

TERMODINÁMICA TÉCNICA

José Segura

EDITORIAL REVERTÉ

TERMODINÁMICA TÉCNICA

José Segura Clavell

Catedrático de Termodinámica de la Escuela Superior
de la Marina Civil de Santa Cruz de Tenerife
Profesor Titular de la Universidad de la Laguna



EDITORIAL
REVERTÉ

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · México

© Editorial Reverté, S. A., 1999

Copyright © José Segura Clavell

Edición en papel

© Editorial Reverté, S. A., 1999

ISBN: 978-84-291-4352-2

Edición ebook (PDF)

© Editorial Reverté, S. A., 2021

ISBN: 978-84-291-9079-3

Propiedad de

EDITORIAL REVERTÉ, S. A.

Loreto, 13-15. Local B

08029 Barcelona. ESPAÑA

Tel: (34) 93 419 33 36

reverte@reverte.com

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, queda rigurosamente prohibida, salvo excepción prevista en la ley. Asimismo queda prohibida la distribución de ejemplares mediante alquiler o préstamo públicos, la comunicación pública y la transformación de cualquier parte de esta publicación (incluido el diseño de la cubierta) sin la previa autorización de los titulares de la propiedad intelectual y de la Editorial.

Tablas disponibles en nuestra web. www.reverte.com

1066

A mi esposa y a mis hijos, que han sabido prescindir de mí en muchas horas que eran suyas para que este libro fuese realidad.

A mi madre.

Prólogo

El prologar un libro de texto científico a modo de presentación ante el lector constituye una tarea doblemente comprometida. Por un lado, la obligada presentación del autor por parte del prologuista puede no llegar a reflejar en extensión la personalidad científico-creadora de aquél, y por otro lado resulta muy difícil condensar en unos breves comentarios el denso contenido de la obra, así como la original metodología que la configura. Sin embargo, a pesar de tales dificultades, he aceptado gustosamente la invitación del autor, siendo consciente de que ésta encuentra su motivación esencial en la amistad generada durante la intensa actividad investigadora desarrollada en común en los últimos años en la Facultad de Ciencias de la Universidad de La Laguna.

Ya desde sus comienzos como docente, en la histórica —por muchos motivos— Academia Gauss de La Laguna, en la que ejercía con otro singular pedagogo, D. Angel Pérez, J. Segura se ganó un justo prestigio de enseñante excepcional. En su brillante y prolífica carrera docente —siempre marcada por un profundo carácter autodidacta— ha pasado por todos y cada uno de los niveles educativos: enseñanza media, escuelas universitarias de grado medio y superior, facultades universitarias, cursos de doctorado. En todos ellos su gran categoría profesoral ha quedado ampliamente ratificada, así como su permanente preocupación por mejorar la calidad de la enseñanza y por poner en práctica nuevos enfoques metodológicos. Como mejor elogio debo decir que no he conocido ningún alumno suyo que no le tenga considerado como «uno de los mejores profesores que ha tenido».

Similares elogios cabe hacer de su labor científica. Hemos trabajado muchos años juntos sobre un tema tan apasionante como es el estudio de especies coordinadas en disolución, y puedo atestiguar de su enorme talla investigadora, basada fundamentalmente en su gran capacidad de análisis, síntesis y organización. Virtudes que unidas a una total dedicación hacen de él un hombre que vale por todo un equipo.

De su humanidad baste decir que en todos los lugares donde ha estado ha sabido generar profundas amistades, manteniendo en la actualidad estrechos lazos con un sinnúmero de (sus) ex alumnos. Es de esos hombres sin enemigos, que cultiva la amistad y la justicia como norma de vida.

Pero, por si todo esto fuese poco, el profesor Segura nos ofrece hoy una obra extraordinaria, la publicación de un libro que sin duda alguna se convertirá en un clásico de la bibliografía de termodinámica técnica en lengua castellana. Un libro que en mi opinión supera con creces todo cuanto se ha publicado hasta el momento sobre esta disciplina y los objetivos que se había planteado inicialmente, cuando dos años atrás me hablaba ilusionadamente de este proyecto. Han sido muchos meses de trabajo y privaciones, pero el resultado lo ha merecido.

Y si esta obra tiene un enorme valor en sí misma, su magnitud adquiere dimensiones singulares cuando se valora que la ha culminado en plena juventud —a sus escasos 35 años— y que ha sido realizada en nuestra tierra canaria, en estos olvidados peñascos atlánticos, en una dura labor en completa soledad y desamparo, sin más apoyo que la inteligencia, capacidad y empuje de este profesor canario.

La publicación de este libro debe ser motivo de orgullo para toda la Universidad de La Laguna. Lo es, sin duda, para todos los profesores canarios que, como José Segura, llevamos tantos años luchando por una auténtica Universidad Canaria. Para todos nosotros es además un ejemplo y un estímulo fundamental.

El libro, tal como ha establecido claramente el autor en las líneas que preceden a este prólogo, intenta aportar una iniciativa metodológica a la enseñanza de la termodinámica técnica. Pensamos que tal iniciativa resulta altamente original por varios conceptos. Por una parte, parece muy lógica la coherente nomenclatura empleada a lo largo de toda la obra y, por otra, constituye un hito importante en la enseñanza de la termodinámica en nuestro país la adopción del SI de unidades como único procedimiento capaz de normalizar la caótica sistematización de datos que hasta el momento suele ser origen constante de confusión.

El criterio de simbología que utiliza el profesor Segura, representando toda variable extensiva con letras mayúsculas y reservando las minúsculas para las correspondientes intensivas, puede parecer a simple vista al no iniciado un hecho sin mayor relieve; sin embargo, la práctica habitual en los cálculos termodinámicos aconseja cuidar escrupulosamente tal tipo de detalle por resultar extremadamente clarificador. Con ello, se facilitan notablemente los desarrollos al referir la mayor parte de los cambios energéticos a la unidad de masa de fluido operante, obviando por consiguiente la magnitud de ésta.

La incorporación del SI de unidades constituye otro hecho en sí de importancia nada desdeñable, por cuanto es bien sabido que la termodinámica es una de las ramas científicas que más han tardado en adaptar sus sistemas de medida al SI. Con tal incorporación se logra hacer desaparecer los periclitados coeficientes J y A , antiguamente llamados «equivalente mecánico del calor» y «equivalente térmico del trabajo», que tan importante papel jugaban en las formulaciones matemáticas de los procesos termodinámicos en los que hubiere interconversiones energéticas. Pienso que es justo resaltar la clara postura al respecto del autor que huyendo de planteamientos tímidos que tiendan a compatibilizar el SI con otros clásicos, utiliza en exclusiva el primero, contribuyendo notablemente con ello a favorecer una necesaria claridad conceptual respecto de las múltiples variables de origen energético.

Los seis primeros capítulos de la obra pueden enmarcarse dentro de la termodinámica clásica y vienen a constituir una presentación y toma de contacto con la

disciplina. Así, los dos primeros, recogidos bajo la denominación de «conceptos fundamentales», esbozan un necesario esquema del desarrollo histórico de esta ciencia que, si bien es verdad que a los alumnos que cursan estudios de tipo técnico no les es enteramente nueva, también es cierto que condicionará fuertemente el desarrollo posterior de sus respectivas carreras. Puesto que no es un libro de terminología, resulta lógico el tratamiento únicamente descriptivo conferido a los capítulos 3 y 4, en los que se sistematizan respectivamente los conceptos de temperatura y de escalas termométricas, a la vez que se reseñan las características más relevantes de los gases perfectos.

Los capítulos comprendidos entre el 6 y el 12 integran un bloque decisivo en la configuración de la obra. No es tarea nada fácil llegar a conseguir la sistematización lograda en el texto al encadenar de forma continuada los dos primeros principios de la termodinámica, mostrados estos como leyes necesarias capaces de configurar el armazón científico que proporciona solidez a la mayor parte de las especialidades de origen tecnológico. Particularmente, el primer principio de la termodinámica, analizado tanto para sistemas cerrados como para aquellos en los que ocurre un flujo de materia, proporciona al alumno una de las más eficaces herramientas a emplear en la valoración energética de los diferentes procesos que ocurren en cada uno de los elementos de cualquier instalación.

La discusión acerca de la ocurrencia de procesos «naturales» permite al autor conducir el razonamiento en el capítulo 9 a la necesidad de apuntalar el edificio termodinámico con una nueva ley: el segundo principio. Los argumentos vertidos en el análisis vinculado a la realización del trabajo merced al intercambio energético con dos fuentes son altamente formativos; con el resto del contenido del capítulo permiten la sistematización lógica de la valoración de la eficacia de una máquina, así como del establecimiento de las condiciones requeridas para la idealidad de las mismas. La determinación en el capítulo 10 del rendimiento del ciclo directo de Carnot, así como del correspondiente inverso, permite la fijación de los valores máximos a alcanzar y que señalan el «sueño» de cualquier proyectista industrial.

Razonamientos lógicos derivados del segundo principio permiten en el capítulo 11 la aparición necesaria de una nueva magnitud función de estado que se convertirá en pieza clave de todo el entramado termodinámico posterior: la entropía. Tal magnitud hace posible un primer acercamiento a los criterios de evolución de un sistema cualquiera y a la valoración de la degradación energética que ocurre en toda interacción. Como consecuencia de todo el análisis realizado en este capítulo se llega a una nueva consideración que suele a su vez tomarse como manifestación del segundo principio: «todo sistema aislado evoluciona espontáneamente en el sentido de incrementar su entropía». Profundizando aún más en la medición de las interacciones de origen térmico de las diferentes partes de un sistema entre sí y con el medio exterior, el autor aprovecha para presentar de una elegante manera los sutiles conceptos de fuentes y flujos entrópicos que tanta luz aportan al estudio de los antedichos fenómenos reales y que permiten la aseveración de que: «la entropía es una magnitud que se crea y fluye en los diversos procesos termodinámicos reales». Desde una perspectiva de índole técnico resulta altamente formativa la deducción posterior sintetizada en la expresión $\omega_p = T_2 \Delta s_p$ (11.19), que permite la determinación de la energía perdida en una máquina como consecuencia de las

irreversibilidades de la misma, en función de la entropía generada por los diferentes procesos que en ella tengan lugar.

Pensamos que con los capítulos 9, 10 y 11, el autor cubre una de las mejores zonas de la obra, ya que asienta con una personal metodología el siempre difícil segundo principio de la termodinámica, con la evidente finalidad técnica que configura la orientación de la misma. Con los siguientes capítulos 12 y 13, que tienen un carácter formativo, se introducen los restantes potenciales termodinámicos y se obtiene una gran cantidad de expresiones algebraicas imprescindibles en toda sistematización de la termodinámica macroscópica y que la caracterizan —al menos formalmente— como una de las ciencias físicas más «exactas». El capítulo 13 introduce la novedad del análisis de sistemas abiertos desde el punto de vista del cambio de composición debido a las interacciones másicas con el medio exterior. Para ello define el potencial químico de un componente cualquiera inicialmente en un sistema homogéneo y posteriormente para uno heterogéneo. El estudio del equilibrio de un sistema heterogéneo aislado permite la obtención de conclusiones importantes que se utilizan como punto de partida en la valoración de las características termodinámicas de los fluidos condensables, que es objeto de tratamiento en los capítulos 15 y 16.

Se afronta en el capítulo 14, al amparo de los dos primeros principios, el estudio de la «energía utilizable» de un sistema, aspecto esencial para poder llevar a cabo un «diagnóstico energético» del funcionamiento de cualquier instalación. El concepto de energía utilizable es uno de los aspectos esenciales que el alumno ha de tener en cuenta para poder realizar el análisis de un ciclo cualquiera; de ahí la importancia que en nuestra opinión posee este capítulo. Asimismo, la aparición de una nueva magnitud, la exergía, proporciona una poderosa herramienta: su empleo hace posible un mejor conocimiento de las transformaciones energéticas que ocurren en los diferentes sistemas. Ya el autor finaliza el capítulo reiterando la importancia de tales funciones y diciendo literalmente que: «las magnitudes energía utilizable y exergía son dos poderosos auxiliares que permiten la valoración de las diversas partes de una instalación de interconversión energética, como puede ser, por ejemplo, una máquina térmica, de un circuito frigorífico, una central térmica, etcétera. Realizando análisis exergéticos consecutivos de las diferentes zonas de la instalación, se podrá detectar las deficiencias de cada una de ellas, con lo cual se estará en condiciones de intentar subsanarlas». De ahí que en un elevado número de ejemplos que se realizan en los capítulos 18, 19 y 20 relativos a ciclos térmicos y frigoríficos, se lleven a cabo balances energéticos y exergéticos acompañados de sendos diagramas que permiten la visualización de los mismos y que encierran —según nuestro criterio— un alto valor formativo.

Los capítulos 15 y 16 integran una unidad metodológica destinada a la descripción de las características termodinámicas de los fluidos condensables o sustancias puras, así como a la de los diagramas planos normalmente empleados en los estudios de éstas. Los contenidos de estos capítulos se ajustan estrictamente a la orientación termotécnica de la obra, por lo que estimamos muy apropiados los recursos pedagógicos de que hace uso el autor al ceñirse —sin que ello implique pérdida de rigor— a los aspectos precisos en la descripción posterior de las diversas etapas que integran los ciclos desarrollados en las máquinas térmicas por el agua y en las frigoríficas

por el amoniaco o cualquier otro fluido frigorígeno. Resulta interesante la aparición del capítulo 16, que contiene la sistematización de las construcciones de los fructíferos diagramas $T-S$, $h-s$ y $p-h$, que tan útiles resultan al técnico para la obtención aproximada de los datos termodinámicos más frecuentes de tales ciclos.

El Dr. Segura —y a nuestro entender con muy buen criterio— inicia la siguiente unidad metodológica con el capítulo 17 que, si bien ofrece ciertas concomitancias por su contenido con la mecánica de fluidos, su enfoque resulta tan específico que constituye pieza esencial en la estructura de la obra por cuanto acerca al lector a un mejor entendimiento de los procesos de interconversión energética que tienen lugar en las máquinas térmicas. Ya la titulación de los diversos apartados de que consta nos sugiere la clasificación y temática abarcada; por un lado, se describe termodinámicamente el flujo adiabático de un gas con aumento o disminución de velocidad, fenómenos que ocurren respectivamente en toberas y difusores, y, por otro, es objeto de estudio la circulación de fluidos con producción de trabajo. Y es precisamente este segundo aspecto el que condiciona un claro seguimiento de los tres capítulos siguientes, puesto que es en las turbomáquinas térmicas donde se dan los procesos de circulación de fluidos que a través de mecanismos más o menos complejos convierten su energía térmica potencial en mecánica. Consiguientemente, la inclusión de este capítulo en el programa de la obra permite el inicio del estudio de los ciclos térmicos y posibilita una descripción científica de aquéllos que, de otro modo, tal como es frecuente en algunos textos de este tipo, quedarían reducidos a simples postulaciones analíticas acompañadas de cálculo rutinario.

Los capítulos 18 y 19 ofrecen un notable interés al servir para fundamentar lógicamente la tecnología de las máquinas térmicas. En este punto quisiera resaltar el magnífico logro que desde el punto de vista didáctico supone la iniciativa del autor de analizar en el capítulo 18 los ciclos de gases productores de energía, y en el 19 los que con la misma finalidad utilizan fluidos condensables. Esta separación rompe con los esquemas tradicionales recogidos en muchos textos de termodinámica, que en un mismo tema y con unas consecuencias notablemente hipertróficas describen ambos tipos de ciclos. También resulta de interés el destacar la primera parte del capítulo 18, en la que se describen los métodos generales para el análisis de los ciclos térmicos que proporcionan al lector la preparación requerida para la determinación de la eficacia y diagnosis de cualquier instalación, metas esenciales que el autor ha pretendido alcanzar con la realización de la obra. Los criterios que se apuntan y que permiten el diagnóstico energético de una instalación industrial, emanan del segundo principio de la termodinámica que faculta para determinar el grado de irreversibilidad de cada elemento de aquélla así como la obtención de las variaciones entrópicas y exergéticas acaecidas en el paso del fluido a su través. De ahí la gran vinculación de este capítulo con la unidad didáctica (capítulos 9, 10 y 11) en la que se configura el segundo principio y con aquella (capítulo 14) en la que se introduce el concepto de exergía.

Los ciclos de fluidos condensables productores de energía son motivo de atención en el capítulo 19. Resulta muy acertada la línea de exposición seguida al comenzarla con la valoración del ciclo ideal, proseguirla con el correspondiente al funcionamiento de una turbina también ideal en el que por sucesivas adaptaciones a la realidad técnica se llega a valorar el efecto de los parámetros externos medibles en

la eficacia de la correspondiente instalación, finalizándola con el balance exergético de la misma. Precisamente es de destacar, dentro de tal balance, la valoración de las pérdidas energéticas que ocurren en cada uno de los elementos más importantes del conjunto industrial. Los doce ejemplos intercalados en el texto contribuyen a completar el contenido de los mismos. Pensamos que la distribución hecha a lo largo del capítulo proponiendo tales ejemplos inmediatamente a continuación del correspondiente planteamiento teórico encierra indudables ventajas metodológicas.

En el capítulo 20 se describen los ciclos frigoríficos más usuales que utilizan gases o fluidos condensables en su ejecución; al igual que los dos capítulos anteriores, consta de una primera parte en la que se expone la problemática general de la «producción de frío» al amparo de los principios de la termodinámica, seguida de las descripciones específicas de los diversos ciclos de compresión de aire gaseoso y de compresión y eyección respectivamente de un fluido condensable. Es interesante destacar que la orientación dada a este capítulo es tal que, además de cubrir el aspecto relativo a la fundamentación termodinámica de la obtención de bajas temperaturas, coadyuva indirectamente al afianzamiento —a nivel del lector— de los dos capítulos anteriores, puesto que la terminología empleada, los ejemplos propuestos y los contenidos, reiteran constantemente el carácter «inverso» de los ciclos frigoríficos respecto de los que se describen en los antedichos capítulos referidos a máquinas térmicas.

En los dos últimos capítulos del libro se muestran, con un original enfoque y una no menos original metodología, dos temas básicos de la ingeniería: la humidificación y la combustión. El primero de ellos, estudiado como caso particular de las mezclas de gases ideales no reactivos, y el segundo, a su vez, al amparo de la sistematización termodinámica de los fenómenos energéticos que ocurren al mezclar gases que reaccionan químicamente entre sí. La temática relativa a la mezcla de gases, que aborda inicialmente el autor en el capítulo 4, le sirve para completarla a nivel macroscópico en la primera parte del 21; una vez obtenidas las expresiones que permitan el cálculo de las funciones de mezcla, se analiza el caso particular de la participación exclusiva de aire y vapor de agua. Enfoque específico recibe en el último capítulo del libro el tratamiento dado a las mezclas de sustancias que reaccionan entre sí. Con su inclusión en el programa, el Dr. Segura ha pretendido ofrecer una visión de la termodinámica química orientada a la exposición de los contenidos mínimos precisos para el análisis requerido en el estudio de la combustión en la caldera de una máquina térmica.

Dr. Jesús César Rodríguez Placeres
Facultad de Ciencias de la Universidad de La Laguna.

La Laguna (Tenerife)
Octubre 1979

Motivaciones y objetivos de la obra

La experiencia docente adquirida en el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de La Laguna así como en el desempeño de la cátedra de Termodinámica en la Escuela Oficial de Náutica de Santa Cruz de Tenerife, ha condicionado y motivado la publicación de esta obra. Se trata, tal como su título indica, de un libro de termodinámica orientado al análisis de la fundamentación de los fenómenos de interconversión energética característicos de los diversos dispositivos e instalaciones de que hace uso el hombre en la actualidad.

El libro se ha escrito pensando fundamentalmente en los alumnos de la especialidad de máquinas que cursan su carrera en las Escuelas de Náutica de nuestro país. Tales estudios, a raíz de disposiciones legales de los últimos años, han adquirido nivel universitario, por lo que las diferentes disciplinas soporte de la especialidad de máquinas requieren de un nuevo y razonado enfoque. Ahora bien, aún cuando la motivación del libro es la antedicha, su contenido y orientación metodológica le confieren un más amplio espectro de utilización, de forma que podrá ser utilizado como texto o bien como obra de consulta por aquellos que cursan carreras de orientación técnica, como pueden ser las de Ingeniería Industrial, Naval o Aeronáutica o las licenciaturas en ciencias para las especialidades de Física o de Química Industrial.

El libro nace también con la intención de que sirva al profesional ya titulado para mejorar y actualizar su preparación básica y con ello proporcionarle la base requerida para avanzar en la especialización adoptada. En consecuencia, se han desarrollado todos los capítulos con una estructura tal que haga posible su aprovechamiento por autodidactas, de forma que los conocimientos precisados en la construcción de cualquier apartado siempre habrán sido expuestos con anterioridad. Precisamente por esto es por lo que hemos optado por incluir un tema (capítulo 5) dedicado a la exposición de la herramienta matemática que más frecuentemente se emplea en los cálculos termodinámicos, advirtiendo que dicho capítulo no pretende en modo alguno formar matemáticamente al lector, sino, más bien, reorientarle hacia el tipo de cálculo específico que se requiere en este campo de la técnica.

Las disciplinas científicas en las que la termodinámica ha encontrado aplicación son tantas y variadas que en la actualidad puede hablarse de termodinámica química, termodinámica del ser vivo, termoenergética, etcétera. Es decir, el empleo de razonamientos termodinámicos en distintas ramas de la ciencia ha traído consigo

una realización y configuración lógica que ha hecho posible la investigación y avance permanente en las mismas. De ahí el que cada vez sea más frecuente la aparición de libros dedicados exclusivamente a la sistematización metodológica desde un punto de vista termodinámico, de los fenómenos químicos, de los que caracterizan al ser vivo, de los de interconversión energética, etcétera.

Hemos dado el título de *Termodinámica técnica* a la obra por estimar que es el que refleja de mejor modo su contenido. Consta de un libro base eminentemente teórico y de un fascículo anexo en el que se resuelven los problemas prácticos planteados en aquél. En ella se desarrolla un programa de veintidós temas, con los que se pretende lograr el necesario equilibrio entre la fundamentación termodinámica básica que requiere un técnico superior y las materias específicas derivadas de ella que se encuadran en los diversos campos de la especialización.

Actualmente la bibliografía termodinámica es muy variada y de diversa calidad, de forma que constituye una de las gamas científicas de las que se dispone una mayor cantidad de ensayos metodológicos. Sin embargo, nuestra experiencia en la enseñanza de tal disciplina nos ha llevado al convencimiento de que, si bien la termología o la termodinámica clásica han sido objeto de tratamientos bastante exhaustivos, la termodinámica técnica se encuentra aún necesitada de aportaciones que cooperen a su configuración y la permitan, por tanto, sostener de manera lógica todos los planteamientos tendentes a justificar los fenómenos termoenergéticos que en ella se entroncan.

Como respuesta a tal necesidad surge esta aportación. Somos conscientes que no es más que el reflejo de una meditación y el fruto de una corta experiencia. Constituye, en su esencia, la reflexión crítica permanente que nos hacemos acerca de la materia científica que constituye el eje alrededor del cual gira toda nuestra actividad profesional. Reflexión que implica además un firme deseo y voluntad permanente de aprendizaje en la enseñanza de la misma, así como un anhelo de constructiva crítica por parte de nuestros alumnos, del lector y de todos aquellos compañeros que tenemos la suerte de ejercer la docencia en esta parcela del quehacer humano.

Quisiera destacar el desinteresado y estimulante apoyo recibido en la ejecución de la obra por parte de mis compañeros del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de La Laguna y de los de la E. O. Náutica de Santa Cruz de Tenerife; en especial a los profesores Luis Rodríguez y Luis Ojeda, que pusieron a mi disposición todo cuanto les requerí para la realización del trabajo. Considero asimismo importante pieza de este trabajo la dura labor mecanográfica llevada a cabo por Marta Pérez y Rosa M.^a Morilla, que han sido capaces de ir aclarando progresivamente el confuso original de partida.

Muchas gracias a todos los alumnos que he tenido en las disciplinas de Física General y de Termodinámica Técnica, pues, con sus sugerencias, con sus acertadas preguntas y con el permanente enriquecedor diálogo que siempre he procurado mantener, han logrado reavivar en mí la llama de la busca metodológica.

Símbolos utilizados

A	Energía libre de Helmholtz (kJ)	p_v	Presión parcial del vapor de agua (kN/m ²)
C	Capacidad calorífica (kJ/K)	Q	Calor (kJ)
c	Calor específico (kJ/kg K)	q	Cantidad específica de calor (kJ/kg)
c	Velocidad de circulación de un fluido (m/s)	R	Constante de los gases (kJ/kmol K)
c_p	Calor específico a presión constante (kJ/kg K)	r	Constante específica de los gases (kJ/kg K)
c_v	Calor específico a volumen constante (kJ/kg K)	S	Entropía (kJ/K)
\mathcal{E}	Fuerza electromotriz (V)	s	Entropía específica (kJ/kg K)
e	Relación de presiones en el ciclo de Brayton	U	Energía interna (kJ)
e_u	Energía utilizable (kJ/kg)	u	Energía interna específica (kJ/kg)
e_x	Exergía (kJ/kg)	V	Volumen (m ³)
G	Energía libre de Gibbs (kJ)	v	Volumen específico (m ³ /kg)
\bar{g}_i	Energía libre molar de Gibbs (kJ)	W	Trabajo (kJ)
H	Entalpía (kJ)	w	Trabajo específico (kJ/kg)
h	Entalpía específica (kJ/kg)	w_i^{ciclo}	Trabajo neto de un ciclo descrito irreversiblemente (kJ/kg)
\bar{h}	Entalpía molar (kJ/kmol)	w_i^{comp}	Trabajo real de compresión (kJ/kg)
$\Delta \bar{h}_{\text{comb}}^0$	Calor estándar de combustión (kJ/kmol)	w_i^{exp}	Trabajo real de expansión (kJ/kg)
i	Intensidad de corriente (A)	w_m	Trabajo mecánico proporcionado al generador (kJ/kg)
k	Coefficiente de compresibilidad isoterma (m ² /N)	w_u	Trabajo útil (kJ/kg)
L	Longitud (m)	w_r^{ciclo}	Trabajo neto de un ciclo descrito reversiblemente (kJ/kg)
M	Masa molecular (kg/kmol)	w_r^{comp}	Trabajo reversible de compresión (kJ/kg)
m	Masa (kg)	w_r^{exp}	Trabajo reversible de expansión (kJ/kg)
\dot{m}	Flujo másico (kg/s)	X	Desplazamiento generalizado (variable extensiva)
n	Número de moles (kmol)	X	Variable extensiva cualquiera
P	Potencia (kW)	x	Variable intensiva correspondiente a la anterior
p	Presión (bar)		
p_a	Presión parcial de aire seco (bar)		
p_s	Presión de saturación (kN/m ²)		

\bar{x}	Valor medio de la variable intensiva x	η_{cal}	Rendimiento de la caldera
x	Calidad o título de un vapor húmedo	η_e^{inst}	Rendimiento efectivo de la instalación
y	Contenido en humedad	η_{elect}^{gen}	Rendimiento eléctrico del generador
y	Fuerza generalizada (variable intensiva)	η_{gen}	Rendimiento del generador
z	Altura (m)	η_i	Rendimiento interno de una instalación
α	Cóeficiente de dilatación cúbica (K^{-1})	η_{ic}	Rendimiento relativo interno de compresión
β	Cóeficiente piezométrico (K^{-1})	η_m	Rendimiento mecánico
δ	Poder calorífico de un combustible (kJ/kg)	η_{rel}^{ciclo}	Rendimiento relativo interno del ciclo
$\bar{\delta}$	Poder calorífico molar (kJ/kmol)	η_t	Rendimiento térmico
δ_i	Poder calorífico inferior (kJ/kg)	λ_{vap}	Calor latente de vaporización (kJ/kg)
δ_s	Poder calorífico superior (kJ/kg)	μ	Cóeficiente de Joule-Thomson (K/bar)
ε	Relación de compresión en el ciclo de Otto	ξ	Grado de avance de una reacción
ε_b	Cóeficiente de funcionamiento de la bomba de calor	ξ	Grado de saturación del aire
ε_c	Relación de combustión en el ciclo de Diesel	ρ	Densidad (kg/m^3)
\mathcal{E}	Excitación magnética	σ	Tensión superficial (N/m^2)
		ϕ	Humedad absoluta
		ϕ_m	Humedad molar
		ψ	Humedad relativa

Contenido

Capítulo 1 Conceptos fundamentales (I)

1.1	Introducción	1
1.2	Orígenes de la termodinámica	3
1.3	Criterios macroscópico y microscópico	7
1.4	Sistemas termodinámicos: su caracterización	9
1.5	Equilibrio termodinámico	11
1.6	Variables termodinámicas	12

Capítulo 2 Conceptos fundamentales (II)

2.1	Ecuación de estado	16
2.2	Transformaciones termodinámicas	17
2.3	Procesos reversibles e irreversibles	18
2.4	Interacciones termodinámicas: energía	21
2.5	Presión de un fluido. Su medida	24

Capítulo 3 Temperatura y su medida

3.1	Principio cero de la termodinámica	31
3.2	Concepto de temperatura	33
3.3	Escalas termométricas	36
3.4	Termómetro de gas a volumen constante	40

Capítulo 4 Estado gaseoso

4.1	Introducción	46
4.2	Ley de Boyle	46
4.3	Ley de Charles-Gay Lussac	48
4.4	Ley de los gases ideales	49
4.5	Mezcla de gases ideales	53
4.6	Desviaciones respecto del comportamiento ideal	59
4.7	Ecuaciones de estado de los gases reales	61
4.8	Isotermas de un gas real	65

Capítulo 5 Tratamiento matemático de la Termodinámica

5.1	Introducción	74
5.2	Derivadas parciales	74
5.3	Relaciones entre las derivadas parciales	77
5.4	Coefficientes termoelásticos	79
5.5	Diferenciales totales exactas e inexactas	82
5.6	Integrales curvilíneas	88
5.7	Teorema del valor medio	92
5.8	Jacobianos y propiedades	94

Capítulo 6 Trabajo

6.1	Calor y trabajo	100
6.2	Calor específico	102
6.3	Trabajo en un sistema pVT	106
6.4	Expresión del trabajo en diversos sistemas termodinámicos	111
6.5	Expresión generalizada del trabajo	119
6.6	Trabajo en procesos irreversibles	121

Capítulo 7 Primer principio de la Termodinámica (I)

7.1	Primer principio de la Termodinámica	123
7.2	Energía interna	129
7.3	Entalpía	132
7.4	Transformaciones politrópicas	137
7.5	Transformaciones politrópicas especiales	144

Capítulo 8 Primer principio de la Termodinámica (II)

8.1	Balance energético para un sistema abierto	154
8.2	Fundamentos termodinámicos de la compresión gaseosa	166
8.3	Estrangulamiento de un gas: efecto de Joule-Thomson	178
8.4	Flujo adiabático de un gas	181
8.5	Flujo de gases a través de toberas convergentes	184

Capítulo 9 Introducción al segundo principio de la Termodinámica

9.1	Limitaciones del primer principio	192
9.2	Segundo principio de la Termodinámica	194
9.3	Intercambio energético con dos fuentes	197
9.4	Equivalencia entre los enunciados del segundo principio	204
9.5	Rendimiento de las máquinas reversibles	205

Capítulo 10 Segundo principio de la Termodinámica

10.1	Ciclo de Carnot	211
10.2	Ciclo frigorífico de Carnot	217
10.3	Escala termodinámica de temperaturas	222
10.4	Teorema de Clausius	226
10.5	Entropía	230
10.6	Cálculo de las variaciones de entropía en procesos reversibles	232
10.7	Diagrama $T-s$	238

Capítulo 11 Entropía e irreversibilidad

11.1	Desigualdad de Clausius	248
11.2	Fuentes y flujo de entropía	257
11.3	Entropía y degradación de la energía	260
11.4	Interpretación microscópica de la entropía	266
11.5	Determinación absoluta de la entropía: tercer principio	272

Capítulo 12 Equilibrio y espontaneidad

12.1	Potenciales termodinámicos	278
12.2	Propiedades de los potenciales termodinámicos	283
12.3	Ecuaciones de estado de la termodinámica	291
12.4	Condiciones de equilibrio y espontaneidad	297
12.5	Generalización a otros sistemas	301
12.6	Los potenciales termodinámicos en el cero absoluto	306

Capítulo 13 Sistemas de composición variable

13.1	Introducción	311
13.2	Potencial químico	311
13.3	Los potenciales termodinámicos y μ_i	316
13.4	Equilibrio de un sistema heterogéneo aislado	319
13.5	Potencial químico de un gas ideal	322
13.6	Ecuación de Clausius-Clapeyron	324

Capítulo 14 Energía utilizable

14.1	Reversibilidad y producción de trabajo	326
14.2	Energía utilizable	329
14.3	Grado de irreversibilidad	336
14.4	Energía disipada en procesos irreversibles	340
14.5	Balance de energía utilizable	344

Capítulo 15 Propiedades termodinámicas de las sustancias puras

15.1	La superficie p - V - T	352
15.2	Diagrama p - V	354
15.3	Características termodinámicas del vapor húmedo	361
15.4	Métodos de cálculo de las características termodinámicas de los vapores y gases reales	367

Capítulo 16 Diagramas planos para sustancias puras

16.1	Introducción	379
16.2	Diagrama temperatura-entropía (T - s)	380
16.3	Diagrama entalpía-entropía	386
16.4	Diagrama presión-entalpía	393
16.5	Transformaciones especiales	396

Capítulo 17 Procesos de flujo

17.1	Circulación de fluidos sin producción de trabajo	402
17.2	Flujo adiabático de un gas sin producción de trabajo	408

17.3	Comparación de velocidades de flujo	413
17.4	Circulación de fluidos con producción de trabajo	422
Capítulo 18 Máquinas térmicas (I).		
Ciclos de gases productores de energía		
18.1	Generalidades	433
18.2	Métodos de análisis de ciclos térmicos	435
18.3	Ciclos de motores alternativos de combustión interna	442
18.4	Ciclos de las instalaciones de turbinas de gas	458
18.5	Balance energético de la instalación de una turbina de gas simple	479
Capítulo 19 Máquinas térmicas (II).		
Ciclos de fluidos condensables productores de energía		
19.1	Ciclo de Carnot para un fluido condensable	487
19.2	Ciclo de Rankine o ideal de la turbina de vapor	491
19.3	Mejora del rendimiento del ciclo Rankine	500
19.4	Ciclo real de Rankine. Balance exergético	506
19.5	Ciclo con recalentamiento intermedio del vapor	517
19.6	Ciclo regenerativo	524
19.7	Ciclo regenerativo con recalentamiento intermedio	531
Capítulo 20 Máquinas frigoríficas.		
Ciclos termodinámicos empleados en la obtención de bajas temperaturas		
20.1	Fundamentos termodinámicos de la refrigeración	536
20.2	Ciclo de refrigeración por aire en estado gaseoso	543
20.3	Ciclos de refrigeración por compresión de un vapor	549
20.4	Diversos procesos de refrigeración	565
Capítulo 21 Mezclas de gases no reactivos. Humidificación		
21.1	Propiedades energéticas de las mezclas de gases ideales	570
21.2	Generación entrópica en la mezcla de gases	574
21.3	Mezclas de aire y vapor de agua	576
21.4	Características termodinámicas del aire húmedo	577
21.5	Procesos de saturación adiabática. Psicrómetro	583
21.6	Diagrama de Mollier del aire húmedo	588
21.7	Acondicionamiento del aire y sus aplicaciones	591
Capítulo 22 Mezclas reactivas: combustión		
22.1	Generalidades	599
22.2	Introducción a la termodinámica química	600
22.3	Equilibrio químico	608
22.4	Equilibrio químico de una mezcla gaseosa	613
22.5	Reacciones de combustión	622
22.6	Características termodinámicas de los combustibles	626
Respuestas a los ejercicios		633
Apéndice		638
Índice		693

Conceptos fundamentales (I)

1.1 INTRODUCCION

Vivimos una época en la que el progreso científico y tecnológico del hombre ha llegado a alcanzar tales cotas que aparentemente la humanidad ha perdido su capacidad de asombro. Concretamente, hoy vemos con naturalidad la existencia de dispositivos complejos que van desde los relativos a un sistema de acondicionamiento de aire que proporciona confort a nuestras viviendas, hasta las grandes instalaciones frigoríficas para la conservación de productos perecederos, pasando por las estructuras que constituyen las turbinas del sistema de propulsión de los aviones o barcos modernos; y así un largo etcétera que engloba muchos otros sistemas cuya característica común es el haber surgido como consecuencia de poner en práctica afirmaciones y propiedades contenidas en una ciencia relativamente moderna: la *termodinámica*.

Precisamente el propósito de esta introducción es el de llevar a cabo una serie de consideraciones relativas al nacimiento, estructura y fronteras actuales de esta ciencia, que desempeña un papel primordial en la lucha que mantiene el hombre en el aprovechamiento de los recursos energéticos y su transformación posterior con producción de trabajo útil, así como otras referentes a la necesidad de su imprescindible conocimiento para la racional interpretación de los fenómenos naturales.

Desde un punto de vista tecnológico y con la perspectiva que nos proporciona el progreso alcanzado por la humanidad, podemos afirmar que en la termodinámica se encuentra la explicación racional del funcionamiento de la mayor parte de los mecanismos y dispositivos que posee y controla el hombre actual. La termodinámica contiene y aporta los fundamentos científicos básicos que han permitido la invención del motor de automóvil, de la turbina de gas de un avión y de una larga serie de dispositivos tecnológicos de cuyos efectos nos beneficiamos a diario y de cuyo funcionamiento —al menos en su aspecto fundamental— se responsabiliza plenamente esta ciencia.

La termodinámica es una ciencia axiomática que estudia, interpreta y explica las interacciones energéticas que surgen entre los sistemas materiales, formulando

las leyes que rigen dichas interacciones. Describe los estados y los cambios de estado de los sistemas físicos y, por tanto, extiende su esfera de influencia a numerosos aspectos de la física. Así, concretamente, a menudo se nos presentan fenómenos cuya explicación racional únicamente puede llevarse a cabo haciendo uso de consideraciones termodinámicas. Tales son el efecto Joule originado por el paso de una corriente eléctrica a través de un hilo conductor, la propagación del sonido en un gas por medio de compresiones o dilataciones adiabáticas, los efectos Peltier y Thomson, relativos a la unión de metales y conocidos como efectos termoeléctricos, y muchos otros ejemplos. Testimonio claro de la tremenda expansión de esta ciencia nos lo proporciona el hecho de que actualmente existen campos de trabajo claramente diferenciados y que han aparecido como consecuencia de aplicar conceptos termodinámicos a las diversas parcelas de la ciencia; ése es el origen de la termodinámica de la atmósfera, del termomagnetismo, de la termodinámica del ser vivo, de la termodinámica química, de la termotecnia, etcétera.

A la termodinámica se la ha considerado siempre «herramienta» de trabajo de la ingeniería. Esto se debe al trascendental papel que desempeña en el estudio de cualquier sistema que implique intercambio energético. Los sistemas más corrientemente analizados son los constituidos por un agente —normalmente en fase líquida o gaseosa— que fluye o circula a través del sistema.

Prácticamente en todos los procesos considerados en ingeniería interviene la energía, bien como producto, bien como un medio para producir trabajo. En el análisis de los diferentes capítulos de que consta la termodinámica van apareciendo paulatinamente las diversas formas en que se manifiesta la energía, tales como térmica, mecánica, eléctrica y química. Los flujos energéticos causados solamente por gradientes de temperatura se consideran *calor*, en tanto que los flujos de energía que resultan de potenciales termodinámicos distintos de la temperatura (por ejemplo, presión o potencial eléctrico) se clasifican como *trabajo*. Estos conceptos se analizarán de nuevo en el apartado 2.4. La conversión eficiente de energía térmica en energía mecánica ha constituido durante siglos un desafío importante a la ciencia. Este desafío continúa, debido a que una gran parte de las reservas energéticas existen en formas tales que la energía se extrae quemando o fisionando el combustible y transformándola posteriormente en trabajo, y es en este aspecto en el que la termodinámica aporta su bagaje científico, proporcionando la fundamentación de los ciclos térmicos que se emplean para tal fin. Ejemplo de ello lo constituye el ciclo Rankine del vapor de agua, de acuerdo con el cual funciona una turbina de vapor, o el de Brayton de una turbina de gas empleada normalmente por los reactores de gas.

Está claro, por tanto, que a nivel técnico la termodinámica explica y fundamenta todo tipo de proceso en el que ocurran interconversiones energéticas. Por ejemplo, en las grandes centrales termoeléctricas la energía química de un combustible, cualquiera que sea su naturaleza, se convierte en energía eléctrica; primeramente tiene lugar una conversión de la energía química en energía interna del vapor de agua a altas temperaturas, el cual se emplea para mover una turbina conectada a un generador eléctrico, y es el mismo generador el que convertirá el trabajo mecánico en energía eléctrica. Existen actualmente otros muchos dispositivos de interconversión de energía, tales como las celdas de combustión, los generadores termoeléct-

tricos, los convertidores termoiónicos, etcétera, que en su funcionamiento, o al menos en su aspecto básico, hunden su raíz en la termodinámica.

1.2 ORIGENES DE LA TERMODINAMICA

Simbólica y cronológicamente, el nacimiento de la termodinámica se fija en el año 1824, año en el que el científico francés Nicolás Leonard Sadi Carnot, más conocido como Sadi Carnot, da a conocer el único libro que hizo imprimir en su corta vida y que tituló *Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego y sobre las máquinas propias para desarrollar esta potencia*. Este libro, junto al de Nicolás Copérnico, *De revolutionibus orbium coelestium*, publicado en 1543, y el de Isaac Newton, *Principios matemáticos de la filosofía natural*, en 1687, constituyen muy probablemente los tres pilares más importantes que ha puesto el hombre para el entendimiento de los fenómenos naturales y su interpretación. Carnot, al igual que Copérnico, publicó —tal como hemos dicho— un solo libro y, como el astrónomo polaco, tuvo la desgracia de no haber podido disfrutar en vida del reconocimiento del que posteriormente llegó a gozar su obra. De la misma manera que las ideas vertidas por Copérnico en su libro llegaron a cambiar rotundamente las nociones que tenía el hombre sobre el universo, las de Carnot impulsaron decisivamente el desarrollo de las máquinas térmicas y fundamentaron la ciencia básica que dio cuerpo y aporte científico a la segunda revolución industrial del siglo XIX.

Sin embargo, mientras que Copérnico trabajó en una disciplina claramente definida y conocida en la que podía contar con una herencia intelectual concerniente a la reflexión astronómica y a las técnicas de observación que se remontaban a dos mil años atrás —puesto que en realidad la astronomía es prácticamente tan vieja como la humanidad misma— Carnot no se benefició de ninguna teoría previa, sino que fundó un campo de estudio enteramente nuevo, la termodinámica, que en el transcurso del tiempo habría de mostrarse de importancia, tanto para las ciencias puras como para la tecnología. Ahí radica precisamente uno de los mayores méritos de Carnot, como es el de haber creado y configurado una nueva ciencia sin que para ello tuviese que apoyarse en teorías previas, llegando a formular implícitamente en su obra los dos pilares fundamentales en que se sustenta la termodinámica y que encierran toda la filosofía relativa a la producción de trabajo utilizable. Según algunos autores, el caso de Carnot es prácticamente único en la historia de la ciencia, y precisamente por ello es de justicia que se le reconozca en plenitud su importante papel en la aparición de la disciplina científica que nos ocupa.

En el trabajo de Sadi Carnot se cruzan los progresos de dos saberes recién iniciados en su época: la ciencia del calor o termología y la ingeniería de las máquinas térmicas o de vapor. En cuanto a esta última, puede decirse que las primeras máquinas de vapor con aplicación práctica aparecieron al comienzo del siglo XVIII debidas a aportaciones de una larga serie de ingenieros ingleses de entre los que destaca el célebre Thomas Newcomen. Sobre su invención decía Carnot en su ensayo: «El descubrimiento de las máquinas térmicas, como la mayor parte de los inventos humanos, debe su origen a ensayos casi informes, que han sido atribuidos a diversas personas y cuyo verdadero autor no se conoce con exactitud. Por otra parte,

lo más importante del descubrimiento no consiste en estos primeros ensayos, sino en los perfeccionamientos sucesivos que han llevado las máquinas térmicas al estado en que hoy las vemos.»

Realmente, la termodinámica surge y avanza como consecuencia de la necesidad de ir ofreciendo soluciones a los problemas que permanentemente aparecen en el desarrollo de las máquinas térmicas. Por ello resulta muy ilustrativo —teniendo en consideración a quiénes va dirigido este libro— el describir brevemente los avatares más notables que caracterizan y jalonan la historia de estas máquinas. En 1712, las máquinas térmicas consistían sencillamente en una caldera con agua, calentada por debajo y de tal forma que el vapor producido se pasaba por un cilindro metálico provisto de un émbolo vertical que ascendía por la presión de dicho vapor. Mediante una válvula se hacía pasar un chorro de agua fría por el cilindro, lo que causaba la condensación del vapor, con la consiguiente disminución de presión y caída del pistón, y así sucesivamente. Eran artefactos de este tipo los que se utilizaban corrientemente para bombear el agua de las minas y para muchas otras actividades rutinarias.

Unos cincuenta años más tarde, concretamente en 1765, James Watt, cumpliendo un encargo de preparar una máquina de Newcomen, introdujo una serie de notables mejoras en la misma: entre otras cosas, suprimía el desperdicio de calor debido al calentamiento y sucesivo enfriamiento del cilindro, proponiendo para ello condensar el vapor en un cilindro vertical aparte. Este constituyó un primer progreso importante en el largo caminar de la máquina de vapor. A partir de 1780, el progreso de todo orden en diseño y aplicación de máquinas de vapor se aceleró extraordinariamente, debido a las mayores disponibilidades de acero y mejores técnicas de construcción, lo que en aquel entonces permitió pensar en la posibilidad de obtención ilimitada de energía a partir del fuego. Sin embargo, hacia 1820 el desarrollo de la máquina de vapor se estancó. Esto hizo que mentes críticas se plantearan la revisión de los principios sobre los que reposaba su funcionamiento. El propio Carnot decía: «A pesar de los trabajos de toda clase emprendidos sobre las máquinas térmicas y el estado satisfactorio a que han llegado, su teoría está muy poco elaborada.»

Ocurría que hasta entonces la única ciencia matemáticamente bien estructurada era la mecánica. La química, la electricidad, el magnetismo y la *ciencia del calor* estaban en vías de experimentar grandes progresos; pero aún ninguna había alcanzado el grado de abstracción conceptual y de descripción matemática que caracterizan a una ciencia física. La *ciencia del calor* fue posible gracias a la invención del termómetro en el siglo xvii a resultas de trabajos debidos a investigaciones que van desde el campo de la química al de la medicina. En esta época se llegó a enunciar el principio de la conservación del «calórico» y a proponer su medición, gracias a los conceptos correlativos de calor latente y calor específico. Sin embargo, a comienzos del siglo xix, los estudios relativos a la transmisión del calor llevados a cabo por hombres como Rumford (1753-1814), Simon (1749-1827), Biot (1774-1862), Poisson (1781-1840) y Fourier (1768-1830) permitieron a los matemáticos y físicos relevar a los químicos y médicos de las labores de investigación sobre la ciencia del calor.

Los químicos, ingenieros y, en general, científicos de entonces, imaginaban el

calor (o «calórico») de dos maneras: o bien el calor era una manifestación del movimiento de las partículas de los cuerpos, o bien era una sustancia. Con el primer modelo se explicaba la producción de calor mediante fricción, mientras que el segundo (teoría del calórico) aún reposaba sobre dos principios más tarde abandonados: *a)* el relativo a la materialidad del calor, con el que se admitía que este agente era un fluido material cuya cantidad en un cuerpo dado podía aumentar o disminuir según el aumento o disminución de su temperatura, y *b)* el referente a la conservación del calórico, esto es, a la idea de que en todo proceso la cantidad de calórico era una especie de fluido que podía pasar de un cuerpo a otro según estuviesen o no a diferentes temperaturas. Esta imagen, sobre la que aún se apoyó Sadi Carnot, procedía de los conocimientos que en aquel momento se poseían de hidráulica.

De lo expuesto resulta claro, pues, que la aparición del libro de Carnot, dado su profundo contenido, constituyó el punto de arranque que marcó la verdadera evolución de la tecnología de los siglos XIX y XX. La publicación de la obra, a la que nos volveremos a referir en el capítulo 9, y su presentación ante la academia de ciencias francesa tuvo un escaso eco, quizás porque su carácter algo «abstracto» no era del gusto de los ingenieros de la época. Unos años después, víctima de la terrible epidemia de cólera que entonces azotaba a Europa, muere Carnot a los treinta y seis años de edad, con la tristeza de no ver reconocida su obra en su verdadera dimensión científica.

Sin embargo, no habían de transcurrir muchos años desde la muerte de Carnot para que se llegase a captar en plenitud la importancia de su aportación. Concretamente, a partir de 1850 Clausius y Kelvin, haciendo uso de los razonamientos de Carnot, publican una serie de trabajos que permiten comenzar a configurar la termodinámica como una disciplina con estructura teórica formal. La teoría de Clausius-Kelvin tiene una gran importancia y su influjo resulta decisivo en la termodinámica moderna. Sobre la base de un par de postulados negativos, haciendo uso de ciclos termodinámicos —según veremos en capítulos posteriores— establecen los conceptos de energía interna, entropía y temperatura absoluta sin adoptar previamente ninguna suposición acerca de la naturaleza de la materia. Y precisamente a ello se debe la generalidad de los resultados a que se llega con los razonamientos termodinámicos. Sin duda alguna, el principal logro de la teoría de Clausius-Kelvin es el establecimiento y consolidación de los conceptos de energía interna y de entropía y la formulación de los dos postulados que en el transcurso del tiempo se han dado en denominar *primer y segundo principio de la termodinámica*, en los que se fundamentan básicamente las enseñanzas de este libro.

Posteriormente, a finales del siglo XIX, el ámbito de la termodinámica se ensanchó notablemente. Se puso de manifiesto que los mismos conceptos que nos permiten predecir el rendimiento máximo de una máquina térmica pueden aplicarse a cualquier otra interconversión energética que tenga lugar en sistemas químicos, biológicos, geológicos, etcétera. Por ejemplo, los principios de la termodinámica permiten calcular el rendimiento máximo en la síntesis del amoníaco a partir de sus componentes en diversas condiciones de presión y temperatura, con importantes consecuencias para la industria de abonos nitrogenados. Análogamente, el importante equilibrio relativo a la distribución de los iones de sodio y potasio entre los hematíes y el plasma sanguíneo se puede calcular mediante consideraciones

termodinámicas. Los cálculos termodinámicos de los efectos de la temperatura y la presión sobre la transformación entre grafito y diamante sugieren hipótesis sobre las condiciones geológicas en las que se formó el diamante natural, así como sobre las condiciones que se requerirían para obtener diamantes sintéticos. Es precisamente la extensión de consideraciones termodinámicas a tan diversos y diferenciados campos lo que ha dado origen a nuevas disciplinas científicas a las que ya hemos hecho referencia.

A modo de primera información —que más adelante justificaremos en toda su extensión— conviene tener en cuenta que el primer principio de la termodinámica afirma la conservación de la energía en el seno de un sistema o dispositivo, y el segundo indica que un sistema aislado evoluciona espontáneamente hacia un estado de equilibrio que corresponde a aquél en el que su entropía alcanza un valor máximo, esto es, el de mayor desorden —según justificaremos también a partir de consideraciones microscópicas—. Estos dos principios permiten describir la mayor parte de los sistemas físicos y rigen o controlan la transformación de un tipo de energía en otra. Realmente, estos principios constituyen formulaciones de experiencias observables a diario; incluso la definición de Clausius del segundo principio, «no es posible una transformación cíclica cuyo único resultado sea el paso de calor de un cuerpo a otro de mayor temperatura», viene a ser la expresión de una realidad comprobada en nuestra vida cotidiana de que el calor pasa de los cuerpos calientes a los fríos, y no al contrario. Esta verdad aparentemente tan simple es la que impide que un barco pueda obtener su fuerza impulsora del agua del mar, o un automóvil del aire que lo rodea, que un refrigerador pueda funcionar sin motor, o que las moléculas rápidas de un gas puedan ser separadas de las lentas.

La combinación de ambos principios ofrece un vastísimo despliegue de útil información, cuya exposición constituye el contenido de la mayor parte de los tratados de termodinámica; dada la generalidad de los mismos, se ha llegado a afirmar en determinadas ocasiones que en la termodinámica reside el «poder legislativo de la ciencia», haciendo con ello referencia a la imposibilidad de diseñar dispositivos que en su funcionamiento violen estos principios.

Ejemplo 1.1 Las pruebas de un cierto motor se llevan a cabo valiéndose de un generador movido por él. La tensión en los bornes del generador de corriente continua es de 220 V, la intensidad de la corriente es de 60 A y el rendimiento del generador es del 96%. Determinese la potencia del árbol del motor.

La potencia a la salida del generador, de acuerdo con conocimientos elementales de electricidad, es:

$$P_G = i(A) E (V) = 60 \text{ A} \times 220 \text{ V} = 13\,200 \text{ W} = 13,2 \text{ kW}$$

Al tener un rendimiento del 96 por 100, la potencia del motor en prueba ha de ser tal que su 96 por 100 coincida con P_G :

$$P_G = 0,96 P_M$$

por lo que

$$P_M = \frac{P_G}{0,96} = 13,75 \text{ kW}$$

1.3 CRITERIOS MACROSCOPICO Y MICROSCOPICO

En general, puede afirmarse que, al estudiar cualquier aspecto científico, se comienza por aislar una región del espacio de lo que la rodea, denominándose la *sistema*; todo lo que es extraño a ella, o no forma parte del sistema, se denomina *alrededores* del sistema. Una vez elegido el sistema, se procede a definirlo con ayuda de las magnitudes físicas que lo caracterizan, o mediante el análisis de las acciones mutuas entre el sistema y el medio exterior, o mediante ambos procedimientos a la vez. Toda descripción del sistema podrá hacerse por dos procedimientos: macroscópico y microscópico.

Tomemos como ejemplo de un sistema intuitivo el constituido por el contenido de un motor de automóvil. Un análisis químico nos pondrá de manifiesto antes de la explosión la existencia de una mezcla de hidrocarburos y aire, y una vez producida nos mostrará los diferentes residuos de la combustión. Es evidente que la *composición* del sistema ha sido detectada antes y después del proceso. Asimismo, resulta fácilmente detectable el *volumen* ocupado por el sistema, que claramente dependerá de la posición del pistón. Una tercera magnitud cuyo conocimiento resulta deseable es la *presión* de los gases dentro de un cilindro, que oscila entre un valor elevado inmediatamente después de la explosión y un valor bajo al iniciarse la compresión, y que es fácilmente medible mediante un manómetro acoplado al cilindro. Finalmente, existe otra magnitud sin la cual no tendríamos una idea adecuada del funcionamiento del motor; es la *temperatura*, que puede medirse de modo tan sencillo como las otras magnitudes.

De esta forma hemos descrito el *sistema* contenido en el cilindro mediante cuatro magnitudes: *composición*, *volumen*, *presión* y *temperatura*. Estas magnitudes se refieren a las propiedades en gran escala del sistema y proporcionan una descripción macroscópica del mismo; se las denomina por ello *coordenadas macroscópicas* o *variables termodinámicas*. Naturalmente, las magnitudes que han de especificarse en la descripción macroscópica de un sistema diferirán de uno a otro —tal como veremos en capítulos posteriores—, dependiendo de la propia naturaleza del mismo, y por lo general tienen en común las siguientes características:

- a) No implican hipótesis sobre la estructura de la materia.
- b) Su número es muy pequeño.
- c) Nos son sugeridas por los sentidos.
- d) Pueden medirse directamente mediante el empleo de instrumentos adecuados.

Consideremos ahora de nuevo un gas constituido por N moléculas, todas ellas de igual masa, y encerrado en un cierto recipiente. Resulta claro que la caracterización dinámica de cada partícula requiere el conocimiento del valor de las magnitudes m , x , y , z , V_x , V_y y V_z , que fijarán la masa, posición y velocidad, respectivamente. Al ser conocida m , es un conjunto de seis valores el que caracteriza el estado de cada molécula. Pues bien, una *descripción microscópica* del estado del gas consiste en la determinación de estos seis números para cada una de las N moléculas. La descripción microscópica, pues, hace referencia a las propiedades en pequeña

escala del sistema; las magnitudes físicas que entran en juego poseen las siguientes propiedades comunes:

- a) Llevan aparejadas hipótesis acerca de la estructura de la materia.
- b) Su número es muy elevado y rebasa las posibilidades de cálculo ordinario.
- c) No nos vienen sugeridas directamente por los sentidos.
- d) En general no pueden medirse directamente.

Siendo en apariencia tan distintos e incompatibles los dos criterios, existe entre ellos una relación profunda y, cuando se aplican a un mismo fenómeno, los resultados deberán necesariamente coincidir. El vínculo de unión entre ambos criterios reside sencillamente en que la macroscópica es una descripción cuyo origen íntimo se encuentra en la microscópica. Del elevado número de variables microscópicas emergen, al promediarlas, unas cuentas variables macroscópicas. La diferencia esencial entre los criterios radica en que las magnitudes macroscópicas son tan firmes como nuestros sentidos y, en tanto éstos no se modifiquen, se seguirán usando las mismas magnitudes. Sin embargo, el criterio microscópico necesita de una justificación ulterior, es decir, de la comprobación directa entre una previsión y el resultado experimental. Una teoría que utiliza el método de descripción macroscópica se denomina *teoría macroscópica*, mientras que se llama *teoría microscópica* a toda aquélla que utilice la descripción microscópica.

La descripción macroscópica no considera las partículas o moléculas individuales que constituyen el sistema. El sistema es descrito en función de la interacción consecutiva con los alrededores. En este caso, propiedades tales como temperatura, presión o densidad tienen significado si se las utiliza para caracterizar dicho sistema; sin embargo, esos parámetros no tienen ningún significado si se aplican a moléculas individuales.

El desarrollo de la termodinámica clásica se ha basado en la descripción macroscópica y sólo trata de los fenómenos macroscópicos relacionados con el calor y la temperatura, limitándose al estudio de los estados de equilibrio, al estudio de los cambios de estado que pueden presentarse por una serie continua de estados de equilibrio, o al estudio de las transformaciones entre estados de equilibrio. En la termodinámica clásica, el método seguido no tiene en cuenta, pues, la constitución atómica de la materia, sino que, a través de las propiedades observadas en los sistemas, trata de derivar ciertos postulados básicos. En contraste con la teoría atómica de los fenómenos térmicos, la termodinámica clásica no intenta proporcionar una explicación mecanicista de por qué un sistema dado tiene unas determinadas propiedades observables experimentalmente. Su función es relacionar entre sí, de forma general, las propiedades observables de modo que varias de ellas puedan obtenerse como consecuencia del resto.

La estructura de la termodinámica difiere de la de las otras disciplinas fenomenológicas. En primer lugar, el tiempo nunca aparece en las consideraciones termodinámicas y, en segundo lugar, las coordenadas espaciales, en general, no deben aparecer ya que las magnitudes medidas en equilibrio no son funciones espaciales. La termodinámica clásica, resumiendo, opera de acuerdo con la teoría macroscópica, haciendo total abstracción del espacio y del tiempo.

Es tal la fuerza científica y, a la vez, la debilidad de la termodinámica, que las

relaciones fundamentales que le dan cuerpo y estructura lógica son completamente independientes de cualquier explicación microscópica de fenómenos físicos. Su fuerza estriba en que las relaciones termodinámicas no resultan afectadas por los cambios a que están sometidas las teorías e interpretaciones microscópicas. Por el contrario, las conclusiones de las teorías atómicas y moleculares *no deben* contradecir las de la termodinámica, de forma que en realidad éstas señalan el camino al desarrollo de las teorías microscópicas.

Sin embargo, aunque la termodinámica sea una teoría macroscópica completamente suficiente por sí misma, es posible encontrar una interpretación microscópica de ella mediante el empleo de la *mecánica estadística*, que proporciona considerables conocimientos íntimos y es de gran valor para una interpretación completa del hecho macroscópico. Precisamente por ello, en esta obra procuraremos esporádicamente hacer uso de consideraciones estadísticas con el objeto de proporcionar mayor información sobre aspectos concretos de naturaleza termodinámica.

Ejemplo 1.2 A una velocidad de 70 km/h, la resistencia al avance de un automóvil es de 1200 N. Despreciando las pérdidas, ¿cuál es la potencia puesta en juego por el motor del vehículo a esa velocidad?

La velocidad c del vehículo es, en unidades S.I.,

$$c = 70 \frac{\text{km}}{\text{h}} = 70 \frac{1000 \text{ m}}{3600 \text{ s}} = 19,44 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

La potencia vendrá dada por:

$$P = F (\text{N}) c \left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \right) = Fc \left(\frac{\text{Nm}}{\text{s}} \right) = Fc \left(\frac{\text{J}}{\text{s}} \right) = Fc (\text{W}) = Fc \times 10^{-3} \text{ kW}$$

siendo F la fuerza resistente que se opone al avance del vehículo. Numéricamente,

$$P = 1200 \text{ N} \times 19,44 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 23\,333 \frac{\text{J}}{\text{s}} = 23,3 \text{ kW}$$

1.4 SISTEMAS TERMODINAMICOS: SU CARACTERIZACION

En el apartado anterior hemos definido con carácter general el concepto de *sistema*. Extendida la definición al campo científico que nos ocupa, puede decirse que un *sistema termodinámico* es una región determinada del espacio o una cantidad finita de materia, claramente diferenciada del medio circundante o *alrededores*, que constituirán el resto del universo. El sistema estará separado del exterior por su *contorno*, *límites* o *frontera*, que puede ser real, como, por ejemplo, las paredes del recipiente que lo contenga, o imaginario, como es en el caso de una porción de masa de un fluido aislada del resto del mismo. Es importante tener en cuenta que el sistema termodinámico y sus fronteras están determinados exclusivamente por el observador, que es en definitiva quien determina la región del universo que desea estudiar.

Es evidente que cuando un observador acota física o mentalmente un sistema, éste se verá afectado por aquella parte del universo más próxima a él como consecuencia de su interacción mutua. Sabido es que dicha interacción puede tener muy diversos orígenes y manifestarse de muy diferentes maneras. En el caso concreto de que un sistema esté contenido en un recipiente, el grado de interacción con los alrededores dependerá obviamente de la naturaleza de las paredes. Por ejemplo, es mucho más fácil modificar el estado de una cierta masa de agua contenida en un simple matraz de vidrio acercándolo a un mechero de gas que si se encuentra encerrada en una vasija Dewar. De este simple ejemplo se desprende la necesidad de clasificar las fronteras o paredes de un sistema en función de la permisividad ante la interacción del sistema con el exterior. Definiremos:

a) *Paredes aislantes*: son las que no toleran interacción de ningún tipo entre el sistema y el medio exterior; es decir, las paredes de esta clase no permiten intercambios de energía calorífica, química, eléctrica, magnética, etcétera.

b) *Paredes adiabáticas*: son aquéllas que toleran intercambios energéticos de origen esencialmente mecánico. Aunque más adelante se aclarará con suficiente extensión la diferencia cualitativa entre las diversas manifestaciones energéticas, afirmaremos que las paredes de este tipo impiden la transmisión calórica.

c) *Paredes diatermanas*: son las que, a diferencia de las anteriores, toleran la transferencia energética de naturaleza térmica, es decir, permiten el paso del calor a su través y pueden o no tolerar los intercambios de cualquier otro tipo, según los casos.

Cuando un sistema se encuentra encerrado en un recipiente de paredes aislantes, suele decirse que está aislado; si el sistema se encuentra limitado por paredes adiabáticas, diremos que está térmicamente aislado y, si está limitado por paredes diatermanas, diremos que está en contacto térmico con los alrededores.

Por otro lado, desde el punto de vista de la naturaleza de la interacción de los sistemas con el medio exterior, aquéllos suelen clasificarse en *cerrados* o *abiertos*. Un *sistema cerrado* es el que contiene una cantidad invariable de materia, pudiendo únicamente la energía atravesar sus límites. Dicho de otra forma, un sistema cerrado intercambia energía con el exterior, pero no intercambia materia. Ejemplos de este tipo de sistemas son: una pila eléctrica, un gas encerrado en un cilindro provisto de un émbolo móvil, el circuito refrigerante de un frigorífico comercial, un resorte alargado fuera de su posición de equilibrio, etcétera. *Sistemas abiertos* son aquéllos en los que puede variar la masa, pues ésta puede pasar a través de las paredes del mismo; esto es, un sistema abierto intercambia materia y energía con el medio exterior a través de la superficie de separación. Ejemplos de este tipo son: un motor de combustión interna, en el que ingresan unos reactivos y salen unos productos residuales de la combustión, produciendo trabajo como consecuencia del proceso; un organismo vivo, que intercambia materia y energía con el medio ambiente en que se desarrolla; un vaso que contiene un líquido, parte del cual puede evaporarse al calentarse, etcétera. Por último, un sistema que no intercambie materia ni energía con los alrededores constituye lo que denominaremos un *sistema aislado*. Está claro que, mientras el sistema esté aislado, la energía y el volumen permanecerán constantes. Evidentemente, es imposible encontrar en la naturaleza un sistema perfecta-