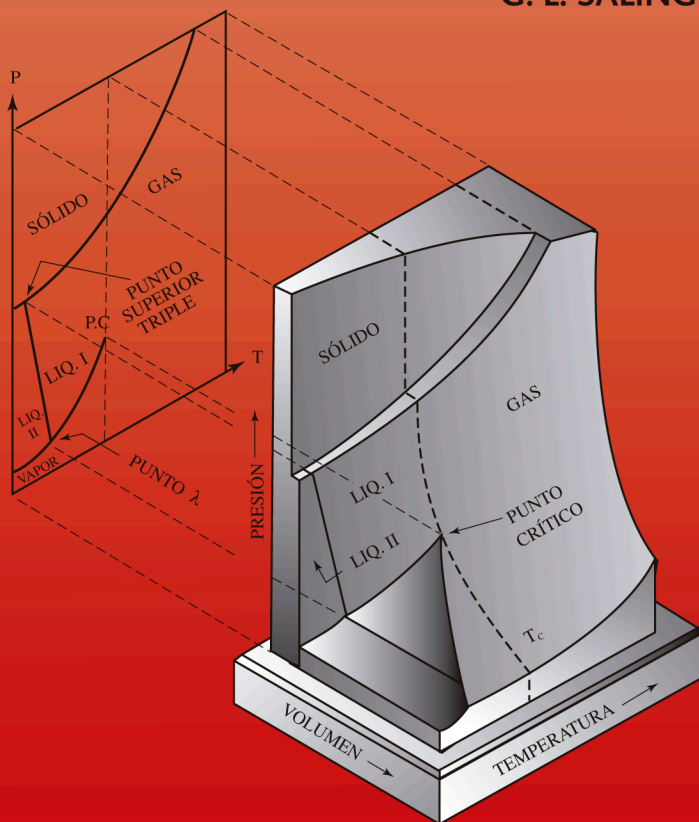


# Termodinámica, teoría cinética y termodinámica estadística

Segunda edición

F. W. SEARS  
G. L. SALINGER



EDITORIAL REVERTÉ



# Termodinámica, teoría cinética y termodinámica estadística

Segunda edición

Francis W. Sears

*Catedrático jubilado del Dartmouth College*

Gerhard L. Salinger

*Profesor adjunto de Física del Rensselaer Polytechnic Institute*



EDITORIAL  
REVERTÉ

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · México

Título de la obra original:  
Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics

Edición original en lengua inglesa publicada por:  
Addison-Wesley Publishing Company Reading, Massachusetts  
Menlo Park, California, USA

Copyright © by Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

Edición en papel  
© Editorial Reverté, S. A., 1980  
ISBN: 978-84-291-4161-0

Edición ebook (PDF)  
© Editorial Reverté, S. A., 2021  
ISBN: 978-84-291-9066-3

Versión española por:  
Profesor J. Aguilar Peris  
Catedrático de Termología  
de la Facultad de Ciencias Físicas  
de la Universidad Complutense de Madrid

Propiedad de:  
EDITORIAL REVERTÉ, S. A.  
Loreto, 13-15, Local B  
08029 Barcelona  
Tel: (34) 93 419 33 36  
E-mail: [reverte@reverte.com](mailto:reverte@reverte.com)  
Internet: <http://www.reverte.com>

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos, queda rigurosamente prohibida sin la autorización escrita de los titulares del copyright, bajo las sanciones establecidas por las leyes.

# Prólogo

*Este libro constituye una importante revisión del titulado Introducción a la Termodinámica, Teoría Cinética de Gases y Mecánica Estadística de Francis W. Sears. El enfoque general no se ha alterado y el nivel continúa siendo el mismo, quizás un poco incrementado al ampliar el campo. El texto se considera útil para alumnos avanzados de física e ingeniería que estén familiarizados con el cálculo matemático.*

*Los primeros ocho capítulos están destinados a presentar la termodinámica clásica sin recurrir a la teoría cinética o a la mecánica estadística. Resaltamos así la importancia de que el alumno entienda que si ciertas propiedades macroscópicas de un sistema se determinan experimentalmente, todas sus propiedades podrán especificarse sin conocer para nada las propiedades microscópicas del sistema. En los capítulos posteriores veremos cómo pueden determinarse las propiedades microscópicas del sistema utilizando los métodos de la teoría cinética y la mecánica estadística para calcular la dependencia que existe entre las propiedades macroscópicas de un sistema y las variables termodinámicas.*

*La presentación de muchos temas difiere de la utilizada en la edición anterior. Los sistemas distintos de los PVT se introducen en el segundo capítulo y se discuten a lo largo de todo el texto. El primer principio se introduce definiendo la variación de energía interna de un sistema entre dos estados de equilibrio, como el trabajo realizado adiabáticamente entre dichos estados en ausencia de variaciones de energía cinética y potencial. El flujo de calor es entonces la diferencia entre el trabajo realizado en un proceso entre dos estados de equilibrio y el trabajo realizado adiabáticamente entre los mismos estados. Se explican también con detalle los efectos de los cambios de las energías cinética y potencial. Después de la exposición del primer principio se presentan varios ejemplos que muestran las propiedades del sistema que pueden determinarse en función exclusivamente de este principio.*

El segundo principio se introduce con la afirmación de que «en todo proceso que tenga lugar en un sistema aislado, la entropía del sistema crece o permanece constante». Se confirma mediante una serie de ejemplos que este enunciado es equivalente a otros enunciados que utilizan las «máquinas térmicas», así como al tratamiento de Carathéodory. Los potenciales termodinámicos se presentan con mayor detalle que en la segunda edición. Se introduce un nuevo potencial  $F^*$  para hacer compatibles los tratamientos termodinámico y estadístico de los procesos en los que cambia la energía potencial del sistema. La discusión sobre los sistemas abiertos que se añade al capítulo 8 es necesaria para la nueva deducción por métodos estadísticos.

En los capítulos 9 y 10 se trata la teoría cinética de gases. Aunque los temas tratados parecen reducirse respecto a los de la edición anterior, los temas restantes se tratan desde el punto de vista estadístico en el capítulo 12.

La deducción de las funciones de distribución para los diversos tipos de estadísticas difiere completamente de las ediciones previas. Los niveles discretos de energía se suponen desde el principio. El número de microestados correspondientes a cada macroestado se calcula de forma convencional para las estadísticas de Bose-Einstein, Fermi-Dirac y Maxwell-Boltzmann. Se demuestra que la entropía es proporcional al logaritmo neperiano del número total de microestados disponibles y no al número de microestados que existen en el macroestado más probable. La distribución de las partículas entre niveles energéticos se determina sin hacer uso de los multiplicadores de Lagrange ni la aproximación de Stirling, calculanáo el cambio en el número total de microestados que tiene lugar cuando se extrae del sistema una partícula en un nivel determinado de energía. El logaritmo de este cambio es proporcional a la variación de entropía del sistema.

Sólo se introduce la función de partición de la partícula aislada y se utiliza para deducir las propiedades termodinámicas de los sistemas. La extensión del tema es semejante a la contenida en la edición anterior, excepto que se basa completamente en los niveles discretos. Se ha prescindido del capítulo de fluctuaciones.

El número de problemas al final de cada capítulo se ha ampliado. Conviene utilizar para algunos problemas un pequeño calculador electrónico, pues de otro modo su resolución sería tediosa. En todo el texto se sigue el Sistema Internacional. Las unidades son, pues, las del sistema MKS y, por ejemplo, las del calor específico son  $J \text{ kilomol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

La sección de termodinámica clásica puede exponerse en un trimestre. En un semestre puede exponerse, además, la teoría cinética o la termodinámica estadística, pero probablemente no ambas cosas, a menos que sólo se exponga la estadística clásica, lo cual puede hacerse utilizando el desarrollo dado en las secciones que tratan la estadística de Bose-Einstein y tomando el límite  $g_j \gg N_j$ .

*Expresamos nuestro agradecimiento a los útiles comentarios de los que revisaron el manuscrito, especialmente a L. S. Lerner y C. F. Hooper. Uno de nosotros (G. L. S.) desea agradecer a sus colegas de Rensselaer los múltiples y fructíferos comentarios. J. Aitken resolvió todos los problemas y comprobó las respuestas. Phyllis Kallenburg mecanografió repetida y pacientemente muchas partes del manuscrito con gran exactitud y buen humor. El aliento de nuestras esposas y la tolerancia de nuestros hijos ayudó mucho a esta empresa. Agradeceremos las críticas de profesores y alumnos.*

Norwich, Vermont  
Troy, New York

F. W. S.  
G. L. S.





# Índice analítico

## Capítulo 1. Conceptos fundamentales

- 1-1. Objeto de la termodinámica 2
- 1-2. Sistemas termodinámicos 3
- 1-3. Estado de un sistema. Propiedades 3
- 1-4. Presión 5
- 1-5. Equilibrio térmico y temperatura. El principio cero 5
- 1-6. Temperatura empírica y termodinámica 8
- 1-7. Escala práctica internacional de temperaturas 17
- 1-8. Equilibrio termodinámico 18
- 1-9. Procesos 19

## Capítulo 2. Ecuaciones de estado

- 2-1. Ecuaciones de estado 28
- 2-2. Ecuación de estado de un gas ideal 28
- 2-3. Superficie  $P$ - $v$ - $T$  de un gas ideal 31
- 2-4. Ecuación de estado de los gases reales 32
- 2-5. Superficies  $P$ - $v$ - $T$  de las sustancias reales 35
- 2-6. Ecuaciones de estado de sistemas distintos a los  $P$ - $v$ - $T$  46
- 2-7. Derivadas parciales. Dilatación y compresibilidad 48
- 2-8. Constantes críticas de un gas de van der Waals 56
- 2-9. Relaciones entre derivadas parciales 58
- 2-10. Diferenciales exactas 60

## Capítulo 3. Primer principio de la termodinámica

- 3-1. Introducción 72
- 3-2. El trabajo en un cambio de volumen 72
- 3-3. Otras formas de trabajo 76
- 3-4. El trabajo depende de la trayectoria 80
- 3-5. Trabajo de configuración y trabajo disipativo 81
- 3-6. Primer principio de la termodinámica 83

- 3-7. Energía interna 85
- 3-8. Flujo de calor 86
- 3-9. El flujo de calor depende de la trayectoria 89
- 3-10. Equivalente mecánico del calor 90
- 3-11. Capacidad calorífica 93
- 3-12. Calores de transformación. Entalpía 96
- 3-13. Forma general del primer principio 99
- 3-14. Ecuación energética del flujo estacionario 101

#### Capítulo 4. Algunas consecuencias del primer principio

- 4-1. La ecuación de la energía 114
- 4-2.  $T$  y  $v$  independientes 114
- 4-3.  $T$  y  $P$  independientes 116
- 4-4.  $P$  y  $v$  independientes 118
- 4-5. Los experimentos de Gay-Lussac-Joule y de Joule-Thomson 120
- 4-6. Procesos adiabáticos reversibles 126
- 4-7. Ciclo de Carnot 129
- 4-8. La máquina térmica y la frigorífica 132

#### Capítulo 5. La entropía y el segundo principio de la termodinámica

- 5-1. El segundo principio de la termodinámica 142
- 5-2. Temperatura termodinámica 144
- 5-3. Entropía 148
- 5-4. Cálculo de las variaciones de entropía en procesos reversibles 151
- 5-5. Diagramas de temperatura-entropía 153
- 5-6. Variaciones de entropía en procesos irreversibles 154
- 5-7. Principio del aumento de entropía 157
- 5-8. Los enunciados de Clausius y Kelvin-Planck del segundo principio 160

#### Capítulo 6. Primero y segundo principios combinados

- 6-1. Introducción 172
- 6-2.  $T$  y  $v$  independientes 173
- 6-3.  $T$  y  $P$  independientes 178
- 6-4.  $P$  y  $v$  independientes 179
- 6-5. Ecuaciones  $T ds$  180
- 6-6. Propiedades de una sustancia pura 183
- 6-7. Propiedades de un gas ideal 185
- 6-8. Propiedades de un gas de van der Waals 187
- 6-9. Propiedades de un líquido o sólido sometido a presión hidrostática 189
- 6-10. Experimentos de Joule y Joule-Thomson 191
- 6-11. Temperatura empírica y termodinámica 193
- 6-12. Sistemas multivariables. Principio de Carathéodory 196

#### Capítulo 7. Potenciales termodinámicos

- 7-1. Función de Helmholtz y función de Gibbs 206
- 7-2. Potenciales termodinámicos 210

- 7-3. Relaciones de Maxwell 215
- 7-4. Equilibrio estable e inestable 216
- 7-5. Transiciones de fase 220
- 7-6. Ecuación de Clausius-Clapeyron 223
- 7-7. Tercer principio de la termodinámica 227

**Capítulo 8. Aplicaciones de la termodinámica a los sistemas simples**

- 8-1. Potencial químico 238
- 8-2. Equilibrio de fases y regla de las fases 243
- 8-3. Dependencia de la presión de vapor con la presión total 250
- 8-4. Tensión superficial 252
- 8-5. Presión de vapor de una gota líquida 256
- 8-6. Pila voltaica reversible 258
- 8-7. Radiación del cuerpo negro 261
- 8-8. Termodinámica del magnetismo 264
- 8-9. Aplicaciones a la ingeniería 269

**Capítulo 9. Teoría cinética**

- 9-1. Introducción 288
- 9-2. Hipótesis básicas 289
- 9-3. Flujo molecular 292
- 9-4. Ecuación de estado de un gas ideal 297
- 9-5. Colisiones con una pared móvil 302
- 9-6. Principio de equipartición de la energía 305
- 9-7. Teoría clásica de los calores específicos 307
- 9-8. Calor específico de un sólido 312

**Capítulo 10. Fuerzas intermoleculares. Fenómenos de transporte**

- 10-1. Fuerzas intermoleculares 318
- 10-2. Ecuación de estado de van der Waals 319
- 10-3. Sección eficaz de choque. Recorrido libre medio 321
- 10-4. Coeficiente de viscosidad 330
- 10-5. Conductividad térmica 336
- 10-6. Difusión 338
- 10-7. Resumen 341

**Capítulo 11. Termodinámica estadística**

- 11-1. Introducción 346
- 11-2. Estados de energía y niveles de energía 346
- 11-3. Macroestados y microestados 352
- 11-4. Probabilidad termodinámica 355
- 11-5. Estadística de Bose-Einstein 358
- 11-6. Estadística de Fermi-Dirac 364
- 11-7. Estadística de Maxwell-Boltzmann 368
- 11-8. Interpretación estadística de la entropía 371

- 11-9. Función de distribución de Bose-Einstein 376
- 11-10. Función de distribución de Fermi-Dirac 381
- 11-11. Función de distribución clásica 383
- 11-12. Comparación de las funciones de distribución para partículas indiscernibles 383
- 11-13. Función de distribución de Maxwell-Boltzmann 384
- 11-14. Función de partición 387
- 11-15. Propiedades termodinámicas de un sistema 388

### Capítulo 12. Aplicaciones de la estadística a los gases

- 12-1. Gas ideal monoatómico 402
- 12-2. Distribución de velocidades moleculares 407
- 12-3. Comprobación experimental de la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann 416
- 12-4. Gas ideal en un campo gravitatorio 420
- 12-5. Principio de equipartición de la energía 426
- 12-6. Oscilador lineal cuantificado 428
- 12-7. Calor específico de un gas diatómico 433

### Capítulo 13. Aplicaciones de la estadística cuántica a otros sistemas

- 13-1. Teoría de Einstein del calor específico de un sólido 444
- 13-2. Teoría de Debye del calor específico de un sólido 446
- 13-3. Radiación del cuerpo negro 455
- 13-4. Paramagnetismo 459
- 13-5. Temperaturas negativas 467
- 13-6. Gas de electrones 469

### APÉNDICES

- A. Diferenciales seleccionadas de la colección condensada de fórmulas termodinámicas de P. W. Bridgman 482
- B. Método de Lagrange de los multiplicadores indeterminados 485
- C. Propiedades de los factoriales 489
- D. Otra deducción de las funciones de distribución 493
- E. Energía potencial magnética 499
- Soluciones a los problemas 503
- Índice alfabético 513

Termodinámica,  
teoría cinética y  
termodinámica estadística



# Capítulo 1

## Conceptos fundamentales

- 1-1 OBJETO DE LA TERMODINÁMICA
- 1-2 SISTEMAS TERMODINÁMICOS
- 1-3 ESTADO DE UN SISTEMA. PROPIEDADES
- 1-4 PRESIÓN
- 1-5 EQUILIBRIO TÉRMICO Y TEMPERATURA. EL PRINCIPIO CERO
- 1-6 TEMPERATURA EMPÍRICA Y TERMODINÁMICA
- 1-7 ESCALA PRÁCTICA INTERNACIONAL DE TEMPERATURAS
- 1-8 EQUILIBRIO TERMODINÁMICO
- 1-9 PROCESOS

### 1-1 OBJETO DE LA TERMODINÁMICA

La termodinámica es una ciencia experimental basada en un pequeño número de principios que son generalizaciones tomadas de la experiencia. Se refiere sólo a propiedades *macroscópicas* (macro-escala) de la materia y no hace hipótesis sobre la estructura *microscópica* (o de pequeña escala) de la materia. A partir de los principios termodinámicos se pueden deducir relaciones generales entre ciertas magnitudes, como son los coeficientes de dilatación, compresibilidades, calores específicos y coeficientes magnéticos y dieléctricos, especialmente los afectados por la temperatura. Estos principios nos dicen también cuáles de estas relaciones pueden determinarse experimentalmente a fin de especificar por completo *todas* las propiedades del sistema.

Los valores reales de las magnitudes, como las citadas anteriormente, sólo pueden calcularse sobre la base de un modelo molecular. La *teoría cinética* de la materia aplica las leyes de la mecánica a las moléculas individuales de un sistema y nos permite calcular, por ejemplo, el valor numérico del calor específico de un gas y comprender las propiedades de los gases en función de la ley de fuerzas entre las moléculas individuales.

En el enfoque de la *termodinámica estadística* no entra la consideración detallada de las moléculas por separado y aplica consideraciones estadísticas para determinar la distribución de grandes conjuntos de moléculas que constituyen una porción macroscópica de la materia. Para aquellos sistemas cuyos estados energéticos pueden calcularse por métodos clásicos o cuánticos, tanto los valores de las magnitudes citadas anteriormente como las relaciones entre ellas, pueden determinarse por medios completamente generales. Los métodos estadísticos ofrecen también un análisis más profundo de los conceptos de entropía y del principio de aumento de la entropía.

La termodinámica se complementa con la teoría cinética y la termodinámica estadística. La termodinámica nos proporciona *relaciones* entre las propiedades físicas de cualquier sistema una vez que se realizan ciertas mediciones. La teoría cinética y la termodinámica estadística nos permiten calcular las magnitudes de estas propiedades en aquellos sistemas cuyos estados energéticos se pueden determinar.

La termodinámica se inicia en la primera mitad del siglo XIX, fundamentalmente como resultado de los intentos de mejorar los rendimientos de las máquinas de vapor destinadas a transformar el calor en trabajo mecánico. Este es el origen de su nombre que implica a la vez conceptos *térmicos* y *dinámicos* (o mecánicos). Cuando se desarrolló y sus principios básicos fueron mejor entendidos, su campo de acción se extendió considerablemente. Los principios termodinámicos los utilizan hoy los ingenieros en los proyectos de máquinas de combustión interna, de centrales térmicas convencionales y de energía nuclear, en los sistemas de refrigeración y de acondiciona-



miento de aire y en los sistemas de propulsión para cohetes, proyectiles dirigidos, aeronaves, buques y vehículos terrestres. La llamada química-física consta en gran parte de aplicaciones de la termodinámica a la química y a los equilibrios químicos. La producción de temperaturas muy bajas, en la proximidad del cero absoluto, lleva consigo la aplicación de principios termodinámicos a sistemas formados por imanes moleculares y nucleares. Las comunicaciones, la teoría de la información e incluso ciertos procesos biológicos son ejemplos de los extensos campos en los cuales es aplicable el razonamiento termodinámico.

En este libro desarrollaremos en primer lugar los principios de la termodinámica y mostraremos cómo se aplican a sistemas de cualquier naturaleza. Después expondremos los métodos de la teoría cinética y de la estadística y los correlacionaremos con los de la termodinámica.

### 1-2 SISTEMAS TERMODINÁMICOS

El término *sistema*, como se emplea en termodinámica, se refiere a cierta porción del universo incluida dentro de una superficie cerrada llamada *límite* del sistema. La superficie límite puede encerrar un sólido, un líquido, un gas, una colección de dipolos magnéticos e incluso energía radiante o fotones en el vacío. Este límite puede ser real como la superficie interior de un tanque que contiene un gas comprimido o imaginario como el límite de una cierta masa de líquido que circula a lo largo de una tubería cuyo progreso se sigue mentalmente. La superficie límite no está determinada, necesariamente ni en su forma ni en su volumen. Por ejemplo, cuando un fluido se expande desplazando un pistón móvil, aumenta el volumen encerrado por la superficie límite.

En muchos problemas de termodinámica intervienen intercambios de energía entre un sistema dado y otros sistemas. Cualquier sistema que pueda intercambiar energía con un sistema dado, se llama el *medio ambiente*, medio exterior o entorno del sistema. Un sistema y su medio exterior conjuntamente, se dice que forman un *universo*.

Si las condiciones son tales que no se produce intercambio alguno de energía con el entorno, se dice que el sistema está *aislado*. Si la materia no cruza los límites, el sistema es *cerrado*. Cuando se produce intercambio de materia entre el sistema y el medio ambiente, el sistema es *abierto*.

### 1-3 ESTADO DE UN SISTEMA. PROPIEDADES

El *estado* de un sistema termodinámico queda determinado por los valores de ciertas magnitudes medibles experimentalmente llamadas *propiedades o variables de estado*. Son ejemplos de propiedades la temperatura de un sistema, la presión ejercida por el mismo y el volumen que ocupa. Otras propiedades de interés son la imanación de un cuerpo magnético, la polarización de un dieléctrico y el área superficial de un líquido.

La termodinámica se ocupa también de magnitudes que no son propiedades de ningún sistema. Así, cuando se produce un intercambio de energía entre un sistema y su medio ambiente, la energía transferida no es una propiedad de ninguno de los dos.

Aquellas propiedades de un sistema en un estado determinado que son proporcionales a la masa del sistema, se llaman *extensivas*. Son ejemplos, el volumen total y la energía total de un sistema. Las propiedades que son independientes de la masa se llaman *intensivas*. La temperatura, la presión y la densidad, son ejemplos de propiedades intensivas.

El valor *específico* de una propiedad extensiva se define como el cociente del valor de la propiedad por la masa del sistema, o sea, su valor *por unidad de masa*. Usaremos letras mayúsculas para las propiedades extensivas y letras minúsculas para los correspondientes valores específicos de las mismas. Así, el volumen total de un sistema lo representaremos por  $V$  y el volumen específico o volumen por unidad de masa por  $v$ .

$$v = \frac{V}{m}.$$

El volumen específico es evidentemente la inversa de la densidad  $\rho$ , puesto que por definición,

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v}.$$

Como toda propiedad extensiva es proporcional a la masa, el valor específico correspondiente es independiente de la masa y, por tanto, se trata de una propiedad *intensiva*.

La razón de una propiedad extensiva al número de moles de un sistema se llama *valor molar específico* de esa propiedad. Utilizaremos también letras minúsculas para representar valores molares específicos; por ejemplo, escribiremos el volumen molar específico,  $v$ ,

$$v = \frac{V}{n}.$$

siendo  $n$  el número de moles del sistema.

Obsérvese que en el sistema MKS el término *mol* implica kilogramo-mol o kilomol, es decir, una masa en kilogramos numéricamente igual al peso molecular. Así, 1 kilomol de  $O_2$  representa 32 kilogramos de  $O_2$ .

No existe posibilidad de confusión al emplear la misma letra para representar por ejemplo el volumen por unidad de masa y el volumen por mol. En cualquier ecuación en que se presente tal magnitud habrá alguna

otra magnitud que indique si se refiere al volumen específico o al volumen molar y si no existe tal magnitud, significa que la ecuación se cumple igualmente bien para ambas.

En muchos casos es más conveniente escribir las ecuaciones termodinámicas en función de los valores específicos de las propiedades extensivas, ya que de ese modo son independientes de la masa de cualquier sistema particular.

#### 1-4 PRESIÓN

Diremos que sobre un medio continuo se ejerce una *presión hidrostática* cuando la fuerza que actúa por unidad de superficie sobre un elemento de área (dentro del medio o en su superficie) es: (a) normal al elemento y (b) independiente de la orientación del elemento. La presión en un fluido (líquido o gas) en reposo en un recinto cerrado es una presión hidrostática. Un sólido puede someterse a presión hidrostática sumergiéndolo en un líquido en el cual es insoluble y ejerciendo una presión sobre el líquido. La presión  $P$  se define como la magnitud de la fuerza por unidad de superficie y su unidad en el sistema MKS es 1 *newton\* por metro cuadrado* ( $1 \text{ N m}^{-2}$ ). Una presión de  $10^5 \text{ N m}^{-2}$  ( $= 10^6 \text{ dinas cm}^{-2}$ ) se denomina 1 *bar* y una presión de  $10^{-1} \text{ N m}^{-2}$  ( $= 1 \text{ dina cm}^{-2}$ ) es 1 *microbar* ( $1 \mu \text{ bar}$ ).

La presión de 1 *atmósfera* (atm) es la producida por una columna vertical de mercurio de 76 cm de altura y densidad  $\rho = 13,5951 \text{ g cm}^{-3}$ , en un lugar donde  $g = 980,665 \text{ cm s}^{-2}$ . De la ecuación  $P = \rho gh$ , resulta

$$1 \text{ atmósfera} = 1,01325 \times 10^6 \text{ dina cm}^{-2} = 1,01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}.$$

Por tanto, 1 atmósfera es casi igual que 1 bar y  $1 \mu \text{ bar}$  está muy próximo a  $10^{-6} \text{ atm}$ .

Una unidad de presión muy utilizada en trabajos experimentales a bajas presiones es el *torr* (de Torricelli\*\*), que se define como la presión producida por una columna de mercurio de 1 mm de altura en las condiciones anteriores. Por tanto,  $1 \text{ torr} = 133,3 \text{ N m}^{-2}$ .

#### 1-5 EQUILIBRIO TÉRMICO Y TEMPERATURA. EL PRINCIPIO CERO

El concepto de temperatura, como el de fuerza, tiene su origen en las percepciones sensoriales del hombre. Del mismo modo que una fuerza a menudo podemos relacionarla con un esfuerzo muscular y describirla como tirando o empujando algo, también la temperatura puede vincularse con la

\* Sir Isaac Newton, matemático inglés (1642-1727).

\*\* Evangelista Torricelli, físico italiano (1608-1647).

sensación relativa de calor o de frío. Pero el sentido de temperatura del hombre, como el de fuerza, es incierto y de alcance restringido. Sin relación con el concepto primitivo de calor o de frío, se ha desarrollado la ciencia objetiva de la termometría, lo mismo que un método objetivo para definir y medir fuerzas independientes del ingenuo concepto de fuerza como tracción o empuje.

El primer paso que hay que dar para alcanzar una medición objetiva del sentido de temperatura es establecer un criterio de *igualdad* de temperatura. Consideremos dos bloques metálicos *A* y *B* del mismo material y supongamos que nuestro tacto nos dice que *A* está más caliente que *B*. Si ponemos *A* y *B* en contacto y los rodeamos con una gruesa capa de fieltro o lana de vidrio, encontraremos que al cabo de un tiempo suficiente los dos parecen estar a igual temperatura. La medición de diversas propiedades de ambos cuerpos, tales como sus volúmenes, resistividades eléctricas o módulos elásticos demostrarían que estas propiedades cambiaron cuando los cuerpos se pusieron primeramente en contacto, pero que con el tiempo llegaron a hacerse otra vez constantes.

Supongamos que ahora ponemos en contacto dos cuerpos de material *distinto*, tales como un bloque de metal y otro de madera. De nuevo observamos que después de un tiempo suficientemente largo, las propiedades medibles de estos cuerpos, tales como sus volúmenes, dejan de variar. Sin embargo, los cuerpos no parecen estar igualmente «calientes» al tacto, del mismo modo que un metal y una madera que han estado en una habitación durante mucho tiempo no parecen estar igualmente «calientes». Este efecto es debido a una diferencia de conductividades térmicas y es prueba de la poca confianza que en este aspecto merece nuestro sentido del tacto.

La característica común en ambos ejemplos (con los cuerpos de igual o distinto material) es que se alcanza un estado final en el cual no se producen cambios en las propiedades observables. Se dice que éste es un estado de *equilibrio térmico*.

Las observaciones, como las descritas anteriormente, nos dicen que todos los objetos ordinarios poseen una propiedad física que determina si están o no en equilibrio térmico con otros objetos en contacto. Esta propiedad es la *temperatura*. Si dos cuerpos *están* en equilibrio térmico cuando se ponen en contacto, por definición sus temperaturas son iguales. Y recíprocamente, si las temperaturas de ambos cuerpos son iguales, al ponerlos en contacto estarán en equilibrio térmico. Un estado de equilibrio térmico puede describirse como aquél en el cual la temperatura del sistema es la misma en todos los puntos.

Supongamos que el cuerpo *A*, por ejemplo, un bloque metálico, está en equilibrio térmico con el cuerpo *B*, también metálico. La temperatura de *B* será igual a la temperatura de *A*. Supongamos, además, que el cuerpo *A*

está también aparte en equilibrio térmico con el cuerpo  $C$ , por ejemplo, un bloque de madera, de modo que las temperaturas de  $A$  y  $C$  son iguales. Se deduce, pues, que las temperaturas de  $B$  y  $C$  son iguales; pero surge la cuestión que sólo puede contestarse experimentalmente de qué ocurre en realidad cuando  $B$  y  $C$  se ponen en contacto. ¿Estarán en equilibrio térmico? La experiencia nos dice que *sí lo están*, de modo que la definición de igualdad de temperaturas es de por sí coherente con el concepto de equilibrio térmico.

El hecho de que  $B$  y  $C$  estén ambos en equilibrio térmico con  $A$  no exige obviamente que también lo estén entre sí. Cuando una barra de cinc y otra de cobre se sumergen en una solución de sulfato de cinc, ambas barras alcanzan un equilibrio *eléctrico* con la solución. Si se conectan mediante un alambre, resulta, sin embargo, que *no* están en equilibrio eléctrico entre sí como se pone en evidencia por la corriente eléctrica que se desarrolla en el alambre.

Los resultados experimentales pueden enunciarse del modo siguiente: **Cuando dos cuerpos cualesquiera están por separado en equilibrio térmico con un tercero, también lo están entre sí.**

Este enunciado se conoce como el *principio cero de la termodinámica* y su validez está tácitamente supuesta cada vez que se mide una temperatura. Si deseamos saber cuándo dos vasos de agua están a igual temperatura, es innecesario ponerlos en contacto y observar si sus coordenadas termodinámicas varían con el tiempo. Nos basta introducir un termómetro (cuerpo  $A$ ) en un vaso (cuerpo  $B$ ) y esperar hasta que la longitud de la columna de mercurio en el capilar (una coordenada termodinámica) permanezca constante. El termómetro tendrá entonces la misma temperatura que el agua en este vaso. Repetimos el procedimiento con el otro vaso (cuerpo  $C$ ). Si las columnas del termómetro son las mismas, inferimos que la temperatura de los dos vasos es la misma y la experiencia lo confirma; es decir, que si los dos vasos se ponen en contacto térmico, no tiene lugar ningún cambio de sus propiedades mensurables.

Nótese que el termómetro que se emplea en este ensayo no requiere calibración; es únicamente necesario que la columna de mercurio alcance el mismo punto en el capilar. Tal instrumento puede denominarse *termoscopio* e indica igualdad o desigualdad de temperatura sin determinar su valor numérico.

Aunque un sistema alcance con el tiempo el equilibrio térmico con su entorno, si éste se mantiene a temperatura constante, la *velocidad* a que se alcanza el equilibrio depende de la naturaleza de los límites del sistema. Si los límites están formados por una gruesa capa de un material aislante, tal como lana de vidrio, la temperatura del sistema variará muy lentamente y es útil imaginar una capa ideal que impida toda variación de temperatura. Una superficie límite con esta propiedad se denomina *adiabática* y

un sistema incluido en su interior puede permanecer indefinidamente a una temperatura distinta a la del medio ambiente, sin que alcance el equilibrio térmico con él. La superficie ideal adiabática juega en termodinámica un papel parecido al de la superficie ideal sin rozamiento en mecánica. Ninguna de las dos existe; las dos son útiles para simplificar argumentos físicos y ambas se justifican por las conclusiones correctas que se deducen de los argumentos que las aplican.

Aunque no hemos definido todavía el concepto de *calor*, puede decirse en este momento que una superficie adiabática ideal es aquella en la cual el flujo de calor a su través es cero, aun cuando exista una diferencia de temperatura entre sus caras opuestas.

En el extremo opuesto a la superficie límite adiabática está la superficie *diatérmica* compuesta por un material buen conductor térmico, como por ejemplo, una lámina delgada de cobre. La temperatura de un sistema incluido en una superficie límite diatérmica se aproxima muy rápidamente a la de su medio exterior.

#### 1-6 TEMPERATURA EMPÍRICA Y TERMODINÁMICA

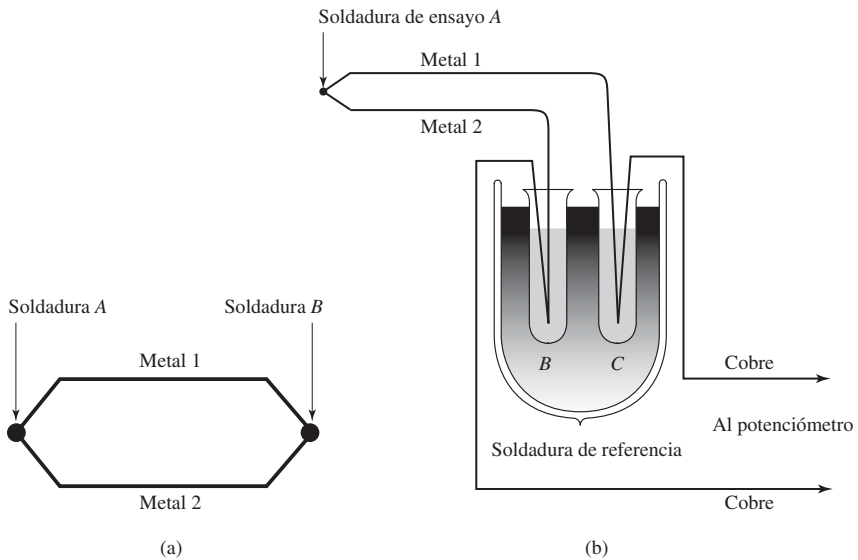
Para asignar un valor numérico a la temperatura de un sistema seleccionaremos en primer lugar algún sistema llamado *termómetro*, que posee una *propiedad termométrica* que varíe con la temperatura y se lea fácilmente. Un ejemplo es el volumen  $V$  de un líquido, como ocurre en el popular termómetro de líquido en un tubo. Los termómetros más utilizados en el trabajo experimental de precisión son, sin embargo, el *termómetro de resistencia* y el *par termoeléctrico*.

La propiedad termométrica del termómetro de resistencia es su resistencia eléctrica  $R$ . Para una buena sensibilidad, el *cambio* experimentado en la propiedad termométrica de un termómetro para una variación determinada de temperatura debe ser lo más grande posible. A temperaturas no demasiado bajas, resulta apropiado un termómetro de resistencia, que conste de un fino alambre de platino arrollado en un bastidor aislante. A temperaturas extremadamente bajas la resistividad del platino cambia sólo ligeramente con la temperatura, pero se ha encontrado que el germanio impurificado con arsénico constituye un buen termómetro de resistencia, incluso a temperaturas muy bajas.

En la fig 1-1(a) se muestra el circuito eléctrico del par termoeléctrico en su forma más simple. Cuando dos metales o aleaciones distintas en forma de alambre se unen dando lugar a un circuito completo, se produce en éste una fuerza electromotriz  $\mathcal{E}$ , siempre que las soldaduras  $A$  y  $B$  estén a temperaturas diferentes, siendo precisamente esta fem\* la propiedad termoeléct-

\* N. del T. fem = fuerza electromotriz.

trica del par. Para su medición se inserta en el circuito un galvanómetro o potenciómetro, lo cual introduce un par de uniones en los puntos donde se conectan los cables del instrumento. Si estos conductores son del mismo material, usualmente cobre, y si ambas uniones están a igual temperatura (*temperatura de referencia*), la fem es la misma que en un circuito simple, una de cuyas soldaduras estuviera a la temperatura de referencia. La figura 1-1(b) muestra un circuito típico de un par termoeléctrico. Las soldaduras B y C se mantienen a una temperatura de referencia conocida, por ejemplo, introduciéndolas en un vaso Dewar\* que contenga hielo y agua. La sol-



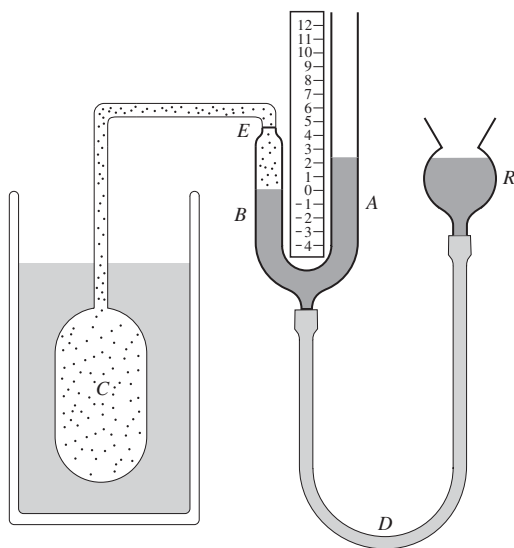
**Fig. 1-1** Circuitos de un par termoeléctrico: (a) circuito simple y (b) circuito práctico mostrando la soldadura de ensayo y la soldadura de referencia.

dadura A o soldadura de ensayo se pone en contacto con el cuerpo cuya temperatura se desea determinar.

Otro importante tipo de termómetro, aunque no apropiado para las mediciones de rutina de laboratorio es el *termómetro de gases a volumen cons-*

\* Un vaso Dewar es un recipiente de dobles paredes, entre las cuales se hace el vacío para evitar que el calor se transfiera a su través. Fue inventado por Sir James Dewar, químico inglés (1848-1923).

*tante*, ilustrado esquemáticamente en la fig. 1-2. El gas está contenido en el bulbo *C* y la presión que ejerce puede medirse con un manómetro de mercurio de tubo abierto. Cuando la temperatura del gas se incrementa, el gas se expandiona, forzando el mercurio hacia abajo en el tubo *B* y hacia arriba en el tubo *A*. Los tubos *A* y *B* se comunican a través de un tubo de caucho *D* con un depósito de mercurio *R*. Elevando *R* el nivel del mercurio en *B* puede enrasarse en la señal *E*. El gas se mantiene así a volumen constante. Los termómetros de gases se utilizan en las oficinas de medidas patrones y en los laboratorios universitarios de investigación. Los materiales, construcción y dimensiones difieren de unos a otros laboratorios y dependen de la naturaleza del gas y del intervalo de temperaturas que interesa medir.



**Fig. 1-2** Termómetro de gas a volumen constante.

Llamemos  $X$  al valor de cualquier propiedad termométrica, tal como la fem  $\mathcal{E}$  de un par, la resistencia  $R$  de un termómetro de resistencia o la presión  $P$  de una masa fija de gas mantenido a volumen constante y  $\theta$  la *temperatura empírica* del termómetro o de cualquier sistema con el cual está en equilibrio térmico. La relación entre dos temperaturas empíricas  $\theta_2$  y  $\theta_1$ ,

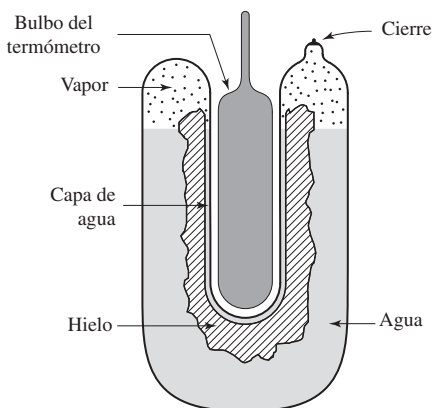


determinadas por un termómetro particular, se define igualándola con la relación correspondiente de los valores de  $X$ :

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{X_2}{X_1}$$

La etapa siguiente consiste en asignar arbitrariamente un valor numérico a cierta temperatura denominada *punto fijo patrón*. Por acuerdo internacional se elige como patrón el *punto triple del agua*, que es la temperatura a la cual coexisten en equilibrio el hielo, el agua líquida y el vapor de agua. Ya veremos en la sección 8-2 que los tres estados de cualquier sustancia pueden coexistir a una sola temperatura.

Para conseguir el punto triple, mediante un recipiente que se esquematiza en la fig. 1-3, se destila agua de la máxima pureza, que tiene sustancialmente la composición isotópica del agua del océano. Una vez eliminado todo el aire se cierra herméticamente el recipiente. Mediante una mezcla frigorífica situada en el vaso interior se forma una capa de hielo a su alrededor. Al quitar la mezcla frigorífica y reemplazarla con un termómetro se funde una delgada capa de hielo. Mientras el sólido, el líquido y el vapor coexisten en equilibrio, el sistema está en el punto triple.



**Fig. 1-3** Célula de punto triple con un termómetro en el vaso interior que funde una capa delgada de hielo de sus alrededores.

Asignando un valor arbitrario  $\theta_3$  a la temperatura del punto triple; si  $X_3$  es el valor correspondiente de la propiedad termométrica de un termómetro, la temperatura empírica  $\theta$  correspondiente al valor de la propiedad  $X$  es

$$\frac{\theta}{\theta_3} = \frac{X}{X_3},$$

o sea

$$\theta = \theta_3 \frac{X}{X_3}. \quad (1-1)$$

La tabla 1-1 nos ofrece los valores de las propiedades termométricas de cuatro termómetros distintos para un cierto número de temperaturas y el cociente entre la propiedad a cada temperatura y su valor en el punto triple. El primer termómetro es un par cobre-constantán, el segundo es un termómetro de resistencia de platino, el tercero es un termómetro de hidrógeno a volumen constante que se ha llenado a una presión de 6,80 atm, en el punto triple, y el cuarto es también un termómetro de hidrógeno a volumen constante, pero llenado a una presión inferior, 1,00 atm, en el punto triple. Los valores de estas propiedades termométricas se dan para el punto de ebullición normal (PEN) del nitrógeno, punto de ebullición normal del oxígeno, punto de sublimación normal (PSN) del dióxido de carbono, punto triple del agua, punto de ebullición normal del agua y punto de ebullición normal del estaño.

**Tabla 1-1** Comparación de termómetros.

Sistema	(Cu-Constantan) $\mathcal{E}$ , mV	$\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_3}$	(Pt) $R$ , ohms*	$\frac{R}{R_3}$	(H <sub>2</sub> , V const) $P$ , atm	$\frac{P}{P_3}$	(H <sub>2</sub> , V const) $P$ , atm	$\frac{P}{P_3}$
N <sub>2</sub> (PEN)	0,73	0,12	1,96	0,20	1,82	0,27	0,29	0,29
O <sub>2</sub> (PEN)	0,95	0,15	2,50	0,25	2,13	0,31	0,33	0,33
CO <sub>2</sub> (PSN)	3,52	0,56	6,65	0,68	4,80	0,71	0,72	0,72
H <sub>2</sub> O (PT)	$\mathcal{E}_3 = 6,26$	1,00	$R_3 = 9,83$	1,00	$P_3 = 6,80$	1,00	$P_3 = 1,00$	1,00
H <sub>2</sub> O (PEN)	10,05	1,51	13,65	1,39	9,30	1,37	1,37	1,37
Sn (PEN)	17,50	2,79	18,56	1,89	12,70	1,87	1,85	1,85

Como vemos surge una complicación. La relación entre las propiedades termométricas a cada temperatura es distinta para los cuatro termómetros, de modo que para un valor determinado de  $\theta_3$  la temperatura empírica  $\theta$  es distinta en todos ellos. Sin embargo, el acuerdo es más íntimo para los dos

\* Georg S. Ohm, físico alemán (1787-1854).

termómetros de hidrógeno y experimentalmente se comprueba que los termómetros de gas a volumen constante que emplean distintos gases concuerdan mejor cuanto más baja es la presión  $P_3$  en el punto triple. Esto viene ilustrado en la fig. 1-4 que muestra las gráficas de la relación  $P_v/P_3$  para cuatro termómetros diferentes de gas a volumen constante, representadas en función de la presión  $P_3$ . La presión  $P_v$  es la del punto de ebullición normal del agua (punto del vapor). Las medidas experimentales, naturalmente, no pueden prolongarse hasta la presión cero de  $P_3$ , pero las curvas extrapoladas cortan todas al eje vertical en un punto común, para el cual  $P_v/P_3 = 1,3660$ . A cualquier otra temperatura, las gráficas extrapoladas se cortan también en un punto común (distinto), de modo que *todos los termómetros de gas a volumen constante concuerdan* cuando sus lecturas se extrapolan a la presión nula  $P_3$ . Por tanto, definiremos la *temperatura empírica del gas* como

$$\theta_g = \theta_3 \times \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left( \frac{P}{P_3} \right)_V, \quad (1-2)$$

en donde el subíndice  $V$  indica que las presiones se miden a volumen constante. Por tanto, las temperaturas definidas de este modo resultan ser independientes de las propiedades de cualquier gas particular; de todos modos, dependen del comportamiento general característico de los gases y en ese sentido no son totalmente independientes de las propiedades de un material determinado.

Todavía nos queda la cuestión de asignar un valor numérico a la temperatura del punto triple  $\theta_3$ . Antes de 1954, las temperaturas de los gases

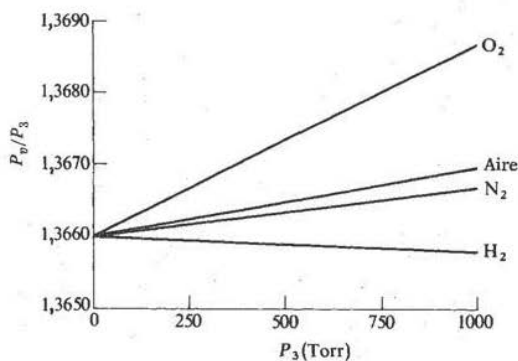


Fig. 1-4 Lecturas de un termómetro de gas a volumen constante correspondientes a la temperatura de condensación del vapor de agua cuando se utilizan diferentes gases para valores diversos de  $P_3$ .

se definían en función de *dos* puntos fijos: el punto de ebullición normal del agua pura (*punto del vapor*) y la temperatura de equilibrio del hielo puro y el agua saturada de aire a la presión de 1 atmósfera (*punto del hielo*). (Las temperaturas del punto triple y del punto del hielo no son exactamente iguales, pues la presión del punto triple no es 1 atm, sino la presión de vapor del agua, 4,58 torr; además, el hielo está en equilibrio con agua pura y no con agua saturada de aire. Esto se trata más adelante, en la sección 7-6.)

Si designamos con los subíndices  $v$  y  $h$  los valores correspondientes a los puntos del vapor y del hielo, las temperaturas  $\theta_v$  y  $\theta_h$  fueron definidas mediante las ecuaciones

$$\frac{\theta_v}{\theta_h} = \left( \frac{P_v}{P_h} \right)_v, \quad \theta_v - \theta_h = 100 \text{ grados.}$$

(La relación entre las presiones corresponde al valor límite extrapolado a la presión nula.) Resolviendo estas ecuaciones para  $\theta_h$  resulta

$$\theta_h = \frac{100P_h}{P_v - P_h} = \frac{100}{(P_v/P_h) - 1}. \quad (1-3)$$

El mejor valor experimental de la relación  $P_v/P_h$  resulta ser 1,3661. (Este valor difiere ligeramente del valor límite de la relación  $P_v/P_3$  de la fig. 1-4 que resulta valer 1,3660, ya que la temperatura del punto triple es algo mayor que la del punto del hielo.) Por tanto, de la ecuación (1-3) resulta

$$\theta_h = \frac{100}{1,3661 - 1} = 273,15 \text{ grados}$$

y de acuerdo con las ecuaciones que definen a  $\theta_v$  y  $\theta_h$

$$\theta_v = 373,15 \text{ grados.}$$

Experimentalmente se encuentra que la temperatura del punto triple  $\theta_3$ , es 0,01 grados superior a la del punto del hielo; por tanto, el mejor valor experimental de  $\theta_3$  es

$$\theta_3 = 273,16 \text{ grados.}$$

Con objeto de que las temperaturas basadas en un simple punto fijo, el punto triple del agua, estén de acuerdo con las basadas en los dos puntos fijos, los puntos del hielo y del vapor, a la temperatura del punto triple, se le asigna el valor

$$\theta_3 \equiv 273,16 \text{ grados (exactamente).}$$

Por tanto,

$$\theta_g = 273,16 \times \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left( \frac{P}{P_3} \right)_V. \quad (1-4)$$

En la sección 5-2 veremos cómo, siguiendo una sugerencia debida a Lord Kelvin\*, la relación entre dos temperaturas puede definirse sobre la base del segundo principio de la termodinámica, de forma completamente independiente de las propiedades de cualquier material particular. Las temperaturas definidas de este modo se denominan *temperaturas termodinámicas* o *absolutas* y se representan por la letra  $T$ . Demostraremos también que las temperaturas termodinámicas son iguales a las temperaturas de los gases definidas anteriormente. Como todas las ecuaciones termodinámicas se expresan mejor en función de la temperatura termodinámica, usaremos desde ahora en adelante el símbolo  $T$  para la temperatura, entendiéndose que puede medirse experimentalmente con un termómetro de gas.

Durante muchos años ha sido costumbre hablar de una temperatura termodinámica expresándola en «grados kelvin» (grados K). La palabra grado, así como el símbolo correspondiente se omiten ahora. La unidad de temperatura es 1 kelvin (1 K), del mismo modo que la unidad de energía es 1 joule (1 J)†, y así decimos, por ejemplo, que la temperatura del punto triple es 273,16 kelvin (273,16 K). La unidad de temperatura tiene así el mismo tratamiento que el de cualquier otra magnitud física. Finalmente, aceptando por el momento que  $T = \theta_g$ , puede escribirse

$$T = 273,16 \text{ K} \times \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left( \frac{P}{P_3} \right)_V. \quad (1-5)$$

La temperatura Celsius‡  $t$  (primeramente llamada temperatura centígrada) se define por la ecuación

$$t = T - T_h \quad (1-6)$$

en donde  $T_h$  es la temperatura termodinámica del punto del hielo, igual a 273,15 K. La *unidad* empleada para expresar la temperatura Celsius es el grado Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ), que es igual al kelvin. Así, en el punto del hielo, donde  $T = T_h$ ,  $t = 0^{\circ}\text{C}$ ; en el punto triple del agua, donde  $T = 273,16 \text{ K}$ ,  $t = 0,01^{\circ}\text{C}$ , y en el punto del vapor,  $t = 100^{\circ}\text{C}$ . Una *diferencia* de temperaturas puede expresarse igualmente en grados Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ) o en kelvin.

\* William Thomson, Lord Kelvin, físico escocés (1824-1907).

† James P. Joule, físico británico (1818-1889).

‡ Anders Celsius, astrónomo sueco (1701-1744).

Las escalas Rankine\* y Fahrenheit\*\*, utilizadas comúnmente en ingeniería en los Estados Unidos, están relacionadas del mismo modo que las escalas Kelvin y Celsius. Originalmente estas escalas fueron definidas en función de dos puntos *fixos*, pero tomando como diferencia entre el punto del vapor y el punto del hielo el valor de 180 grados en lugar de 100 grados. Ahora se definen en función de la escala Kelvin a través de la relación

$$1 \text{ R} = \frac{5}{9} \text{ K (exactamente)}. \quad (1-7)$$

Así, la temperatura termodinámica del punto del hielo es

$$T_h = \frac{9 \text{ R}}{5 \text{ K}} \times 273,15 \text{ K} = 491,67 \text{ R}.$$

La temperatura Fahrenheit  $t$  se define por la ecuación

$$t = T - 459,67 \text{ R}, \quad (1-8)$$

en donde  $T$  es la temperatura termodinámica expresada en rankines. La unidad de temperatura Fahrenheit es el grado Fahrenheit ( $^{\circ}\text{F}$ ), que es igual al rankine. Así, en el punto del hielo, en donde  $T = T_h = 491,67 \text{ R}$ ,  $t = 32,00^{\circ}\text{F}$ , y en el punto del vapor,  $t = 212,00^{\circ}\text{F}$ . Una *diferencia* de temperaturas puede expresarse igualmente en rankines o en grados Fahrenheit ( $^{\circ}\text{F}$ ). Estas es-

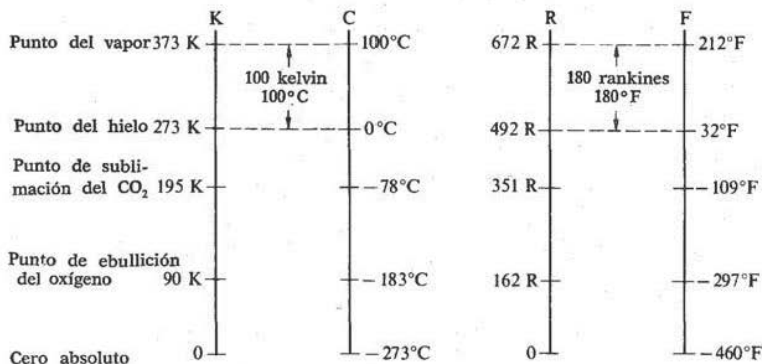


Fig. 1-5 Comparación de las temperaturas Kelvin, Celsius, Rankine y Fahrenheit. Las temperaturas han sido redondeadas al grado más próximo.

\* William J. M. Rankine, ingeniero escocés (1820-1872).

\*\* Gabriel D. Fahrenheit, físico alemán (1686-1736).