extraiga calor de forma cíclica de mar (foco) y lo convierta en trabajo para navegar sin consumir combustible. Está claro que en este caso

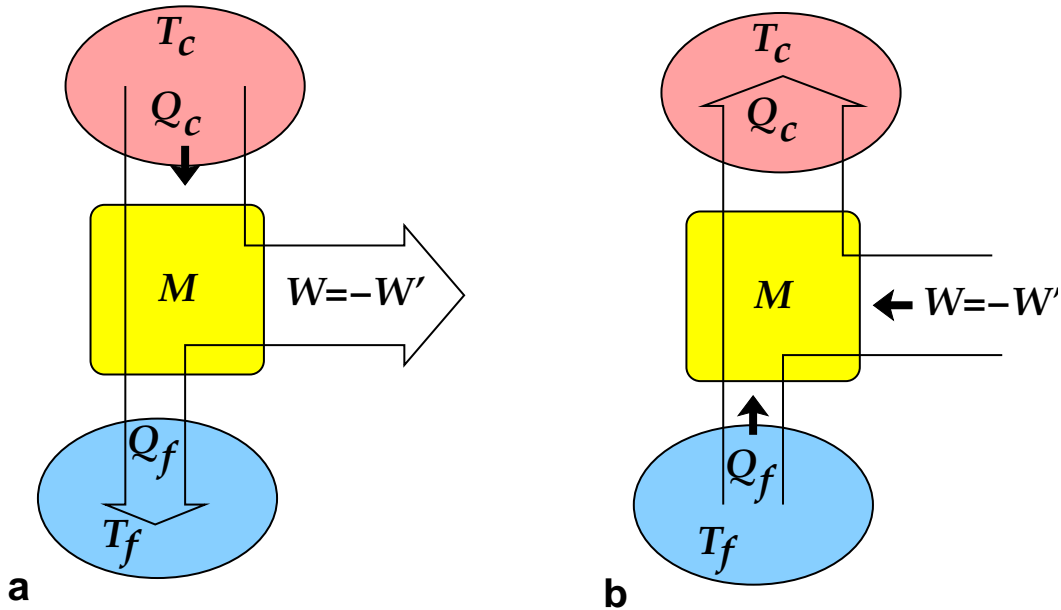


Figura 7.1: a) Máquina térmica trabajando entre dos focos a temperaturas T_c y T_f siendo $T_c > T_f$. Para los calores y el trabajo intercambiado tenemos $Q_c > 0$, $Q_f < 0$ y $W < 0$. b) Máquina térmica funcionando en sentido inverso. Funciona como refrigerador o como bomba de calor. Para los calores y el trabajo intercambiado tenemos $Q_c < 0$, $Q_f > 0$ y $W > 0$.

no se violaría el principio de la conservación de la energía (imposibilidad del móvil perpetuo de primera especie) ya que es de la entropía de donde emana la imposibilidad. El postulado de Lord Kelvin es equivalente al postulado 3.2.4, segundo principio de la termodinámica.

Necesitamos pues al menos dos focos (ver Fig. 7.1.a), uno frío a temperatura T_f y otro caliente a temperatura T_c . El ciclo reversible se consigue uniendo las isothermas a temperaturas T_f y T_c mediante dos adiabáticas en cuatro procesos como sigue (ver Fig. (7.2)):

1. Evolución isoterma. La máquina a T_c absorbe calor del foco caliente.
2. Expansión adiabática hasta conseguir T_f .
3. Evolución isoterma. La máquina cede calor al foco frío.
4. Compresión adiabática hasta conseguir T_c .

La máquina así definida se llama *máquina de Carnot*¹. Tenemos pues para un ciclo

$$\begin{aligned} 0 &= \Delta U_M = Q_c + Q_f - W' \\ 0 &= \Delta S_M = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \end{aligned} \quad (7.4)$$

por lo que $Q'_f = Q_c \frac{T_f}{T_c}$ y finalmente tenemos para el rendimiento de la máquina de Carnot

$$\eta = \frac{W'}{Q_c} = \frac{Q_c - Q'_f}{Q_c} = \boxed{1 - \frac{T_f}{T_c}} \quad (7.5)$$

¹Sadi Nicolas Carnot. Ingeniero francés. (1796-1832). Sus obras fueron salvadas del olvido por Kelvin y Clapeyron.

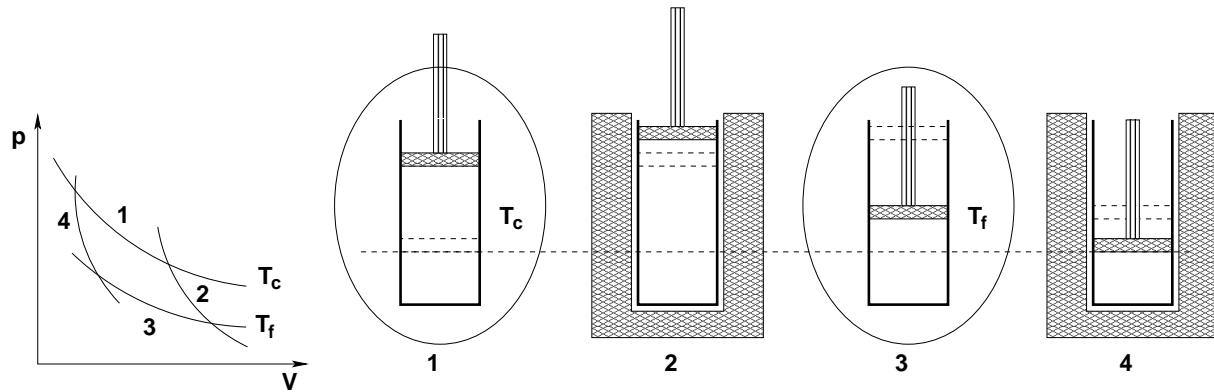


Figura 7.2: Máquina de Carnot. Diagrama pV para una sustancia que no cambia de fase durante el ciclo. Esquema de funcionamiento en si la sustancia está contenida en un cilindro.

Supongamos ahora una máquina térmica donde, durante los intercambios de calor, la temperatura de la sustancia y la de los focos térmicos no coinciden. En este caso la máquina es irreversible aproximándose mejor a las máquinas reales. Aún así, $\Delta S_M = 0$ en un ciclo, pero los incrementos parciales reflejados en la ecuación (7.4) ya no son en general válidos. Sin embargo, podemos evaluar el incremento de entropía del universo producido por cada ciclo de la máquina, esto es:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_M + \Delta S_c + \Delta S_f = \frac{Q'_c}{T_c} + \frac{Q'_f}{T_f} \quad (7.6)$$

donde $\Delta S_M = 0$ y $\Delta S_{univ} \geq 0$. Utilizando la primera de las ecuaciones (7.4) junto con la ecuación (7.6) tenemos:

$$\eta = \frac{W'}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c} - \frac{T_f}{Q_c} \Delta S_{univ} \quad (7.7)$$

Vemos pues como la irreversibilidad produce un incremento de entropía en el universo reduciendo el rendimiento. Para un ciclo reversible tenemos $\Delta S_{univ} = 0$ recuperando el rendimiento de Carnot.

Nótese que el rendimiento de la máquina de Carnot es función de las temperaturas de los dos focos y no de la sustancia utilizada en el ciclo. Esta circunstancia puede utilizarse para definir la temperatura, llamada *temperatura termodinámica* que una vez más se comprueba que coincide con las definiciones anteriores. Nótese que la máquina de Carnot es reversible y por tanto tiene potencia nula. En este sentido, más que una máquina es un *gedankenexperiment*².

Si hay más de dos focos (incluso una infinidad continua de ellos), se encuentra fácilmente que $\eta < 1 - T_{min}/T_{max}$, donde T_{max} y T_{min} son las temperaturas máxima y mínima del conjunto de focos.

Si una máquina térmica funciona en sentido inverso al descrito, tal como muestra la figura 7.1.b, no produce trabajo, sino que se la tiene que suministrar trabajo y esta transporta calor del foco frío al caliente (recuérdese el postulado de Clausius en la sección 4.2). Si nuestro

²Expresión alemana para designar experimentos imaginarios. La expresión se hizo internacional durante el desarrollo de la Física Cuántica en la primera mitad del siglo XX.

interés en este caso es extraer calor del foco frío, podemos tener un refrigerador o de una máquina de aire acondicionado. Se define la *eficiencia frigorífica* como

$$\epsilon = \frac{|Q_f|}{W}. \quad (7.8)$$

Nótese que en este caso $0 \leq \epsilon < \infty$.

Por otra parte, si nuestro interés es introducir calor en el foco caliente tenemos una bomba de calor. Se define la *eficiencia de bomba de calor* como

$$\nu = \frac{|Q_c|}{W}. \quad (7.9)$$

Nótese que ahora $1 \leq \nu < \infty$ consiguiéndose el menor valor $\nu = 1$ para el caso disipativo puro.

Según la Ec. (7.4) tenemos

$$\epsilon = \frac{|Q_f|}{|Q_c| - |Q_f|} \quad \text{y} \quad \nu = \frac{|Q_c|}{|Q_c| - |Q_f|} \quad (7.10)$$

y los límites $\epsilon \rightarrow \infty$ y $\nu \rightarrow \infty$, es decir $W \rightarrow 0$ o bien $|Q_f| = |Q_c|$ con $Q_c \neq 0$, representan una máquina térmica con el único efecto de transferir calor del foco frío al caliente, en contradicción con el postulado de Clausius (ver sección 4.2). Finalmente tenemos $\nu = \epsilon + 1$.

En ciertas condiciones, las variables intensivas de un sistema cerrado en equilibrio pueden diferir de una parte a otra del sistema (aunque ninguna de ellas sea ella misma un subsistema cerrado); se dice que el sistema presenta diferentes estados de agregación o fases. Sean 1 y 2 dos fases de un sistema cerrado; en el equilibrio será máxima la entropía

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2) \quad (8.1)$$

sujeta a las restricciones $V_1 + V_2 = V_0$, $N_1 + N_2 = N_0$ y $U_1 + U_2 = U_0$. Como anteriormente, se obtienen ahora que junto con $T_1 = T_2 = T$ y $p_1 = p_2 \rightarrow p$ tenemos

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p). \quad (8.2)$$

Como 1 y 2 son macroscópicamente diferentes, por hipótesis, μ_1 y μ_2 son diferentes funciones de T y p , y la ecuación (8.2) es una curva en el plano (p, T) . Existen fases gaseosa, líquida y una o más fases sólidas. Puede haber hasta tres fases en equilibrio simultáneo (en el punto *triple t*, proyección de la línea triple sobre el plano $p - T$. Ver fig. (8.2)) determinado por dos ecuaciones (Recuérdese los comentarios a la def. 2.1.1 en la página 8)

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) = \mu_3(T, p). \quad (8.3)$$

La curva de equilibrio líquido-gas termina en un punto *crítico* P_c (ver fig. (8.2)): en P_c son iguales en ambas fases no sólo p , T y μ sino también *todas* las variables intensivas (ρ , e_i , etc.). Gas y líquido no son fases enteramente diferentes (carecen de simetrías, como los cristales); rodeando el punto P_c se puede ir, en el plano p , T , de una a otra fase en la curva de equilibrio sin cruzarla.

Diferenciando la ecuación (8.2) *sobre la curva de equilibrio*, $d\mu_1 = d\mu_2$, se tiene, teniendo en cuenta (6.10)

$$-\frac{S_1}{N_1}dT + \frac{V_1}{N_1}dp = -\frac{S_2}{N_2}dT + \frac{V_2}{N_2}dp, \quad (8.4)$$

o bien, dividiendo por la masa de una molécula,

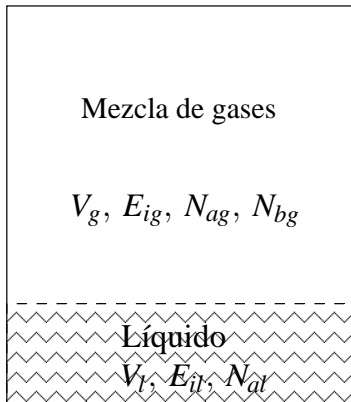
$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (8.5)$$

donde s y v son entropía y volumen por unidad de masa o específicos. En un cambio de fase reversible a temperatura T el calor de cambio de fase por unidad de masa, L , es

$$L = \int T ds = T(s_2 - s_1), \quad (8.6)$$

y como p también se mantiene constante, $L = h_2 - h_1$ ($h \equiv$ entalpía específica). Se tiene así la ecuación de Clausius-Clapeyron válida sobre la curva de equilibrio.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)} \quad (8.7)$$



Si 1 es líquido y 2 es gas (vapor) se tiene usualmente $v_2 \gg v_1$. Esto equivale, de acuerdo con (6.10), a ignorar la dependencia de μ_l con p , escribiendo (8.2) en la forma $\mu_l(T) = \mu_g(p, T)$. Suponiendo además ideal al gas, se tiene $v_2 = RT/\mu_m p$ ($\mu_m \equiv mN_A$, masa molar) y tomando $L \simeq \text{cte}$, resulta

$$\frac{dp}{dT} \simeq \frac{\mu_m L p}{RT^2} \quad (8.8)$$

por lo que separando variables e integrando tenemos

$$p(T) \simeq p^* e^{-\mu_m L/RT}. \quad (8.9)$$

La función $p(T)$ se llama presión de vapor, p_v . Se deja como ejercicio analizar las regiones de los parámetros donde la curva $p_v(T)$ es concava hacia arriba como indica la figura (8.2).

Sea ahora un líquido a en equilibrio con su vapor, considerado como un gas ideal (ver Fig. (8.1)), estando éste mezclado a un segundo gas ideal b . El máximo de la entropía

$$S = S_l(U_l, V_l, N_{al}) + S_g(U_g, V_g, N_{ag}, N_{bg}) \quad (8.10)$$

sujeto a las restricciones $V_l + V_g = V_0$, $N_{al} + N_{ag} = N_{a0}$ y $U_l + U_g = U_0$ satisface las condiciones $T_l = T_g = T$ $p_l = p_g = p_{ag} + p_{bg} = p$

$$\mu_{al}(T) = \mu_{ag}(p_{ag}, T) \quad (8.11)$$

(μ_{ag} no depende de la presión total p sino de la parcial del gas a). De (8.11) se obtiene

$$p_{ag}(T) = p_v(T). \quad (8.12)$$

Para una presión p dada la temperatura de ebullición $T_e(p)$ se define por la igualdad $p_v(T_e) = p$ donde la presión de vapor es igual a la de ebullición. Puede haber equilibrio a cualquier $T < T_e$, pero no si $T > T_e$. La evaporación es un fenómeno superficial localizado en la separación de las dos fases y puede darse para $T < T_e$ (ver figura (8.3)). La ebullición es un fenómeno que se produce en un volumen de líquido.

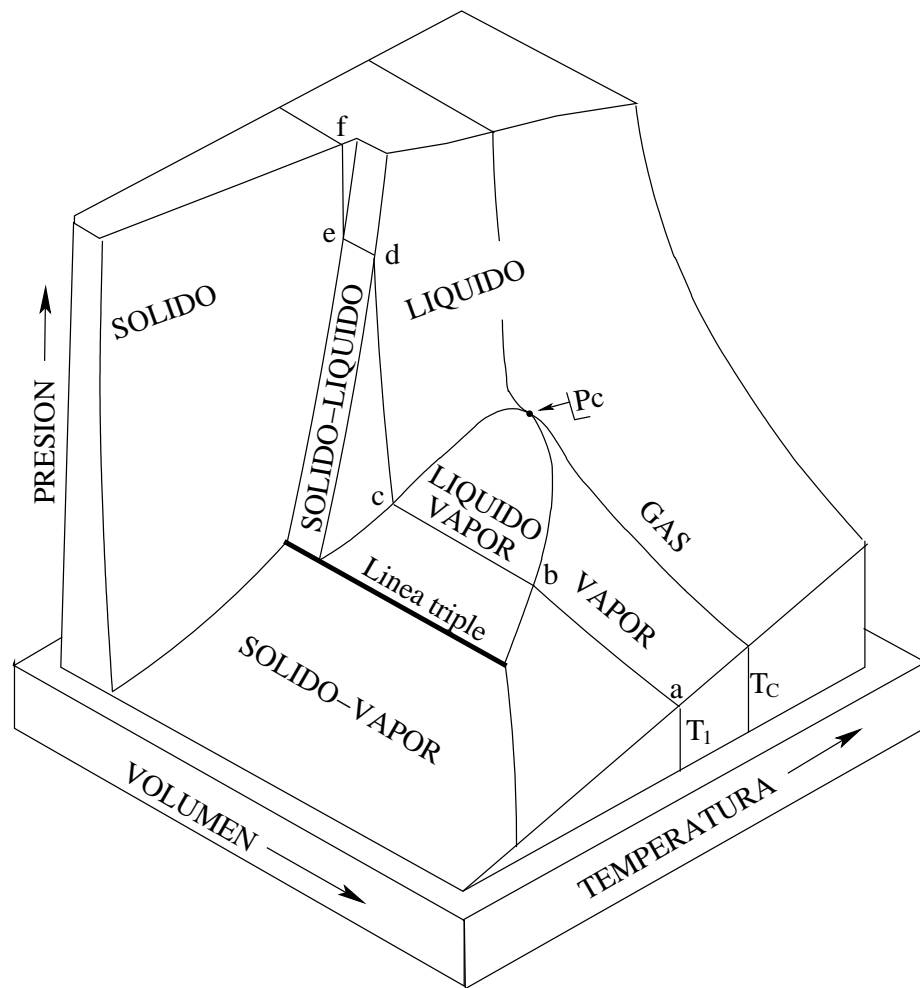


Figura 8.2: Superficie $p - V - T$ de una sustancia que se contrae al solidificarse. La isoterma T_1 presenta dos tramos isobáricos $b - c$ y $d - e$ donde coexisten dos fases.



Figura 8.3: Evaporación de H_2O en la superficie de árboles con $T < T_e$.

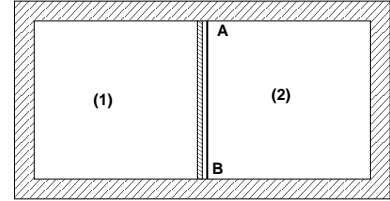
1. Para cierto sistema termodinámico, la relación fundamental es:

$$S(U, V, N) = \left(\frac{C^2 N_*}{T_* V_*} U V N \right)^{\frac{1}{3}}$$

donde $C N_* T_* V_*$ son constantes.

- a) Hallar p y μ en función de T , V , y N .
 - b) Hallar la variación de p con V para S y N constantes.
2. Suponiendo que en una atmosfera planetaria de gas monoatómico y en reposo, la entropía específica no varía con la altura z , determinar su gradiente térmico dT/dz .
3. Sabiendo que en el aire las moléculas de N_2 y O_2 están en proporción cuatro a uno, que $\rho_{aire} \approx 10^{-3} g cm^{-3}$ y que el radio de la molécula de N_2 o de O_2 es $2 \cdot 10^{-10} m$, se pide:
- a) Masa media de la molécula de aire.
 - b) Moléculas por cm^3 en el aire líquido suponiendo que las moléculas están perfectamente empaquetadas.
 - c) ρ_{aire} líquido.
 - d) Distancia media entre las moléculas de aire.
 - e) Sabiendo que el alcance de las fuerzas intermoleculares es como el radio de la molécula, ¿puede considerarse el aire como gas ideal? (ver la definición (1.0.2) y la pag.19) .

4. En un recipiente de volumen V_0 y paredes adiabáticas, existen en AB una lámina adiabática y un émbolo no adiabático que puede deslizarse sin rozamiento por el interior del cilindro, sujetos ambos por topes. Inicialmente AB divide al recipiente en dos volúmenes iguales en los que hay n_1 moles a temperatura T_1 y n_2 moles a temperatura T_2 de un mismo gas ideal monoatómico en equilibrio termodinámico.



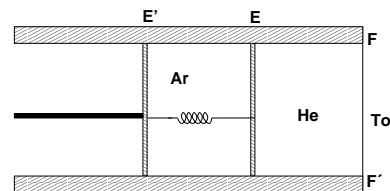
Se realizan los siguientes procesos:

- Se retiran la lámina y los topes y se espera a alcanzar el equilibrio.
- Se desplaza muy lentamente el émbolo hasta que el volumen (1) se reduzca a la mitad de su valor inicial.

Se pide:

- Temperatura y presión del gas en el equilibrio final después de los dos procesos.
- Incremento de entropía en cada proceso.
- Trabajo realizado en el proceso b).

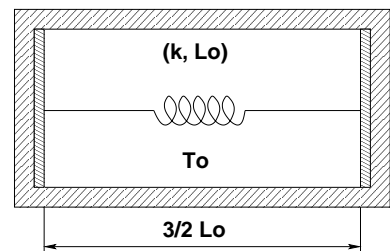
5. Un cilindro de sección A contiene igual número de moles de He y Ar , separados por un émbolo E , unido a otro E' por un muelle de constante K . Todas las paredes son adiabáticas excepto la del fondo FF' que está en contacto con un baño térmico a T_0 . En el equilibrio inicial He y Ar tienen iguales valores de presión p_0 y volumen V_0 .



Lentamente se desplaza E' hacia la derecha hasta que la presión del He es $2p_0$. Hallar:

- Volumen final de Ar .
- Calor intercambiado por el sistema.

6. Un cilindro de longitud $\frac{3}{2}L_0$ y sección A , aislado térmicamente, contiene una mezcla de n moles de un gas diatómico 1 con $\gamma = \frac{7}{5}$ y n de otro gas monoatómico 2, en equilibrio a temperatura T_0 . Un muelle de constante elástica K y longitud natural L_0 , une dos tabiques (uno sólo permeable al gas 1 y otro sólo al 2) que pueden deslizarse sin rozamiento a lo largo del cilindro, pero sujetos inicialmente en los extremos de éste. Se sueltan los tabiques de dichos extremos y se espera a alcanzar el equilibrio. Se pide:

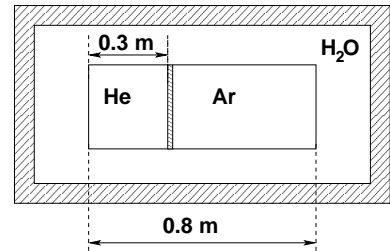


- a) ¿Se mueven los tabiques? En caso afirmativo, se pide:
- b) Volúmenes de las partes en que queda dividido el cilindro.
- c) Variación de entropía del sistema.

Nota: $KL_0^2 = 8nRT_0$. Ampliación: Prescindiendo del valor de K especificado en la nota, tenemos L , distancia entre embolos en función de K . Haciendo $K \rightarrow \infty$ el muelle tiende a un sólido rígido (ver en Física I). Esto haría suponer que $L \rightarrow L_0$, pero no sucede así. ¿Podría explicarlo?

7. Un recipiente de paredes adiabáticas contiene en su interior un litro de agua y un cilindro de 80 cm de longitud; éste, a su vez, tiene en su interior un tabique móvil que inicialmente está sujeto mediante topes. Las paredes del cilindro y el émbolo son conductores del calor, y en el estado inicial de equilibrio termodinámico (indicado en la figura) hay 1 mol de *He* a 5 atm y 25°C, y *Ar* a una atmósfera.

En un determinado momento se quitan los topes sin aporte de energía y se espera a alcanzar el equilibrio. Se pide:

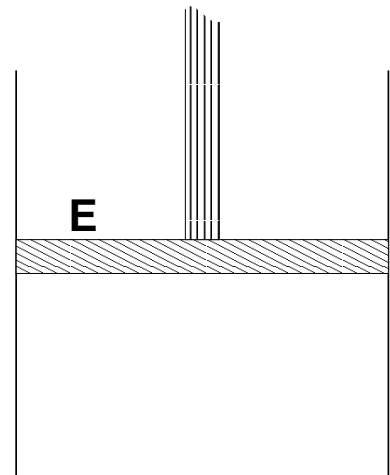


- a) Temperatura final del agua.
- b) Longitud del compartimento del *He*.
- c) Variación de entropía de todo el sistema.

8. Se tienen n moles de un gas ideal monoatómico en un depósito cerrado por un émbolo E de masa M y área A , sobre el que hay vacío pero sobre el que se puede hacer trabajo con un mecanismo.

Inicialmente, con el émbolo libre, hay equilibrio en contacto con un baño térmico a T_1 . A partir de ahí se realizan los siguientes procesos:

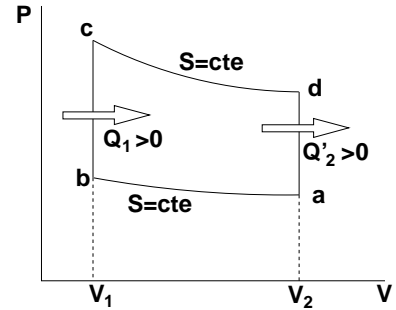
- a) Se deja un peso Mg encima del émbolo E y se espera a alcanzar el equilibrio, manteniendo el baño.
- b) Se aísla adiabáticamente el gas, engancho el mecanismo y se baja lentamente E hasta alcanzar la temperatura $T_3 = 2T_1$. (Durante b) se quita el peso).
- c) Se rodea el depósito de un baño a T_3 y se quita la camisa térmica y se sube lentamente E hasta que la presión es la inicial.
- d) Se retira el mecanismo, se cambia el baño T_3 por el inicial T_1 , y se espera a alcanzar el equilibrio inicial.



Hallar el rendimiento del proceso global considerado como un ciclo. (ver pag. 24)

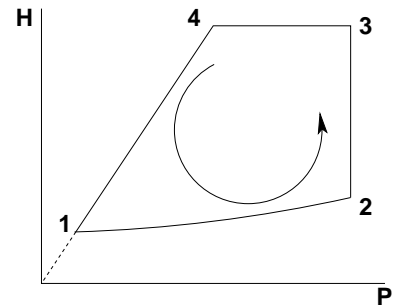
9. Un motor de gasolina se idealiza por el ciclo Otto^a de la figura; *ab* compresión; *bc*, explosión; *cd*, expansión; *da*, escape (refrigeración de la mezcla). Se supone que en vez de admitir mezcla nueva fría, que trae energía interna química (combustión externa) circula siempre la misma mezcla, que intercambia calor con el exterior (combustión interna). Hallar el rendimiento para un gas ideal sabiendo que se conoce la relación v_2/v_1 y su coeficiente de Poisson.

^aNokolaus Otto (1832-1891). Ingeniero alemán.



10. Un gas ideal monoatómico evoluciona cíclicamente como se indica en la figura. La evolución 1 – 2 es adiabática y se conocen las relaciones $\alpha = V_2/V_1$ y $\beta = U_3/U_2$. Se pide:

- La relación V_4/V_3 .
- El rendimiento del ciclo.



11. Una locomotora de 100 toneladas, que quema una tonelada de combustible por hora, sube por una pendiente que forma un ángulo θ con la horizontal, a la velocidad de 80 km/h. La máquina de la locomotora funciona según un ciclo en el que un gas ideal pasa por dos isobaras y dos isotermas; la temperatura máxima es la de la caldera (100 °C) y la mínima, la del exterior (21 °C), y la relación de presiones de las isobaras es 2. Se supone que cada tonelada de combustible quemado comunica $6,4 \cdot 10^6$ Kcal al gas de la caldera, y que todo el trabajo hecho por la máquina sirve para que la locomotora suba por la pendiente. Tomando $\gamma = 7/5$, hállese θ .
12. En un recipiente adiabático hay n moles de una substancia monoatómica a temperatura T_0 en fase de vapor (en un punto de la curva de equilibrio líquido-vapor) y se comprime lentamente hasta que justamente toda la fase de vapor se ha convertido en líquido. Se pide:

- Temperatura final.
- Variación de entalpía.
- Variación de energía interna.

Se conoce L (entalpía específica del cambio de fase), μ_m (masa molar), ρ_L (densidad líquida), y la presión de vapor

$$p_V(T) = p^* e^{-\frac{L\mu_m}{RT}}$$

13. Una masa M de agua realiza el ciclo de Carnot que se describe a continuación. Partiendo de todo el agua en fase líquida en el punto de la curva de equilibrio líquido-vapor a p_1 y T_1 , se realizan los siguientes procesos:

- Expansión isoterma hasta vaporizar lentamente el agua a $p = p_1$ y $T = T_1$.
- Expansión adiabática: p y T disminuyen a lo largo de la curva de equilibrio $p_v(T)$ hasta que $T = T_2$ ($T_2 < T_1$) y parte del vapor se condensa existiendo al final una masa m_1 de vapor y el resto de líquido.
- Compresión isoterma: se condensa el vapor hasta que hay una masa m_2 de vapor y el resto de líquido ($m_2 < m_1$) manteniéndose p y T constantes.
- Compresión adiabática hasta las condiciones iniciales.

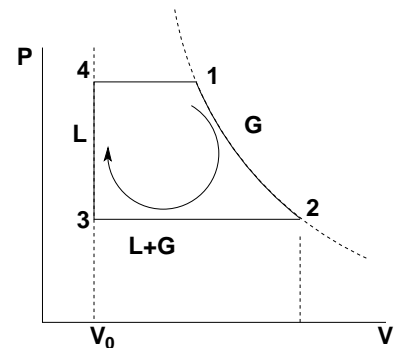
Suponiendo conocida la entalpía específica de vaporización L e independiente de T , se pide:

- p en el proceso c)
- $m_1 - m_2$.
- Valor de m_1 .
- Verificar que $\frac{m_1}{M} < 1$

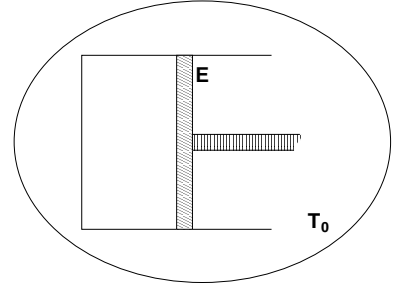
14. Un kg de una sustancia sigue el ciclo de la figura entre las temperaturas T_1 y T_2 . Hallar:

- Q en cada proceso del ciclo.
- ΔS en cada proceso del ciclo.
- Rendimiento η .

NOTA: Supóngase a) S crece de 1 a 2 por la curva de equilibrio, en fase gaseosa; b) gas ideal en el proceso 1-2, $\rho = \rho_0$ en el 3-4; c) L independiente de T , $c_L \simeq \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{R}{\mu}$.



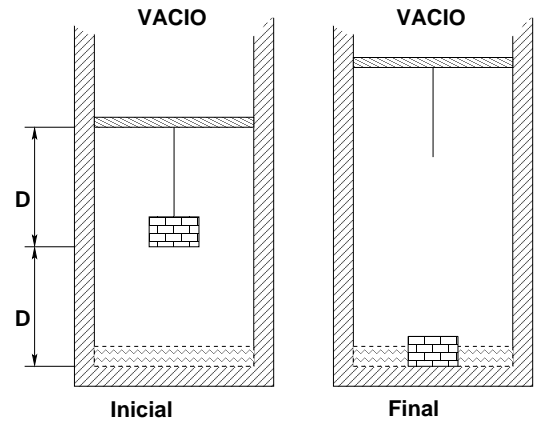
15. n moles de un gas ideal de coeficiente adiabático γ y masa molar μ_m están contenidos en un cilindro de paredes conductoras al calor, cerrado en uno de sus extremos por un émbolo E , como se indica en la figura. El cilindro se encuentra rodeado de un baño térmico a la temperatura T_0 e inicialmente las condiciones del gas corresponden a un punto de la curva de equilibrio gas-líquido (en la que no hay líquido). Se comprime lentamente hasta que el volumen total se reduce a la tercera parte. Se pide:



- Energía interna específica de la fase líquida.
- Variación de la energía interna del sistema.

NOTA: Se conocen el calor de vaporación por unidad de masa L , la densidad del líquido ρ_L y la curva de equilibrio que corresponde a la ecuación de Clausius-Clapeyron.

16. Un cilindro adiabático, que contiene una masa m de líquido y una masa m de su vapor en equilibrio a la temperatura T_0 , está cerrado por un émbolo, también adiabático, de masa M del cual cuelga un bloque de masa M en la disposición de la figura. Se rompe el cable y se espera a alcanzar el equilibrio. Se pide:



- Valor de D .
- Temperatura final.
- Masa de líquido evaporada en el proceso.

La sustancia cumple $p_v = p * e^{-\frac{L\mu_m}{RT}}$ donde se conocen L y μ_m . También son conocidos el calor específico del líquido c y el coeficiente de Poisson del gas.

NOTA: Se desprecian el volumen del líquido y del bloque, la capacidad térmica de los sólidos y la energía potencial gravitatoria de la sustancia.

APÉNDICE A

SI

El Sistema internacional de unidades, en abreviatura SI (del francés Le Système International d'Unités) es adoptado jurícamante por casi todos los países. En España se establece mediante la Ley 3/1985, de 18 de marzo, de Metrología que determina como Unidades Legales de Medida las del Sistema Internacional de Unidades adoptado por la Conferencia General de Pesas y Medidas. Estas unidades quedaron establecidas en el Real Decreto 1317/1987, de 27 de octubre, modificado posteriormente por el Real Decreto 1737/1997, de 20 de noviembre.

A.1. Unidades fundamentales

Las siete magnitudes fundamentales en el SI con sus correspondientes definiciones son las siguientes:

1. Magnitud: **Longitud**

Nombre de la unidad: **metro**

Símbolo de la unidad: **m**

Definición: El metro es la longitud del trayecto recorrido en el vacío por la luz durante un tiempo de $\frac{1}{299\,792\,458}$ s (17^a CGPM, 1983, r.1).

2. Magnitud: **Masa**

Nombre de la unidad: **kilogramo**

Símbolo de la unidad: **kg**

Definición: El kilogramo es la unidad de masa y es igual a la masa del prototipo internacional del kilogramo. (3^a CGPM, 1901, p. 70 del acta).

3. Magnitud: **Tiempo**

Nombre de la unidad: **segundo**

Símbolo de la unidad: **s**

Definición: El segundo es la duración de 9.192.631.770 periodos de la radiación correspondiente a la transición entre los dos niveles hiperfinos del estado fundamental del átomo de cesio 133. (13^a CGPM, 1967, r.1).

4. Magnitud: **Intensidad de corriente eléctrica**

Nombre de la unidad: **ampere**

Símbolo de la unidad: **A**

Definición¹: El amperio es la intensidad de una corriente constante que, manteniéndose en dos conductores paralelos, rectilíneos, de longitud infinita, de sección circular despreciable y situados a una distancia de 1 m uno de otro, en el vacío, produciría entre estos conductores una fuerza igual $2 \cdot 10^{-7}$ newton por metro de longitud. (CIPM, 1946, r.2, aprobada por la 9ª CGPM, 1948).

5. Magnitud: **Temperatura termodinámica**

Nombre de la unidad: **kelvin**

Símbolo de la unidad: **K**

Definición: El kelvin es la fracción $1/273.16$ de la temperatura termodinámica del punto triple del agua. (13ª CGPM 1967, r.4). La 13ª CGPM (1967, r.3) decidió así mismo que la unidad kelvin y su símbolo K sean utilizados para expresar un intervalo o una diferencia de temperaturas.

COMENTARIOS: Además de la temperatura termodinámica, símbolo T, expresada en kelvins, se utiliza también la temperatura Celsius, símbolo t, definida por la ecuación $t = T - T_0$, donde $T_0 = 273,15 \text{ K}$ por definición. Para expresar la temperatura Celsius, se utiliza la unidad "grado celsius", que es igual a la unidad Kelvin; en este caso, el "grado celsius" es un nombre especial utilizado en lugar de "Kelvin". Un intervalo o una diferencia de temperatura Celsius puede expresarse, indistintamente, en Kelvins o grados Celsius.

6. Magnitud: **Intensidad luminosa**

Nombre de la unidad: **candela**

Símbolo de la unidad: **cd**

Definición: La candela es la intensidad luminosa, en una dirección dada, de una fuente que emite una radiación monocromática de frecuencia $540 \cdot 10^{12}$ hertz y cuya intensidad radiante en dicha dirección es $1/683$ vatios por estereorradián. (16ª CGPM, 1979, r.3).

7. Magnitud: **Cantidad de sustancia**

Nombre de la unidad: **mol**

Símbolo de la unidad: **mol**

Definición: El mol es la cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales como átomos hay en 0,012 kilogramos de carbono 12.

COMENTARIOS: Cuando se emplea el mol, las entidades elementales deben ser especificadas y pueden ser átomos, moléculas, iones, electrones, otras partículas o agrupamientos especificados de tales partículas. (14ª CGPM, 1971).

A.2. Unidades suplementarias

■ **Ángulo plano**

Nombre de la unidad: **radián**

Símbolo de la unidad: **rad**

Definición: El radián es el ángulo plano comprendido entre dos radios de un círculo que, sobre la circunferencia de dicho círculo, interceptan un arco de longitud igual a la del radio. (Norma Internacional ISO 31-I, diciembre de 1965)

¹Esta definición hace referencia a la Ec.(?) en la página ??

- **Ángulo sólido**

Nombre de la unidad: **estereorradián**

Símbolo de la unidad: **sr**

Definición: El estereorradián es el ángulo sólido que, teniendo su vértice en el centro de una esfera, intercepta sobre la superficie de dicha esfera un área igual a la de un cuadrado que tenga por lado el radio de la esfera. (Norma internacional ISO 31-I, diciembre de 1965).

A.3. Unidades derivadas con nombre propio y normas de notación

Unidades derivadas con nombre propio			
Magnitud	Nombre	Símbolo	Expresión
Frecuencia	hertz, hercio	Hz	s^{-1}
Fuerza	newton	N	$kg \cdot m \cdot s^{-2}$
Presión, esfuerzo, tensión mecánica	pascal	Pa	$N \cdot m^{-2}$
Energía, trabajo, cantidad de calor	joule, julio	J	$N \cdot m$
Potencia, flujo radiante	watt, vatio	W	$J \cdot s^{-1}$
Carga eléctrica, cantidad de electricidad	coulomb, culombio	C	$A \cdot s$
Potencial eléctrico, diferencia de potencial, tensión, fuerza electromotriz	volt, voltio	V	$W \cdot A^{-1}$
Capacidad eléctrica	farad, faradio	F	$C \cdot V^{-1}$
Resistencia eléctrica	ohm, ohmio	Ω	$V \cdot A^{-1}$
Conductancia eléctrica	siemens	S	$A \cdot V^{-1}$
Flujo magnético , flujo de inducción magnética	wéber	Wb	$V \cdot s$
Intensidad del campo magnético	lenz	Lz	$A \cdot m^{-1}$
Inducción magnética, densidad de flujo magnético	tesla	T	$Wb \cdot m^{-2}$
Inductancia	henry, henrio	H	$Wb \cdot A^{-1}$
Temperatura	grado Celsius	$^{\circ}C$	K
Flujo luminoso	lumen	lm	$cd \cdot sr$
Iluminación, iluminancia	lux	lx	$lm \cdot m^{-2}$
Actividad (radiactiva)	becquerel	Bq	s^{-1}
Dosis energética, índice de dosis absorbida	gray	Gy	$J \cdot kg^{-1}$
Dosis equivalente, índice de dosis equivalente	sievert	Sv	$J \cdot kg^{-1}$
Ángulo plano	radián	rad	
Ángulo sólido	estereorradián	sr	

A continuación se resumen algunas normas de notación relativas a las unidades. Para mas información puede consultarse la siguiente página web: www.proteccioncivil.org/vademecum/ o bien www.bipm.fr/en/si/.

- Los nombres de las unidades no deben alterarse para acomodarse a las peculiaridades

de cada idioma. Cada unidad SI tiene su propio símbolo, el mismo en cualquier idioma.

- Cuando se usa el nombre completo de las unidades fundamentales y derivadas o de sus múltiplos y submúltiplos, debe escribirse con minúscula incluso si procede de un nombre propio. Se exceptúa Celsius en "grado Celsius".
- Los símbolos se escriben con minúscula excepto cuando provienen de un nombre propio. Es permisible usar la mayúscula L para litro cuando el símbolo normal, l, puede confundirse con el dígito 1. Cuando un símbolo de dos letras proviene de un nombre propio, la inicial es mayúscula.
- Los prefijos de múltiplos y submúltiplos se escriben con minúscula excepto en el caso de los múltiplos mega y superiores.
- Los símbolos no son abreviaturas, nunca llevan plural y no deben ir seguidos de punto final.
- La coma decimal, usada en Europa, o el punto decimal usado en los EE.UU. son ambos aceptables.
- La anterior regla excluye el uso de comas o puntos para separar grupos de cifras. Estos deben separarse con un espacio sin puntuación alguna.

APÉNDICE B

Constantes físicas fundamentales

Los siguientes datos son suministrados por el *Committee on Data for Science and Technology* (CODATA). Información adicional puede obtenerse de página WEB de CODATA.

Quantity	Symbol	Value	Uncertainty
Speed of light in vacuum	c	$299\,792\,458\text{ m s}^{-1}$	(exact)
Magn. constant	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7}\text{ N A}^{-2}$	(exact)
Electric constant	ε_0	$8.854187817 \dots \cdot 10^{-12}\text{ F m}^{-1}$	(exact)
Elementary charge	e	$1.60217653 \cdot 10^{-19}\text{ C}$	$0.00000014 \cdot 10^{-19}$
Newtonian constant of gravitation	G	$6.6742 \cdot 10^{-11}\text{ m}^3\text{ kg}^{-1}\text{ s}^{-2}$	$0.0010 \cdot 10^{-11}$
Molar gas constant	R	$8.314472\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$	0.000015
Boltzmann constant	k	$1.3806505 \cdot 10^{-23}\text{ J K}^{-1}$	$0.0000024 \cdot 10^{-23}$
Proton charge to mass quotient	e/m_p	$9.578\,833\,76 \cdot 10^7\text{ C kg}^{-1}$	$0.000\,000\,82 \cdot 10^7$
Avogadro constant	N_A	$6.022\,1415 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$	$0.0000010 \cdot 10^{23}$

Cuadro B.1: Constantes físicas fundamentales

- [1] C. Fernández Pineda y S. Velasco Maillo, *Introducción a la Termodinámica*, Editorial Síntesis, Madrid 2009
- [2] C. Fernández Pineda y S. Velasco Maillo, *Termodinámica*, Editorial Universitaria Ramón Areces, Madrid 2009
- [3] Enrico Fermi, *Thermodynamics* (1965) Dover, New York.
- [4] Sears, Francis Weston y Salinger, Gerhard L. *Termodinámica, teoría cinética y termodinámica estadística* Reverté Barcelona, 1980
- [5] Marcelo Alonso y Edward J. Finn, *Física*. Addison Wesley. Tomo III
- [6] L. Landau, A. Ajezer y E. Lifshitz, *Curso de Física General*, MIR, Moscú 1988.
- [7] C. Fernández Pineda y S. Velasco, Sobre la medida de la temperatura. *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís, Nat.* **99** (2005) 2-20.

ÍNDICE TERMINOLÓGICO

- Avogadro, hipótesis, 19
- Capacidad calorífica, 24
- Carnot, máquina, 28
- Clausius, Postulado, 16
- Coefficiente adiabático, 21
- Dalton, Ley, 22
- Ecuaciones de estado, 16
- Ecuación de estado de los gases ideales, 18, 20
- Eficiencia frigorífica, 29
- Entalpía, 24
- Entropía, 9, 13, 14, 27
- fracción molar, 22
- Gibbs, energía libre, 25
- Gibbs, relación, 23
- Joule, ley, 21
- kelvin, 8
- Mayer, relación, 24
- Mol, 5
- móvil perpetuo de primera especie, 27
- móvil perpetuo de segunda especie, 26
- Poisson, Coeficiente, 21
- Poisson, Ecuación, 21
- Potencial químico, 15
- Presiones parciales, 22
- Presión, 15
- Punto triple, 8, 30
- R, constante molar de los gases, 18
- Reech, relación, 21
- Refrigerador, 29
- Rendimiento, 26
- Temperatura, 8, 15, 28
- Termómetro de gas, 19