



## Capítulo 1

### Conceptos básicos

---

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| 1. Magnitudes, dimensiones y unidades | 1  |
| 2. Naturaleza de la Termodinámica     | 7  |
| 3. Sistema, propiedad y estado        | 11 |
| 4. Presión, volumen y temperatura     | 15 |
| 5. Bibliografía                       | 19 |





## 1.1. Magnitudes, dimensiones y unidades

### *Magnitud*

De acuerdo con el Centro Español de Metrología ([CEM 2012](#)), se define la *magnitud* como la «propiedad de un fenómeno, cuerpo o sustancia, que puede expresarse cuantitativamente mediante un número y una referencia» y se pueden agrupar según su naturaleza.

- El calor, la energía cinética y la energía potencial son magnitudes de una misma naturaleza: la energía.

Las magnitudes de una misma naturaleza tienen la misma *dimensión*, pero las magnitudes de la misma dimensión no tienen por qué ser de la misma naturaleza.

- El momento de una fuerza y la energía no se consideran de la misma naturaleza.

### *Sistema de magnitudes*

Un *sistema de magnitudes* se define como el «conjunto de magnitudes relacionadas entre sí mediante ecuaciones no contradictorias» ([CEM 2012](#)). El sistema utilizado en esta asignatura es el Sistema Internacional de Magnitudes (SIM), recogido en la norma UNE EN 80000 ([2021](#), [2023](#)), cuyas magnitudes básicas se corresponden con las unidades del Sistema Internacional de Unidades (SI)<sup>1</sup>.

Las *magnitudes básicas* son «un subconjunto elegido por convenio, dentro de un sistema de magnitudes dado, de tal manera que ninguna magnitud del subconjunto pueda expresarse en función de otras» ([CEM 2012](#)).

- En el SIM son: longitud ( $l$ ), masa ( $m$ ), tiempo ( $t$ ), corriente eléctrica ( $I$ ), temperatura termodinámica ( $T$ ), cantidad de sustancia ( $n$ ) e intensidad luminosa ( $I_v$ ).

La *magnitud derivada*, dentro de un sistema de magnitudes dado, es aquella magnitud «definida en función de las magnitudes básicas de ese sistema» ([CEM 2012](#)).

- En el SIM, un ejemplo es la velocidad ( $v$ ), que depende de las magnitudes básicas longitud ( $l$ ) y tiempo ( $t$ ).

---

<sup>1</sup> El Sistema Internacional de Magnitudes se desarrolló entre 2006 y 2009, quedando recogido en la norma ISO 80000 ([CEM 2019](#)). Análogamente, el Sistema Internacional de Unidades se adoptó oficialmente en la XI Conferencia General de Pesas y Medidas de 1960 ([CEM 2019](#)).





### *Ecuación entre magnitudes*

Una *ecuación entre magnitudes* es una «relación de igualdad entre las magnitudes de un sistema de magnitudes dado, independiente de las unidades de medida» (CEM 2012). Por tanto, todas las magnitudes derivadas del sistema de magnitudes coherente se pueden expresar en función de otras magnitudes básicas o derivadas, como la presión ( $p$ ) (Ecuación 1.1.1):

$$p = \frac{F}{A} = \frac{m \cdot a}{A}, \quad (1.1.1)$$

donde  $F$  es la fuerza,  $A$  el área sobre la que se reparte la fuerza,  $m$  la masa y  $a$  la aceleración. De la misma manera se puede expresar la cantidad de sustancia ( $n$ ) (Ecuación 1.1.2):

$$n = \frac{m}{M_m}, \quad (1.1.2)$$

donde  $m$  es la masa de la sustancia y  $M_m$  la masa molar.

### *Dimensión de una magnitud*

La *dimensión* de una magnitud es «expresión de la dependencia de una magnitud en términos de las magnitudes básicas, dentro de un sistema de magnitudes, como el producto de potencias de factores correspondientes a dichas magnitudes básicas, omitiendo cualquier factor numérico» (CEM 2012). Las *dimensiones* de las *magnitudes básicas* del SIM se recogen en la Tabla 1.1.1, por tanto, la dimensión de una magnitud  $Q$  se expresa como  $\dim Q = L^a M^b T^c I^d \theta^e N^f J^g$ , donde los exponentes pueden ser positivos, negativos o nulos<sup>2</sup>.

Tabla 1.1.1. Dimensiones de las magnitudes básicas del SIM (CEM 2012).

| Magnitud                  | Símbolo | Dimensión |
|---------------------------|---------|-----------|
| Longitud                  | $l$     | L         |
| Masa                      | $m$     | M         |
| Tiempo                    | $t$     | T         |
| Corriente eléctrica       | $I$     | I         |
| Temperatura termodinámica | $T$     | $\theta$  |
| Cantidad de sustancia     | $n$     | N         |
| Intensidad luminosa       | $I_v$   | J         |

<sup>2</sup> Fourier (1822) sentó las bases del análisis dimensional, al afirmar que «es necesario hacer notar que cada magnitud, indeterminada o constante, tiene una dimensión que le es propia, y que los términos de una no podrían ser comparados si no tuviesen el mismo exponente de dimensiones».





La magnitud  $Q$  puede ser básica o derivada, colocando en el primer caso un 1 en el exponente de la dimensión que le corresponde y 0 a todos los demás, mientras que en el segundo caso los exponentes dependen de las dimensiones correspondientes a ecuación entre magnitudes.

- La dimensión de la fuerza es  $F = [F] = \text{MLT}^{-2}$ , la del área  $A = [A] = \text{L}^2$  y, por tanto, la de la presión es  $p = [p] = \text{MLT}^{-2}\text{L}^{-2} = \text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$ .

### *Unidad de medida*

La *unidad de medida* se define como la «magnitud escalar real, definida y adoptada por convenio, con la que se puede comparar cualquier otra magnitud de la misma naturaleza para expresar la relación entre ambas mediante un número» (CEM 2012).

- Las unidades de las magnitudes básicas del SIM son el metro (m) para la longitud, el kilogramo (kg) para la masa, el segundo (s) para el tiempo, el amperio (A) para la corriente eléctrica, el Kelvin (K) para la temperatura termodinámica, el mol (mol) para la cantidad de sustancia y la candela (cd) para la intensidad luminosa.

### *Sistema de unidades coherente*

Si bien un *sistema de unidades* es un «conjunto de unidades básicas y unidades derivadas, sus múltiplos y submúltiplos, definidos conforme a reglas dadas, para un sistema de magnitudes dado» (CEM 2012), un *sistema de unidades coherente* es un «sistema de unidades basado en un sistema de magnitudes determinado, en el que la unidad de medida de cada magnitud derivada es una unidad derivada coherente» (CEM 2012).

El sistema de unidades coherente utilizado en esta asignatura es el Sistema Internacional de Unidades (SI) (CEM 2019), cuyas unidades básicas se muestran en la [Tabla 1.1.2](#), junto con las magnitudes básicas correspondientes anteriormente definidas. Las unidades y las magnitudes termodinámicas están recogidas en la norma ISO 80000 (UNE 2021, 2023), así como los múltiplos y submúltiplos aplicables a todas las unidades se lo están en la [Tabla 1.1.3](#). Por último, en la [Tabla 1.1.4](#) se muestran las correlaciones entre las unidades del SI y el sistema anglosajón, de especial importancia teniendo en cuenta errores como el del proyecto Mars Climate Orbiter, que el 23 de septiembre de 1999 «se perdió» en la atmósfera de Marte en lugar de orbitar a 150 km de altura. El problema fue que el Jet Propulsion Laboratory de la NASA empleó el SI de unidades en la construcción de los propulsores y la empresa contratista Lockheed Martin Astronautics, que se encargaba del sistema de navegación, el sistema anglosajón (NASA 1999).





Tabla 1.1.2. Dimensiones y unidades de las magnitudes básicas del SI (CEM 2012).

| Magnitud                  | Símbolo | Dimensión | Unidad |
|---------------------------|---------|-----------|--------|
| Longitud                  | $l$     | L         | m      |
| Masa                      | $m$     | M         | kg     |
| Tiempo                    | $t$     | T         | s      |
| Corriente eléctrica       | $I$     | I         | A      |
| Temperatura termodinámica | $T$     | $\theta$  | K      |
| Cantidad de sustancia     | $n$     | N         | mol    |
| Intensidad luminosa       | $I_v$   | J         | cd     |

Tabla 1.1.3. Prefijos de los múltiplos para las unidades del SI (CEM 2012).

| Factor    | Nombre | Símbolo | Factor     | Nombre | Símbolo |
|-----------|--------|---------|------------|--------|---------|
| $10^1$    | deca   | da      | $10^{-1}$  | deci   | d       |
| $10^2$    | hecto  | h       | $10^{-2}$  | centi  | c       |
| $10^3$    | kilo   | k       | $10^{-3}$  | mili   | m       |
| $10^6$    | mega   | M       | $10^{-6}$  | micro  | $\mu$   |
| $10^9$    | giga   | G       | $10^{-9}$  | nano   | n       |
| $10^{12}$ | tera   | T       | $10^{-12}$ | pico   | p       |
| $10^{15}$ | peta   | P       | $10^{-15}$ | femto  | f       |
| $10^{18}$ | exa    | E       | $10^{-18}$ | atto   | a       |
| $10^{21}$ | zetta  | Z       | $10^{-21}$ | zepto  | z       |
| $10^{24}$ | yotta  | Y       | $10^{-24}$ | yocto  | y       |

La unidad de la fuerza en el SI es el Newton, que es una unidad derivada, ya que  $F = m \cdot a$ , por tanto (Ecuación 1.1.3):

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \frac{\text{m}}{\text{s}^2}. \quad (1.1.3)$$

Por el mismo motivo, la unidad de la presión en el SI es el Pascal, que también es una unidad derivada, ya que  $p = F/A = m \cdot a/A$ , por tanto (Ecuación 1.1.4):

$$1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{kg} \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}. \quad (1.1.4)$$





Tabla 1.1.4. Factores de conversión entre unidades de diferentes sistemas coherentes (Moran y Shapiro 2004).

|                      |                     |   |                                                      |                       |   |                                         |
|----------------------|---------------------|---|------------------------------------------------------|-----------------------|---|-----------------------------------------|
| Masa y densidad      | 1 kg                | = | 2,2046 lb                                            | 1 lb                  | = | 0,4536 kg                               |
|                      | 1 g/cm <sup>3</sup> | = | 10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup>                    | 1 lb/ft <sup>3</sup>  | = | 0,016018 g/cm <sup>3</sup>              |
|                      | 1 g/cm <sup>3</sup> | = | 64,428 lb/ft <sup>3</sup>                            | 1 lb/ft <sup>3</sup>  | = | 16,018 kg/m <sup>3</sup>                |
| Longitud             | 1 cm                | = | 0,3937 in                                            | 1 in                  | = | 2,54 cm                                 |
|                      | 1 m                 | = | 3,2808 ft                                            | 1 ft                  | = | 0,3048 m                                |
| Velocidad            | 1 km/h              | = | 0,62137 mph                                          | 1 mph                 | = | 1,6093 km/h                             |
| Volumen              | 1 cm <sup>3</sup>   | = | 0,062024 in <sup>3</sup>                             | 1 in <sup>3</sup>     | = | 16,387 cm <sup>3</sup>                  |
|                      | 1 m <sup>3</sup>    | = | 35,315 ft <sup>3</sup>                               | 1 ft <sup>3</sup>     | = | 0,028317 m <sup>3</sup>                 |
|                      | 1 L                 | = | 10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup>                      | 1 gal                 | = | 0,13368 ft <sup>3</sup>                 |
|                      | 1 L                 | = | 0,0353 ft <sup>3</sup>                               | 1 gal                 | = | 37854 · 10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> |
| Fuerza               | 1 N                 | = | 1 kg · m/s <sup>2</sup>                              | 1 lbf                 | = | 37,174 lb · ft/s <sup>2</sup>           |
|                      | 1 N                 | = | 0,22481 lbf                                          | 1 lbf                 | = | 4,4482 N                                |
| Presión              | 1 Pa                | = | 1 N/m <sup>2</sup>                                   | 1 lbf/in <sup>2</sup> | = | 6894,8 Pa                               |
|                      | 1 Pa                | = | 1,4504 · 10 <sup>-4</sup> lbf/in <sup>2</sup> (psia) | 1 lbf/in <sup>2</sup> | = | 144 lbf/ft <sup>2</sup>                 |
|                      | 1 bar               | = | 10 <sup>5</sup> Pa = 760 mmHg                        | 1 atm                 | = | 14,696 lbf/in <sup>2</sup>              |
|                      | 1 atm               | = | 1,01325 bar                                          | 1 mmHg                | = | 133 Pa                                  |
| Energía              | 1 J                 | = | 1 N · m                                              | 1 ft · lbf            | = | 1,35582 J                               |
|                      | 1 kJ                | = | 737,56 ft · lbf                                      | 1 Btu                 | = | 778,17 ft · lbf                         |
|                      | 1 kJ                | = | 0,94783 Btu                                          | 1 Btu                 | = | 1,0551 kJ                               |
|                      | 1 kJ/kg             | = | 0,42992 Btu/lb                                       | 1 Btu/lb              | = | 2,326 kJ/kg                             |
|                      | 1 kJ                | = | 0,23885 kcal                                         | 1 kcal                | = | 4,1868 kJ                               |
| Potencia             | 1 W                 | = | 1 J/s = 3,413 Btu/h                                  | 1 Btu/h               | = | 0,293 W                                 |
|                      | 1 kW                | = | 1,341 HP <sup>1</sup>                                | 1 HP                  | = | 2545 Btu/h                              |
|                      |                     |   |                                                      | 1 HP                  | = | 550 ft · lbf/s                          |
|                      |                     |   |                                                      | 1 HP                  | = | 0,7457 kW                               |
| Capacidad calorífica | 1 kJ/kg · K         | = | 0,238846 Btu/lb · R <sup>2</sup>                     | 1 Btu/lb · R          | = | 4,1868 kJ/kg · K                        |
|                      | 1 kcal/kg · K       | = | 1 Btu/lb · R                                         |                       |   |                                         |

<sup>1</sup> La unidad de caballo de potencia (HP), es diferente a la de caballo de vapor (CV). Los factores de conversión a unidades del SI son 1 HP = 745,7 W y 1 CV = 735,49875 W, respectivamente (CEM 2019).

<sup>2</sup> Tanto Kelvin como Rankine son escalas absolutas de temperatura, por tanto, sus unidades correspondientes no llevan el símbolo de grado (°), como sí lo hacen las relativas (Moran y Shapiro 2004).





## Cantidad de sustancia

Amedeo Avogadro (1811) fue quien formuló la hipótesis sobre la relación entre la cantidad de partículas de un gas y su volumen en condiciones estándar<sup>3</sup>, no pudiendo demostrarla empíricamente hasta que Perrin (1909) la cuantificó en  $6,95 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  en promedio, en primera instancia, aumentando su precisión hasta  $6,733 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  en promedio cuando le otorgaron el Premio Nobel de Física en 1926 (TNP 2024). La Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM 2019) define el número de Avogadro como la constante de proporcionalidad entre la cantidad de sustancia y la cantidad utilizada para contar entidades (átomos, moléculas o iones) y precisa su valor actual en

$$N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Esto significa que 1 mol de Cu contiene  $6,02214076 \cdot 10^{23}$  átomos de Cu, mientras que 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}$  contiene  $6,02214076 \cdot 10^{23}$  moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , y a su vez, contiene  $1,204428152 \cdot 10^{24}$  átomos de H y  $6,02214076 \cdot 10^{23}$  átomos de O.

Para calcular la cantidad de sustancia ( $n$ ), como se vio anteriormente, se utiliza la ecuación que relaciona la masa ( $m$ ) con la masa molar ( $Mm$ )<sup>4</sup>:

$$n = \frac{m}{Mm}, \quad (1.1.1)$$

donde las unidades comúnmente utilizadas son gramos (g) para la masa y gramos por mol (g/mol) para la masa molar. Cabe recordar que la masa molar ( $Mm$ ) es la masa de 1 mol de sustancia, ya sean átomos o moléculas según corresponda, definida por la Oficina Internacional de Pesas y Medidas (Terrien 1972) como «la cantidad de sustancia que contiene tantas entidades elementales como átomos hay en 0,012 kilogramos (12 gramos) de carbono-12».

<sup>3</sup> La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC 1990) define las condiciones estándar de presión y temperatura para los gases como  $10^5 \text{ Pa}$  y  $273,15 \text{ K}$ , es decir,  $1 \text{ atm}$  y  $0^\circ\text{C}$ . Por otro lado, también indica que las condiciones estándar (en general) pueden ser  $1 \text{ atm}$  y  $25^\circ\text{C}$  aplicadas a gases, que son las utilizadas en esta asignatura, y para las condiciones normales la presión y temperatura son  $1 \text{ atm}$  y  $0^\circ\text{C}$ , de ahí la conversión  $1 \text{ mol} = 22,4\text{L}$ .

<sup>4</sup> La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC 1990) define la masa molar con el símbolo  $M$ , mientras que el Centro Español de Metrología (CEM 2019) lo hace con  $M_u$ , pero se opta por el símbolo  $Mm$  para diferenciarlo de la molaridad.





## 1.2. Naturaleza de la Termodinámica

### *Definición*

El origen etimológico de la palabra Termodinámica se encuentra en la unión de las raíces griegas *thermē* (calor) y *dýnamis* (fuerza o poder) y, por tanto, se puede describir como la ciencia que estudia la fuerza o el poder del calor, es decir, la capacidad de los cuerpos calientes de producir trabajo, así como las relaciones entre las propiedades de la materia y las transformaciones de energía (Moran y Shapiro 2004).

Para estudiar, interpretar y explicar las interacciones energéticas que surgen entre los sistemas materiales se necesitan leyes que las rijan (teoría) y que describan los cambios de estado (aplicación práctica), así como una escala para hacerlo (Biel 1998, Segura 1999). La escala supone una diferencia importante (Tabla 1.2.1), ya que esta asignatura no pone el foco en las partículas, ya que como afirman Sears y Salinger (1980), «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». Esta diferencia de escala implica dos enfoques diferentes, pero al mismo tiempo complementarios para el estudio de la transmisión de energía entre materia. El estudio macroscópico sirve para optimizar motores de combustión interna, desarrollar sistemas de climatización o diseñar centrales eléctricas, mientras que el microscópico sirve para diseñar superconductores y aleaciones ligeras, entre otras aplicaciones.

Tabla 1.2.1. Características de los dos enfoques termodinámicos.

| Característica  | Termodinámica clásica       | Termodinámica estadística                   |
|-----------------|-----------------------------|---------------------------------------------|
| Escala          | Macroscópica                | Microscópica                                |
| Partículas      | No las considera            | Sí las considera                            |
| Base matemática | Ecuaciones algebraicas      | Probabilidad y estadística                  |
| Leyes           | Macroscópicas               | Derivadas de la mecánica clásica y cuántica |
| Aplicaciones    | Máquinas y motores térmicos | Propiedades moleculares                     |

Como afirma Biel (1998), el conocimiento de los sistemas reales que componen la Naturaleza se alcanza con la observación y la experimentación, pero se realizan generalizaciones a través de los llamados *Principios de la Termodinámica* para no depender de los detalles específicos de cada sistema (microcosmos) y enfocarse en la aplicación de las leyes universales que gobiernan su comportamiento (macrocosmos). Esto significa que se utilizan propiedades independientes de las fluctuaciones microscópicas de las partículas para describir el estado estático del sistema (Callen 1985), como son la presión, el volumen, la temperatura, la energía o la entropía.





Estas propiedades juegan un papel importante al ser las «herramientas» que describen el estado de un sistema sin importar cómo se alcanzó, conformando las *funciones de estado* que van a aparecer en los *Postulados de la Termodinámica* con el objeto de describir ese estado o comportamiento del sistema. Los *Postulados* son afirmaciones que no necesitan comprobación<sup>5</sup>, tomadas como axiomas<sup>6</sup>, que no se derivan de otras leyes y constituyen las bases sobre las cuales se construye la teoría termodinámica (Callen 1985): los cuatro principios de la Termodinámica. En el principio cero se define la temperatura, en el primero la energía interna, en el segundo la entropía y en el tercero se cuantifica el valor de la entropía.

### Principio cero

Enunciado por Fowler y Guggenheim (1939), establece que «si dos sistemas están en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí». Fue denominado con el «cero» porque constituye la base de los otros tres principios con el concepto de temperatura y equilibrio termodinámicos. Este principio puede parecer de sentido común, pero no hay ningún procedimiento lógico para su deducción (Tipler y Mosca 2010).



Figura 1.2.1. (a) Los sistemas A y B están en contacto con C pero no entre sí, y si están en equilibrio térmico con C, entonces (b) están en equilibrio entre ellos (Tipler y Mosca 2010).

<sup>5</sup> El diccionario de la Real Academia Española (RAE 2014) define la palabra *postulado*, en su primera acepción, como «proposición cuya verdad se admite sin pruebas para servir de base en ulteriores razonamientos». La base del *principio* radica en el *postulado*.

<sup>6</sup> La definición de la palabra *axioma* (RAE 2014) es «proposición tan clara y evidente que se admite sin demostración» en su primera acepción, y «cada uno de los principios indemostrables sobre los que, por medio de un razonamiento deductivo, se construye una teoría» para la segunda aplicada a las Matemáticas.





### *Primer principio*

Es la ley de conservación de la energía, resumida en la frase pedagógica: «*la energía ni se crea ni se destruye, solo se transforma*». Mientras Mayer (1842), Joule (1843, 1845), Clausius (1850), Thomson (1851) y Gibbs (1873, 1878), entre otros, sentaron las bases de la relación entre el calor y el trabajo en un sistema, fue Planck (1897) quien estableció la relación actual que define la ley de conservación de la energía con la aparición de la energía interna ( $U$ ) (Ecuación 1.2.1):

$$\Delta U = Q + W, \quad (1.2.1)$$

donde  $\Delta U$  es la variación de energía interna o la suma de todas las formas de energía microscópicas (energía cinética, potencial, química, latente, sensible o nuclear),  $Q$  es el calor transferido debido a la diferencia de temperatura entre el sistema y su entorno, y  $W$  es el trabajo transferido del sistema al entorno debido a una interacción mecánica (movimiento de un pistón). La adopción de que  $Q$  y  $W$  sean positivos se debe a la convención de signos de la IUPAC (2007), donde  $Q > 0$  y  $W > 0$  indican que tanto el calor como el trabajo los recibe el sistema, y  $Q < 0$  y  $W < 0$  lo contrario.

### *Segundo principio*

Existen dos formulaciones para explicar el concepto de equilibrio e irreversibilidad de un proceso mediante la entropía ( $S$ ), y son equivalentes entre sí: la de Clausius y la de Kelvin-Planck.

Clausius (1879) afirma que «es imposible la existencia de un sistema que pueda funcionar de modo que su único efecto sea una transferencia de energía mediante calor de un cuerpo frío a otro más caliente» (Moran y Shapiro 2004). Esto significa que el calor tiene que pasar de un cuerpo de mayor temperatura (caliente) a otro de menor (frío), salvo que se le aplique un trabajo externo para llevarlo a cabo (por ejemplo, un refrigerador o una bomba de calor) (Figura 1.2.2a).

Por otro lado, la formulación de Kelvin-Planck (Thomson 1851, Planck 1897) afirma que «es imposible construir un sistema que, operando según un ciclo termodinámico, ceda una cantidad neta de trabajo a su entorno mientras recibe energía por transferencia de calor procedente de un único reservorio térmico» (Moran y Shapiro 2004). Esto quiere decir que, para producir trabajo, se necesitan dos cuerpos a diferentes temperaturas (Figura 1.2.2b).



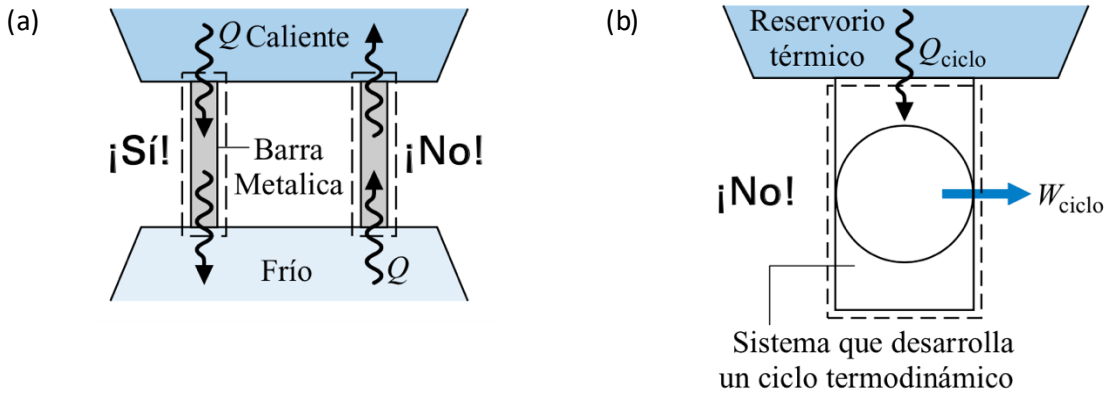


Figura 1.2.2. Formulaciones del segundo principio de la Termodinámica según (a) Clausius y (b) Kelvin-Planck (Moran y Shapiro 2004).

La entropía ( $S$ ) es una propiedad de un sistema que se calcula con la Ecuación 1.2.2 (UNE EN 2023):

$$S = k \ln(\Omega), \quad (1.2.2)$$

donde  $k = 1,380649 \cdot 10^{-23}$  J/K (constante de Boltzmann) y  $\Omega$  la cantidad configuraciones o de microestados posibles. Sin embargo, es la variación ( $\Delta S$ ) la que se define como la magnitud que mide el grado de desorden o de dispersión de energía de ese sistema. Permite determinar el sentido de la línea del tiempo en la irreversibilidad de un proceso sabiendo que:

$$\Delta S_{\text{total}} \geq 0,$$

pues  $\Delta S$  es positiva si el proceso es irreversible o nula si es reversible.

### Tercer principio

También conocido como teorema de Nernst (1918), afirma que la entropía ( $S$ ) de un sistema en equilibrio tiende a un valor constante mínimo ( $S_0$ ) cuando la temperatura absoluta se aproxima al cero absoluto ( $T \rightarrow 0$  K):

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0. \quad (1.1.3)$$

La teoría dice que la entropía es nula en cualquier sistema a la temperatura de 0 K (Callen 1985), es decir, no existe movimiento de los átomos.





### 1.3. Sistema, propiedad y estado

#### *Sistema*

En Termodinámica, un *sistema* es una región del espacio o la cantidad de materia finita objeto de estudio (Segura 1999, Çengel et al. 2019), es decir, puede ser el pistón del motor de un coche o el fluido de su interior, el propio motor o el conducto de admisión por el que pasa el fluido... incluso el garaje donde se aparca el coche. Por tanto, el *entorno* es todo aquello (espacio y materia) que no sea el sistema y la *frontera* (o *contorno*) la superficie real o imaginaria que separa el sistema del entorno, que puede estar en reposo o en movimiento (Moran y Shapiro 2004). Es importante tener en cuenta que matemáticamente la superficie no tiene espesor y, por tanto, «no puede contener masa ni ocupar un volumen en el espacio» (Çengel et al. 2019).

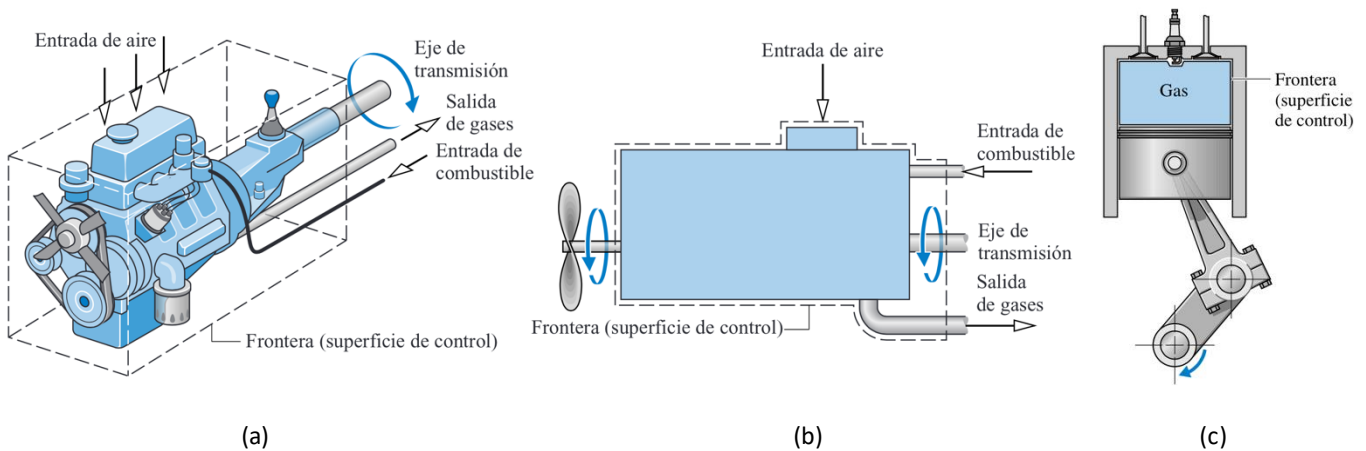


Figura 1.3.1. Diferentes tipos de sistemas: (a) el motor de un coche (sistema abierto), (b) su sección transversal y (c) el gas contenido en un pistón que lo compone (sistema cerrado) (adaptación de Moran y Shapiro 2004).

#### *Clasificación del sistema*

A la región delimitada como sistema se denomina *volumen de control*, a través del cual puede intercambiarse masa con el entorno o no, razón por la cual existen dos tipos de sistemas: un *sistema abierto* es aquel a través del cual fluye masa (Figura 1.3.1.a,b) mientras que por el que no lo hace es un *sistema cerrado* (Figura 1.3.1.c). Dentro de los sistemas cerrados hay un caso especial, el *sistema aislado*, el cual no intercambia ni masa ni calor con el entorno. Por ello, las paredes de un sistema cerrado son *diatérmanas* y las de un sistema aislado son *adiabáticas*.

Un sistema puede ser *homogéneo* o *heterogéneo*, por lo que en el primer caso aparece una sola *sustancia pura* en una *fase* (líquida o gaseosa) y en el segundo pueden combinarse varias sustancias y fases, denominando a cada una de ellas como *subsistema*.





## Propiedad

Una *propiedad* es una magnitud del sistema con la que predecir su comportamiento macroscópico, a la que se puede asignar un valor numérico en un instante de tiempo dado, sin importar el conocimiento previo de la historia del sistema (Moran y Shapiro 2004).

- Las propiedades principales son la masa, la presión, el volumen, la temperatura, la energía interna, la entalpía y la entropía.

## Clasificación de las propiedades

Las propiedades que dependen de la masa se denominan *intensivas* y su valor es uniforme a lo largo y ancho del volumen de control, mientras que las *extensivas* dependen de la masa que haya en la extensión del volumen de control.

- Algunas propiedades intensivas son la presión, temperatura y densidad, mientras que extensivas son la masa y la energía.

## Estado

En Termodinámica, con *estado* se hace referencia al sistema cerrado en *estado de equilibrio* o *cuasiequilibrio*<sup>7</sup>, es decir, las condiciones en las que los valores numéricos de las propiedades no varían con el tiempo. Entonces, si las propiedades cambian de valor, se dice que el sistema ha sufrido un *proceso* (Figura 1.3.2), o lo que es lo mismo, el sistema ha sufrido una transformación de un estado a otro (Moran y Shapiro 2004). Análogamente, en sistemas abiertos se puede hablar de flujos de masa en *régimen estacionario* y *transitorio* para las condiciones de equilibrio y no equilibrio, respectivamente (Çengel et al. 2019).

## Función de estado

Una *función de estado* es una relación matemática entre *variables de estado* ( $p$ ,  $v$  y  $T$ ), las cuales solo dependen del estado inicial y final, no de los estados intermedios del *proceso* de cambio de un *estado* a otro (Segura 1999).

- Las funciones de estado son la energía interna ( $U = f(p, V, T)$ ), la entalpía ( $H = f(p, V, T)$ ) y la entropía ( $S = f(p, V, T)$ ).

<sup>7</sup> Un proceso cuasiestático se puede considerar como un estado de cuasiequilibrio, que a su vez se considera igual que un estado de equilibrio, ya que el proceso se desvía del estado de equilibrio de un modo infinitesimal (Moran y Shapiro 2004).



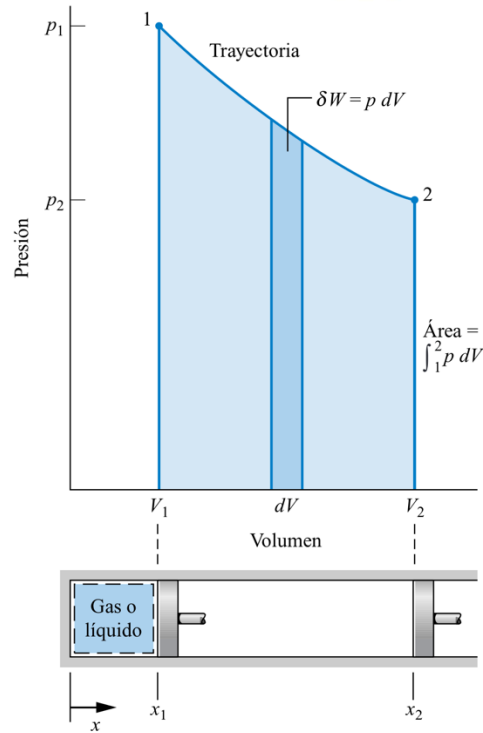


Figura 1.3.2. Trabajo de un proceso cuasiestático de expansión en un diagrama p-V (Moran y Shapiro 2004).

Las variables de estado que son extensivas se pueden convertir en intensivas dividiéndolas por la masa del sistema, denominándolas también *específicas*, como se muestra en la Tabla 1.3.1. De ello se infiere que *magnitudes*, que no *propiedades*, como el calor ( $Q$ ) y el trabajo ( $W$ ), no son función de estado porque dependen de la trayectoria del proceso, pero sí pueden convertirse en *magnitudes específicas* o *molares* dividiendo por la masa o la cantidad de sustancia, respectivamente.

Tabla 1.3.1. Propiedades que son funciones de estado.

|                    | Propiedad       | Extensiva | Intensiva         |
|--------------------|-----------------|-----------|-------------------|
| Variable de estado | Presión         |           | $p$               |
| Variable de estado | Volumen         | $V$       | $v = \frac{V}{m}$ |
| Variable de estado | Temperatura     |           | $T$               |
| Función de estado  | Energía interna | $U$       | $u = \frac{U}{m}$ |
| Función de estado  | Entalpía        | $H$       | $h = \frac{H}{m}$ |
| Función de estado  | Entropía        | $S$       | $s = \frac{S}{m}$ |





## Ciclo

Un *ciclo* es una secuencia de procesos cuyo estado final coincide con el inicial. Un ejemplo se muestra en la [Figura 1.3.3](#), que consiste en un ciclo Brayton de aire estándar compuesto de cuatro procesos:

- 1-2. Compresión isoentrópica ( $s_1 = s_2$ ).
- 2-3. Absorción de calor isobárica ( $p_2 = p_3$ ).
- 3-4. Expansión isoentrópica ( $s_3 = s_4$ ).
- 4-1. Cesión de calor isobárica ( $p_4 = p_1$ ).

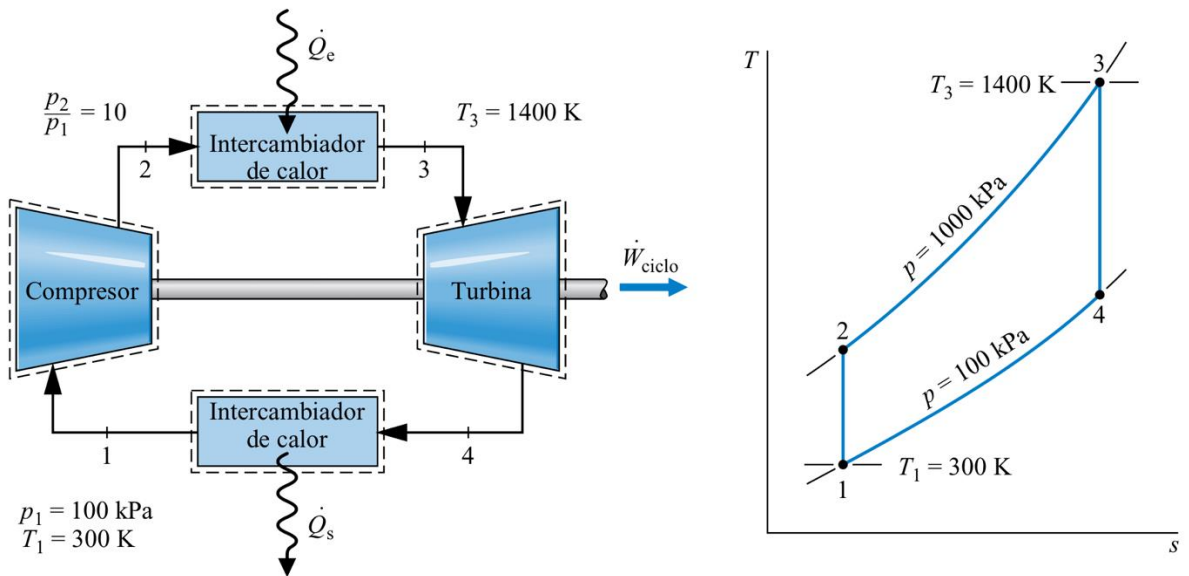


Figura 1.3.3. Proceso de un ciclo Brayton de aire estándar y su diagrama T-s (Moran y Shapiro 2004).

Como se adelantó en el ejemplo del ciclo Brayton, las etapas del *ciclo*, así como de cualquier *proceso* termodinámico, pueden producirse con una *variable* o una *función de estado* constante (el valor en el estado inicial es el mismo que el del final). Los diferentes tipos posibles son:

- $p = cte.$  Proceso isobárico.
- $V = cte.$  Proceso isocórico.
- $T = cte.$  Proceso isotérmico.
- $H = cte.$  Proceso isoentálpico.
- $S = cte.$  Proceso isoentrópico.





## 1.4. Presión y volumen específico

Como se indicó anteriormente, la presión, el volumen (específico) y la temperatura son tres propiedades intensivas importantes sobre las que van a girar los siguientes capítulos para el estudio termodinámico de un sistema. En esta sección se desarrollan las dos primeras, ya que la temperatura se verá en detalle en el [Capítulo 2](#).

### *Presión*

La *presión absoluta* de un fluido<sup>8</sup> continuo en estado de equilibrio se define como la relación entre la fuerza normal que ejerce sobre la unidad de área ([Moran y Shapiro 2004](#), [Çengel et al. 2019](#)). Como se vio en la [Sección 1.1](#), la unidad de la presión en el SI es el Pascal ([Ecuación 1.4.1](#)):

$$1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{kg} \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}{\text{m}^2}, \quad (1.4.1)$$

así como sus factores de conversión con las otras tres unidades más utilizadas son:

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ torr}.$$

### *Medición de la presión*

A menudo los dispositivos de medición de la presión no miden la presión absoluta del sistema, sino la diferencia entre ésta y la presión absoluta de la atmósfera que actúa en el exterior del dispositivo. Esta diferencia se denomina *presión manométrica* si la presión del sistema es mayor que la atmosférica ([Ecuación 1.4.2](#)):

$$p(\text{manométrica}) = p(\text{absoluta}) - p_{\text{atm}}(\text{absoluta}), \quad (1.4.2)$$

y *presión de vacío* si es al revés ([Ecuación 1.4.3](#)):

$$p(\text{vacío}) = p_{\text{atm}}(\text{absoluta}) - p(\text{absoluta}). \quad (1.4.3)$$

---

<sup>8</sup> Un sólido ejerce un *esfuerzo normal* sobre una superficie, siendo también la relación entre la fuerza normal y la superficie de contacto. Aunque las unidades sean las mismas, la presión es un *escalar* y el esfuerzo es un *tensor*, es decir, actúa en todas las direcciones por igual (no tiene dirección principal) y el esfuerzo sí ([Çengel et al. 2019](#)). Los sentidos en ambos casos serán de compresión y de expansión para los fluidos y compresión y tracción para los sólidos.



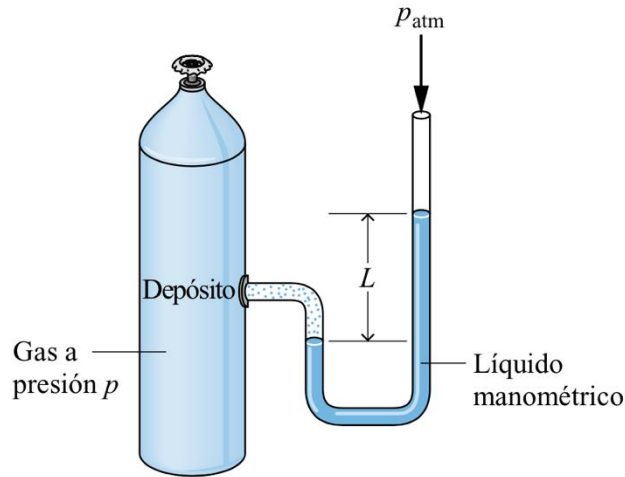


Figura 1.3.2. Medida de la presión con un manómetro (Moran y Shapiro 2004).

En un manómetro como el de la Figura 1.4.1, para un fluido incompresible y en reposo, como la presión en el exterior es menor que en el interior del depósito (el gas empuja el líquido hacia afuera), la presión absoluta se calcula como (Ecuación 1.4.4):

$$\begin{aligned} p(\text{manométrica}) &= p(\text{absoluta}) - p_{\text{atm}}(\text{absoluta}), \\ \rho g L &= p(\text{absoluta}) - p_{\text{atm}}(\text{absoluta}), \end{aligned} \quad (1.4.4)$$

donde  $\rho$  es la densidad del líquido manométrico,  $g$  la aceleración de la gravedad y  $L$  la diferencia de altura entre los niveles. En las tablas de presiones se suelen mostrar las presiones absolutas, salvo que se indique lo contrario (Çengel et al. 2019).

- La presión recomendada por los fabricantes de neumáticos, supóngase por ejemplo de 2,2 bar, significa que el neumático supera en 2,2 bar la presión atmosférica, ya que el hinchador de neumáticos es un manómetro. Por ello, la presión atmosférica es de 1 bar, la presión absoluta del neumático es de 3,2 bar.

Otro medidor de presión es el barómetro de mercurio (Figura 1.3.3), basado en el modelo construido por Torricelli (1644), con el que se mide directamente la presión atmosférica absoluta gracias a un depósito lleno de mercurio y un tubo dispuesto verticalmente cerrado en la parte superior. Con este sencillo dispositivo demostró que el aire tenía peso ( $W$ ) al ejercer una fuerza sobre toda superficie del mercurio en el depósito, haciendo que se introduzca por el tubo y alcance una altura ( $h$ ) respecto de la base.



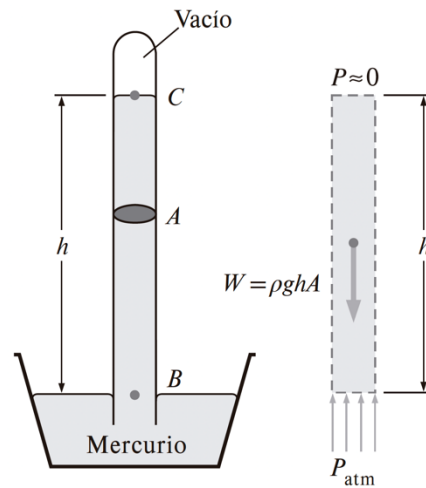


Figura 1.3.3. Barómetro básico basado en el experimento de Torricelli (Çengel 2019).

En el punto B la presión es la atmosférica y la presión en el punto C se considera como nula, debido a que solo hay vapor de mercurio y se puede despreciar respecto a la exterior (Çengel et al. 2019), por tanto, la presión atmosférica se puede calcular como (Ecuación 1.4.5):

$$p_{\text{atm}}(\text{absoluta}) = \rho gh, \quad (1.4.5)$$

donde  $\rho$  es la densidad del líquido manométrico,  $g$  la aceleración de la gravedad y  $h$  la altura de la columna de mercurio. Esta fórmula sentó la base de la *ley de la hidrostática* que desarrollaron posteriormente Pascal (1653) y Bernoulli (1738) para calcular la presión entre dos puntos dentro de un fluido (Young y Freedman 2009) (Ecuación 1.4.6):

$$\Delta p = \rho gh. \quad (1.4.6)$$

Asimismo, gracias a Torricelli (1644), con este experimento ayudó a comprender el problema ingenieril de la época con las bombas de agua, ya que el bombeo no superaba los diez metros de altura (Mach 1919) y se pensaba que el vacío generado con la bomba podía succionar el agua elevándola a grandes alturas.

La aportación radicó en que era la atmósfera la que hacía presión sobre el mercurio en el barómetro, y el agua en la bomba, provocando que alcanzara la altura determinada: 760 mm y 10 metros para el mercurio y el agua, respectivamente. Esto derivó en la construcción de la bomba de pistón, que dividía el trabajo en varias etapas para poder bombear el agua por encima de los diez metros (Magie 1963).





## Volumen específico

El *volumen* ( $V$ ) es el espacio total ocupado por una sustancia (Moran y Shapiro 2004), siendo diferente en los tres estados de la materia: sólido, líquido y gas. En el caso que le concierne a esta asignatura, el volumen de un líquido está definido por el recipiente que lo contiene, pero no tiene una forma fija, ya que se adapta al mismo, como el agua dentro de un vaso. En el caso de los gases se trata del volumen total del recipiente, ya que las partículas se expanden por todo su interior, como un globo de helio.

El *volumen* es una propiedad extensiva porque depende de la cantidad de materia que haya de la sustancia en cuestión, pues hay diferencia de que haya dos moles a que haya tres, o sus equivalentes en masa: a mayor cantidad de partículas, mayor volumen. Asimismo, la relación entre *volumen* y *presión* es inversa, esto es, si aumenta la presión disminuye el volumen y viceversa (Figura 1.3.4). Las unidades en el SI son el metro cúbico, pero es habitual que se mida en litros.

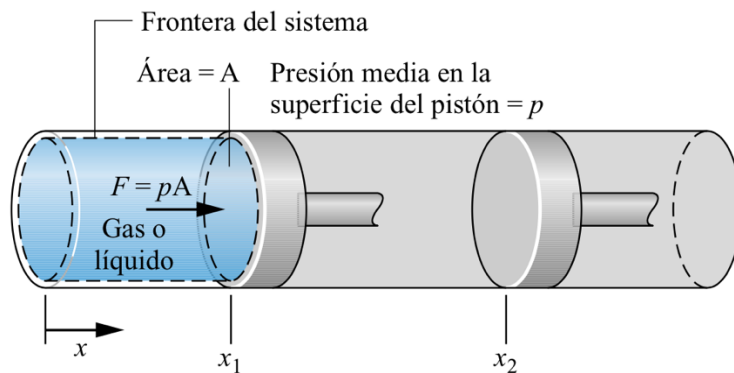


Figura 1.3.4. Expansión o compresión de un gas o un líquido (Moran y Shapiro 2004).

Por otro lado, si se divide por la masa, se convierte en propiedad intensiva, *el volumen específico* ( $v$ ), que se puede definir como la inversa de la densidad ( $\rho$ ) (Ecuación 1.4.7):

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}, \quad (1.4.7)$$

y lo mismo ocurre si se divide entre la cantidad de sustancia ( $n$ ) (Ecuación 1.4.8):

$$v_m = \frac{V}{n}. \quad (1.4.8)$$

Las unidades del volumen específico y del molar en SI son  $\text{m}^3/\text{kg}$  y  $\text{m}^3/\text{mol}$ , siendo más habituales son  $\text{L}/\text{kg}$  y  $\text{L}/\text{mol}$ , respectivamente.





## 1.5 Bibliografía

- Avogadro A (1811) *Essai d'une maniere de determiner les masses relatives des molecules elementaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons*. Journal de Physique 73: 58–76.
- Bernoulli D (1738) *Hydrodynamica*.
- Biel J (1998) *Formalismo y métodos de la Termodinámica: Volumen 1*. Reverté, Barcelona
- BIPM (2019) *On the revision of the International System of Units (SI)* (9ª edición). Bureau International des Poids et Mesures, Sèvres
- Callen HB (1985) *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (2ª edición). Wiley, Nueva York
- CEM (2012) *Vocabulario Internacional de Metrología* (3ª edición). Centro Español de Metrología, Madrid
- CEM (2019) *El Sistema Internacional de Unidades* (9ª edición). Centro Español de Metrología, Madrid
- Clausius R (1879) *On the Mechanical Theory of Heat* (2ª edición). Macmillan, Londres
- Fourier J (1822) *Théorie analytique de la chaleur*. Firmin-Didot, París
- Fowler RH, Guggenheim EA (1939) *Statistical Thermodynamics*. Macmillan, Nueva York
- Gibbs JW (1873) *Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluids*. Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences 2: 309–342
- Gibbs JW (1878) On the equilibrium of heterogeneous substances. *American Journal of Science* s3-16(96): 441–458. doi [10.2475/ajs.s3-16.96.441](https://doi.org/10.2475/ajs.s3-16.96.441)
- IUPAC (1990) *Glossary of atmospheric chemistry terms* (Recommendations 1990). Pure and Applied Chemistry 62(11): 2167–2219
- IUPAC (2007) *Quantities, units and symbols in physical chemistry* (3ª edición). Royal Society of Chemistry Publishing, Cambridge
- Joule JP (1843) *On the Calorific Effects of Magneto-Electricity, and on the Mechanical Value of Heat*. Philosophical Magazine 3(23): 263–276
- Joule JP (1845) *On the Mechanical Equivalent of Heat*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London 140: 61–82
- Mach E (1919) *The Science of Mechanics: A Critical and Historical Account of Its Development*. The Open Court Publishing Co., Chicago
- Magie WF (1963) *A Source Book in Physics*. Harvard University Press, Cambridge
- Mayer JR (1842) *Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur*. Annalen der Chemie und Pharmacie 43(3): 233–240





- Moran MJ, Shapiro HN (2004) *Fundamentos de Termodinámica técnica* (2ª edición). Reverté, Barcelona
- NASA (1999) *Mars Climate Orbiter Mishap Investigation Board: Phase I Report (November 10, 1999)*. National Aeronautics and Space Administration: [lis.nasa.gov/lesson/641](https://lis.nasa.gov/lesson/641) (consultado el 9 de diciembre de 2024)
- Perrin J (1909) *Le Mouvement Brownien et la Réalité Moléculaire*. *Annales de Chimie et de Physique*. *Annales de Chimie et de Physique* 18(8): 5–114
- Planck M (1897) *Vorlesungen über Thermodynamik*. Verlag von Veit & Co, Leipzig
- RAE (2014) *Diccionario de la lengua española* (23ª edición). Espasa, Barcelona
- Sears FW, Salinger GL (1980) *Termodinámica, teoría cinética y termodinámica estadística*. Reverté, Barcelona
- Segura J (1999) *Termodinámica técnica*. Reverté, Barcelona
- Terrien J (1972) *News from the Bureau International des Poids et Mesures*. *Metrologia* 8(1): 32–36
- Thomson W (1851) *On the Dynamical Theory of Heat, with numerical results deduced from Mr Joule's Equivalent of a Thermal Unit, and M. Regnault's Observations on Steam*. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* 20(2): 261–288 doi: [10.1017/S0080456800033172](https://doi.org/10.1017/S0080456800033172)
- Tipler PA, Mosca G (2010) *Física para la ciencia y la tecnología* (6ª edición). Reverté, Barcelona
- TNP (2024) *The Nobel Prize in Physics 1926: Award ceremony speech*. The Nobel Prize: [www.nobelprize.org](https://www.nobelprize.org) (consultado el 10 de diciembre de 2024)
- Torricelli E (1644) *Letter to Michelangelo Ricci concerning the Barometer*. En WF Magie (1935) *A Source Book in Physics*. McGraw Hill, Nueva York
- UNE (2021) *ISO 80000-5. Magnitudes y unidades Parte 5: Termodinámica*. Asociación Española de Normalización, Madrid
- UNE (2023) *ISO 80000-1. Magnitudes y unidades Parte 1: Generalidades*. Asociación Española de Normalización, Madrid
- Young HD, Freedman RA (2009) *Física universitaria: Volumen 1* (12ª edición). Pearson, Naucalpan de Juárez

