

Capítulo 1

Conceptos básicos

Es usual identificar la Termodinámica como aquella rama de la Física en la que se estudian todos los fenómenos relacionados con el calor y la temperatura. Tal identificación implica de por sí un amplísimo campo de aplicación, pero no responde de forma completa a una definición de Termodinámica. En general, una definición de una parte de la Ciencia debería contener sus premisas, los principios en los que se basa, sus fines, sus métodos de análisis, y sus campos de aplicación. En este Capítulo se van a ir precisando algunos de estos contenidos, introduciendo a la vez parte del lenguaje propio de la Termodinámica. Algunos conceptos de la Termodinámica son conceptos generales de cualquier parte de la Física, por lo que parece conveniente, en una primera etapa, concretar algunos de ellos. Esto permitirá también situar la Termodinámica dentro de la Física. En una segunda etapa se procederá a particularizar tales conceptos a la Termodinámica y a introducir conceptos propios de la misma.

1.1. Sistemas físicos

La Física se refiere a cierta parte de la experiencia humana. A partir de esta experiencia se construye lo que usualmente se denomina *mundo físico*, concepto que surge a partir de una combinación peculiar o característica de ciertos hechos observados y del razonamiento provocado por su percepción.

Las sensaciones que, a escala humana, produce la contemplación de un objeto originan el nacimiento de un concepto. Los conceptos no son cuantitativos, sino cualitativos, es decir, hacen referencia a la calidad y no a la cantidad. En principio, el concepto correspondiente a una *magnitud física* surge de la observación y de un proceso mental que consiste en hacer abstracción de las demás magnitudes que intervienen en el fenómeno y de la cuantía tanto de aquella como de éstas. La concreción de una magnitud física en una situación particular se denomina *cantidad* de dicha magnitud. Sin embargo, para que de un concepto se pueda definir una magnitud física es necesario establecer para aquél los criterios de igualdad y de suma, y elegir arbitrariamente una *cantidad unidad* o, simplemente, *unidad*. Con este método se sabrá la cuantía con que una magnitud física interviene en un fenómeno particular. En resumen *una magnitud física es todo ente observable para el cual se pueden definir la igualdad y la suma*. De esta manera, el mundo físico está restringido a aquella parte de la experiencia humana en que es posible utilizar las magnitudes físicas. Por tanto, la característica fundamental que distingue a la Física de las demás Ciencias es su aspecto cuantitativo,

es decir, la posibilidad de que sus magnitudes sean susceptibles de medirse.¹

En el estudio de cualquier parte de la Física se comienza por aislar mentalmente una región del espacio con su contenido. A esta porción objeto de estudio se la denomina *sistema*. Lo que no pertenece al sistema se llama *medio exterior*. Elegido un sistema se procede a *definirlo* (o caracterizarlo o especificarlo) con ayuda de las magnitudes físicas que le pertenecen, lo que será de utilidad tanto para conocer y analizar su comportamiento como las acciones mutuas, o *interacciones*, entre el sistema y su medio exterior, o bien ambas cosas simultáneamente. Se entiende por *interacción a lo que ocurre entre un sistema y su medio exterior cuando a un cambio observable en el primero le corresponde inequívocamente un cambio observable en el segundo*.²

La medida de las magnitudes físicas que caracterizan un sistema permite definir la noción de *estado*. Más concretamente, el *estado* de un sistema físico está determinado por un *conjunto de valores medidos de magnitudes físicas, a partir de los cuales se puede calcular o predecir cualquier medida futura efectuada sobre el sistema*.

Esta definición formal no es muy útil puesto que serían precisos los valores de un número infinito de magnitudes físicas para poder calcular o predecir cualquier medida futura efectuada sobre el sistema. Sin embargo, la experiencia enseña que el conjunto completo de dichas magnitudes se puede dividir en subconjuntos, tales que dentro de cada uno de ellos, y a partir de los valores de las magnitudes físicas pertenecientes al mismo, se puede calcular o predecir cualquier medida futura efectuada sobre el sistema. Ahora el número de magnitudes físicas asociadas a cada subconjunto es finito. Entonces, en la práctica, se toma como definición de *estado* al número limitado de valores de magnitudes físicas necesario para calcular todas las demás del subconjunto considerado. Algunos ejemplos: en Mecánica Clásica el conocimiento de las posiciones y velocidades en un instante dado t_0 permite, con ayuda de las ecuaciones del movimiento, determinar las posiciones y velocidades en cualquier otro instante t ; en el Electromagnetismo el conocimiento de los vectores intensidad de campo eléctrico $\vec{E}(\vec{r}, t_0)$ e intensidad de campo magnético $\vec{H}(\vec{r}, t_0)$ permiten, en el vacío, calcular, con ayuda de las ecuaciones de Maxwell, los vectores $\vec{E}(\vec{r}, t)$ y $\vec{H}(\vec{r}, t)$; en la Mecánica Cuántica el conocimiento de la función de onda $\Psi(\vec{r}, t_0)$ permite determinar, con ayuda de la ecuación de Schrödinger, la función de onda $\Psi(\vec{r}, t)$.

Es de destacar que en la práctica es muy difícil estudiar todos los aspectos físicos de un sistema debido a que la división en subconjuntos de las magnitudes físicas no siempre está claramente delimitada, pudiendo existir magnitudes físicas que pertenezcan a varios subconjuntos. En este caso, es necesario incluir las magnitudes físicas de todos los subconjuntos que se solapan (por ejemplo, la Termodinámica de los Procesos Irreversibles incluye la Mecánica de los Medios Continuos y la Termodinámica). Además, es preciso tener en cuenta las limitaciones de la noción de estado impuestas por el *caos determinista* y el *determinismo cuántico*. La primera limitación hace referencia a aquellos sistemas cuya evolución determinista es extremadamente sensible a las condiciones iniciales, de manera que, en la práctica, no se puede predecir el comportamiento del sistema para tiempos muy grandes. Estos sistemas se deben tratar dentro de la denominada *Teoría del Caos* [1]. La segunda

¹La medida de una magnitud física se define como la relación entre la cantidad a medir y la cantidad unidad, expresándose como la razón obtenida seguida de la unidad utilizada.

²En la naturaleza existen cuatro interacciones fundamentales en términos de las cuales se puede, en principio, describir cualquier interacción:

1) *Gravitatorias*: son de alcance infinito, atractivas y muy débiles.

2) *Electromagnéticas*: son de alcance infinito, pueden ser atractivas o repulsivas, y mucho más intensas que las gravitatorias (por ejemplo, para dos electrones la razón entre la fuerza de repulsión eléctrica y la de atracción gravitatoria es del orden de 10^{42}).

3) *Fuertes*: son de corto alcance ($\sim 10^{-13}$ m) y muy intensas.

4) *Débiles*: son de alcance muy corto ($\sim 10^{-16}$ m), y de intensidad débil a bajas energías e intensidad comparable a las electromagnéticas a muy altas energías.

limitación se refiere a aquellos sistemas en los que la utilización del concepto de medida tiene una interpretación probabilística: no se sabe lo que se va a obtener y sólo es factible hablar de *probabilidades* de lo que va a acontecer.

La experiencia demuestra que no todas las magnitudes físicas que pertenecen a un subconjunto, o unión de subconjuntos, dado son necesarias para especificar el estado de un sistema. Esta evidencia experimental conduce al concepto de *variables de estado*, entendiendo por ellas a aquellas magnitudes físicas independientes tales que el conocimiento de sus valores define o describe el estado de un sistema. Por tanto, existe una relación biunívoca entre *estado* y *los valores de las variables de estado*.

1.2. Descripciones macroscópica y microscópica de los sistemas físicos

La descripción de un sistema se puede hacer, en general, de dos formas: *macroscópica* y *microscópica*.

La descripción macroscópica, que se refiere a las propiedades a gran escala del sistema, no hace uso de hipótesis sobre la estructura de la materia, efectuándose con ayuda de magnitudes físicas distintas, en general, para cada sistema, pero que tienen en común las siguientes características: i) su número es reducido; ii) son sugeridas por los sentidos; y iii) se pueden medir directamente.

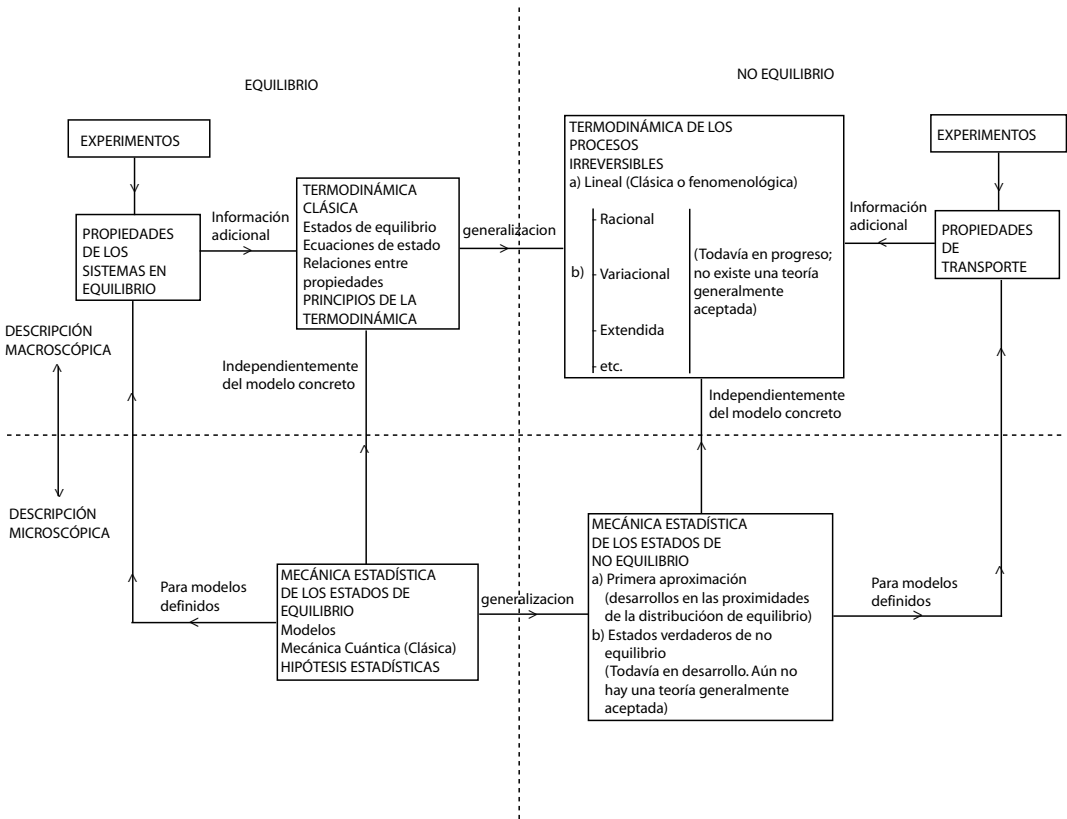
La descripción microscópica, que se refiere a las propiedades a pequeña escala del sistema, lleva aparejadas hipótesis (modelos) sobre la estructura de la materia, y las magnitudes físicas que entran en juego presentan las siguientes características: i) su número es muy elevado; ii) no vienen sugeridas por los sentidos; y iii) no se pueden medir, en general, de forma directa.

En el Complemento C1.1, para ilustrar las ideas anteriores, se presentan las descripciones macroscópica y microscópica de un sistema concreto: un gas diluido.

Siendo ambas descripciones aparentemente tan distintas e incompatibles, existe entre ellas una profunda relación, y cuando se aplican a un mismo fenómeno sus resultados tienen que coincidir. El vínculo de unión entre ambas descripciones reside sencillamente en que la macroscópica es una descripción contraída de la microscópica. Del enorme número de variables microscópicas emergen, al promediarlas temporalmente, unas cuantas variables macroscópicas. La diferencia esencial entre las dos descripciones radica en que las magnitudes macroscópicas son tan firmes como nuestros sentidos, y en tanto ellos no se modifiquen las magnitudes permanecerán inmutables. Por el contrario, la descripción microscópica necesita de una justificación *a posteriori*, es decir, de la comparación entre una previsión y el resultado experimental. Una teoría que utiliza el método de descripción macroscópico se denomina *teoría macroscópica*, mientras que se denomina *teoría microscópica* a toda aquella que utiliza la descripción microscópica.

La Termodinámica es un ejemplo de teoría macroscópica, siendo la Mecánica Estadística la teoría microscópica asociada. En el cuadro 1.1 se propone una clasificación de las teorías comprendidas en la Termodinámica y en la Mecánica Estadística y la relación entre ellas.³ El presente libro se centra en el cuadrante superior izquierdo del cuadro 1.1, que se conoce como *Termodinámica del Equilibrio* o, simplemente, *Termodinámica* (algunos autores han propuesto el nombre de *Termostática*, aunque no ha sido generalmente aceptado).

³Ha sido costumbre en España usar la denominación de *Termología* para designar al conjunto de las teorías incluidas en el cuadro 1.1. En inglés *Theory of Heat* y en alemán *Wärmelehre* o *Theorie der Wärme*.



CUADRO 1.1: Descripciones macroscópica y microscópica de los sistemas termodinámicos

1.3. Sistemas termodinámicos. Clasificaciones

Las *descripciones macroscópicas* han sido el punto de partida de todas las investigaciones en cualquier rama de la Física. Supóngase que se quiere realizar una descripción macroscópica de un sistema físico. Para realizar esta descripción se puede adoptar el punto de vista de considerar sólo los aspectos externos del sistema, es decir, se pone el énfasis en aquellas magnitudes relacionadas con el estado externo del sistema como, por ejemplo, la posición y la velocidad del mismo (así como sus posibles combinaciones: momento lineal, momento angular, etc.), respecto de un sistema de referencia en un instante dado. Tales magnitudes son algunas de las magnitudes macroscópicas que se utilizan en Mecánica Clásica (macroscópica), se denominan *magnitudes mecánicas*, ya que especifican el estado externo o mecánico, y además permiten definir las energías cinética y potencial del sistema, como un todo, respecto del sistema de referencia escogido. La suma de las energías cinética y potencial constituye la energía mecánica del sistema. El objeto de la Mecánica es encontrar las relaciones entre las magnitudes mecánicas que sean consistentes o compatibles con las leyes de la Mecánica.

Sin embargo, en Termodinámica la atención se dirige hacia el interior del sistema, poniéndose el énfasis en aquellas magnitudes macroscópicas que tienen relación con el estado interno del sistema. A tales magnitudes se las denomina *magnitudes internas* o *termodinámicas*. Por tanto, las magni-

tudes termodinámicas son aquellas que definen o describen macroscópicamente el estado interno de un sistema.

Se denominan, entonces, *sistemas termodinámicos* a los sistemas que se pueden describir con ayuda de magnitudes internas o termodinámicas. Esta definición ayuda a centrar el objeto de la Termodinámica: *encontrar las relaciones generales entre las magnitudes termodinámicas y sus combinaciones que sean consistentes o compatibles con los principios o leyes termodinámicas*.

Como para todo sistema físico, la definición de un sistema termodinámico requiere precisar su extensión espacial. A su vez, esto exige precisar sin ambigüedad la superficie geométrica que lo delimita. Esta superficie recibe el nombre de *frontera* (o *contorno*), y puede ser real o imaginaria, fija o móvil, abierta o cerrada, y puede cambiar de forma y tamaño (Ejemplos: gas en un cilindro con un pistón, agua en un vaso, fluido en una tubería, dieléctrico en un condensador, etc.). La región fuera de la superficie frontera del sistema, como ya se ha dicho anteriormente, constituye su *medio exterior* (*entorno* o *alrededores*). Cabe también distinguir, en Termodinámica, dos tipos de medio exterior: el *medio exterior inmediato* constituido por aquellas partes del medio que interactúan directamente con el sistema, y el *medio exterior auxiliar* que son aquellas partes del medio que no interactúan directamente con el sistema pero que eventualmente pueden interactuar con él o se puede conseguir que interactúen. Es usual denominar como *universo termodinámico* al sistema total constituido por el sistema en estudio, su medio exterior inmediato y su medio exterior auxiliar.

Una posible *clasificación* para los sistemas termodinámicos respecto de la *naturaleza de sus fronteras* es la de:

- a) Sistema *aislado*: sistema con fronteras que impiden el intercambio de energía y de materia con su medio.
- b) Sistema *cerrado*: sistema con fronteras que permiten el intercambio de energía pero impiden el intercambio de materia con su medio. Se dice que tal frontera es cerrada o impermeable.
- c) Sistema *abierto*: sistema con fronteras que permiten tanto el intercambio de energía como de materia con su medio. Se dice que tal frontera es abierta o permeable.

Un sistema termodinámico puede, a su vez, estar formado por varios sistemas, que reciben el nombre de *subsistemas*. En este caso, es preciso definir claramente las fronteras de separación entre los subsistemas, así como la que separa al sistema del medio exterior. Se denomina *sistema compuesto* al sistema formado por varios subsistemas.

Una porción de materia está constituida por *especies químicas* o *constituyentes*, que son cualquier tipo de partículas en el sentido de la Química, por ejemplo, especies atómicas, especies iónicas, especies moleculares, etc., y que son identificables por métodos de análisis químico. Se entiende por *componentes* a las diferentes especies químicas independientes, es decir, aquellas a partir de las cuales se puede obtener el resto mediante reacciones químicas adecuadas.⁴ Se puede entonces *clasificar* a los sistemas por el *número de componentes* en: *monocomponentes* (unarios o monarios) y *pluricomponentes* (binarios, ternarios, etc.).

Respecto a la *presencia o carencia de homogeneidades* se pueden *clasificar* los sistemas termodinámicos en:

- a) Sistema *homogéneo* o *monofásico*. Se denomina *fase* a un sistema físicamente homogéneo, es decir, un sistema cuyas propiedades son invariantes bajo traslaciones del sistema de referencia. Sólo hay una fase gaseosa. En el caso de líquidos, hay tantas fases como líquidos inmiscibles existan en el sistema. En el caso de sólidos hay tantas fases como especies químicas distintas y formas cristalinas diferentes existan en el sistema.
- b) Sistema *heterogéneo* o *multifásico*, cuando en él existen dos o más fases.

⁴Al estudiar la regla de las fases (Capítulo 11) se darán otras definiciones de componentes, que serán de utilidad en la formulación de la misma.

En la naturaleza existen además los denominados *sistemas continuos*, en los que todas o algunas de sus propiedades son funciones espacio-temporales. Estos sistemas son descriptibles mediante una teoría de campos. Por ejemplo, la atmósfera, una barra metálica cuyos extremos se mantienen a diferente temperatura, etc.

1.4. Interacciones termodinámicas. Paredes y ligaduras

Experimentalmente se constata que dos o más sistemas termodinámicos tienen la posibilidad de *entrar en interacción*. Esta interacción, que se denomina *interacción termodinámica*, se pone de manifiesto al observarse que cambios en los valores de magnitudes termodinámicas de uno de ellos provocan (o son provocados por) cambios en los valores de magnitudes termodinámicas de los otros. Las interacciones termodinámicas están condicionadas tanto por la naturaleza de los sistemas en interacción como por el tipo de frontera que los separa. Se distinguen tres tipos básicos de interacción:

a) *Mecánica*: caracterizada por un intercambio de energía mecánica, es decir, energía que se puede describir totalmente en términos de conceptos procedentes de la Mecánica. Esta interacción se puede expresar en términos de fuerzas y de los desplazamientos de sus puntos de aplicación, que en última instancia se pueden reducir a la elevación de una masa en un campo gravitatorio o a un cambio en cualquier forma de almacenamiento macroscópico de energía (véase el Cuadro 1.2).

b) *Térmica*: es toda aquella interacción que no es mecánica, es decir, que no se puede explicar con ayuda de conceptos extraídos de la Mecánica. Esta interacción aparece, por ejemplo, al poner un cazo metálico con agua encima de un fuego, o al poner en contacto un cuerpo caliente y otro frío.

c) *Material*: caracterizada por un intercambio de materia y/o por un cambio de composición debido a la presencia de reacciones químicas. Esta interacción siempre va acompañada de interacciones térmica y mecánica.

Las interacciones se producen a través de las fronteras de los sistemas, siendo posible permitir o

Formas macroscópicas de almacenamiento de energía	$E_2 - E_1$
Cinética translacional	$\frac{1}{2} m v_2^2 - \frac{1}{2} m v_1^2$
Cinética rotacional	$\frac{1}{2} I \omega_2^2 - \frac{1}{2} I \omega_1^2$
Elástica translacional	$\frac{1}{2} k x_2^2 - \frac{1}{2} k x_1^2$
Elástica rotacional	$\frac{1}{2} k \theta_2^2 - \frac{1}{2} k \theta_1^2$
Gravitatoria	$m g z_2 - m g z_1$
Eléctrica (condensador)	$\frac{1}{2} \frac{q^2}{C} = \frac{1}{2} C V^2$
Magnética (autoinductancia)	$\frac{1}{2} L I^2 = \frac{1}{2} \frac{\Phi^2}{L}$

CUADRO 1.2: Ejemplos de formas de almacenamiento macroscópico de energía. Los símbolos que aparecen en este cuadro tienen el significado usual.

Pared Interacción	Restrictiva	Permisiva
Mecánica	Anergónica	Diaergónica
Térmica	Adiabática	Diatérmica
Material	Impermeable	(Semi)Permeable

CUADRO 1.3: Tipos de paredes

evitar tales interacciones. Se denominan *paredes* a entidades conceptuales, situadas en las fronteras entre los sistemas, mediante las que se impide o se permite el establecimiento de interacciones entre dichos sistemas. Las paredes se pueden *clasificar* en (véase el Cuadro 1.3):

a) Respecto de la *interacción mecánica*:

a.1) *Anergónicas*:⁵ son paredes químicamente inertes, impermeables a la materia, que impiden la interacción mecánica. Por ejemplo, paredes fijas e indeformables que impiden cambios de volumen, o paredes con conductividad eléctrica infinita (para excluir los campos electromagnéticos).

a.2) *Diaergónicas*: son paredes químicamente inertes, impermeables a la materia, que permiten la interacción mecánica. Por ejemplo, una pared móvil que permite el cambio de volumen de un sistema.

b) Respecto de la *interacción térmica*:

b.1) *Adiabáticas*: son paredes químicamente inertes, impermeables a la materia, que impiden la interacción térmica. Por ejemplo, son aproximaciones a las paredes adiabáticas las paredes construidas de materiales que se conocen como *aislantes térmicos* (lana, madera, poliestireno expandido, vacío, etc.)

b.2) *Diatérmicas*: son paredes químicamente inertes, impermeables a la materia, que permiten la interacción térmica. Por ejemplo, una pared metálica es una buena aproximación a una pared diatérmica.

c) Respecto de la *interacción material*:

c.1) *Impermeables*: son paredes químicamente inertes que impiden la interacción material. Estas paredes no permiten el paso a su través de ninguna sustancia.

c.2) *Semipermeables*: son paredes químicamente inertes que permiten el paso a su través de determinados tipos de sustancias. Por ejemplo, el celofán impregnado con ferrocianida cúprica, que es permeable al agua pero impermeable al azúcar de caña, al menos durante tiempos cortos, y muchas membranas biológicas.

c.3) *Permeables*: son paredes químicamente inertes que permiten el paso a su través de cualquier sustancia.

Se denominan *ligaduras termodinámicas* o, simplemente, *ligaduras*, al conjunto de paredes que impiden las interacciones termodinámicas, y pueden ser *externas* (paredes restrictivas respecto de la interacción entre un sistema y su medio) e *internas* (paredes restrictivas respecto de la interacción entre subsistemas).

⁵De la palabra griega *ergon* que significa *trabajo*.

1.5. Estados de equilibrio mutuo, termodinámico y ligado

Se denomina *estado termodinámico* de un sistema al conjunto finito de valores dados de las magnitudes termodinámicas que lo caracterizan. Experimentalmente se constatan los dos hechos siguientes:

1) *Al poner dos sistemas en interacción se modifican, en general, los valores de sus magnitudes termodinámicas.*

2) *Todo sistema aislado llega a tener fijos los valores de sus magnitudes termodinámicas.*

Se dice que dos sistemas han alcanzado un *estado de equilibrio mutuo respecto a una interacción dada* cuando, estando separados por una pared permisiva a dicha interacción, sus magnitudes termodinámicas tienen valores constantes en el tiempo. Existen tres tipos básicos de equilibrio mutuo, según sea el tipo de interacción al que se alude anteriormente: *equilibrio térmico* (si la interacción fuese térmica), *equilibrio mecánico* (si la interacción fuese mecánica), y *equilibrio material* (si la interacción fuese material).

Considérese un sistema en cuyo interior y entre él y su medio exterior *sólo existen paredes permisivas*. En estas circunstancias, se cumplirán: a) *El equilibrio mecánico externo e interno*. El primero exige que las fuerzas de interacción y los pares de fuerzas entre el sistema y su medio estén equilibrados, para que no se provoquen desplazamientos ni rotaciones relativas de las fronteras del sistema, y el segundo exige que también se cumpla lo anterior entre las diferentes partes del sistema. b) *El equilibrio térmico externo e interno*. El primero obliga a que exista equilibrio térmico entre el sistema y su medio y el segundo exige equilibrio térmico entre las diferentes partes del sistema. c) *El equilibrio material externo e interno*. El equilibrio material (o químico) obliga a que todas las reacciones químicas existentes en el seno del sistema estén equilibradas, a que no existan procesos tales como la difusión, disolución o precipitación que transporten materia de unas regiones a otras del sistema o entre el sistema y su medio, y a que no existan cambios de fase o aparición de nuevas fases. En resumen, existe equilibrio material cuando la composición y la estructura interna (fases y tipos de ellas) son constantes.

Un sistema se encuentra en *equilibrio termodinámico* si se cumplen simultáneamente los equilibrios mecánico, térmico y material, tanto externos como internos. Lo anterior implica que un sistema está en *equilibrio termodinámico* cuando los valores de todas sus magnitudes termodinámicas permanecen invariables en el tiempo, en tanto en cuanto no se modifiquen ni las condiciones exteriores ni la naturaleza de todas las paredes externas o internas, supuestas permisivas, y si al aislarlo no se producen cambios en dichos valores.

No debe confundirse el estado de equilibrio termodinámico con un *estado estacionario*. En este último los valores de todas sus magnitudes termodinámicas permanecen invariables en el tiempo, en tanto en cuanto no se modifiquen ni las condiciones exteriores ni la naturaleza de las paredes externas o internas, supuestas permisivas, pero al aislarlo se producen cambios en dichos valores (por ejemplo, una barra metálica aislada lateralmente, calentada por un extremo y el otro en contacto con el aire ambiente).

Se dice que un sistema aislado se encuentra en un *estado de equilibrio termodinámico interno* cuando se cumplen las condiciones de equilibrio mecánico interno, térmico interno y material interno, no siendo necesario que el sistema se encuentre en equilibrio con su medio.

Los estados de equilibrio termodinámico, incluidos los de equilibrio interno, pueden describirse en función de variables macroscópicas constantes en el tiempo y éste, en consecuencia, no aparece en la descripción de dichos estados. Es decir, el tiempo no es una variable de la Termodinámica del equilibrio.

Un sistema compuesto se encuentra en un *estado de equilibrio ligado* si los subsistemas que lo forman están cada uno de ellos en equilibrio termodinámico y entre ellos se encuentran interpuestas ligaduras internas restrictivas que impiden que se alcance el equilibrio mutuo respecto de las correspondientes interacciones. Si se suprime una (o varias) ligadura(s) interna(s) restrictiva(s), sustituyéndola(s) por la(s) correspondiente(s) permisiva(s), el sistema evoluciona espontáneamente hasta alcanzar un estado de equilibrio mutuo, respecto de la interacción o interacciones que se han permitido, compatible con las ligaduras no suprimidas.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, en la práctica, una pared real de separación entre dos sistemas se considerará diatérmica o adiabática dependiendo de que el tiempo de observación, τ_{obs} , de los sistemas sea mucho mayor o mucho menor, respectivamente, que el tiempo que transcurre desde que comienza la interacción térmica hasta que ambos sistemas alcanzan el equilibrio térmico, τ_{ter} , es decir,

$$\begin{array}{lll} \text{si} & \tau_{\text{obs}} \gg \tau_{\text{ter}} & \implies \text{pared diatérmica,} \\ \text{si} & \tau_{\text{obs}} \ll \tau_{\text{ter}} & \implies \text{pared adiabática.} \end{array}$$

Análogamente, cuando la interacción sea mecánica, en la práctica se considerará una pared como diaérgica o anérgica si

$$\begin{array}{lll} \tau_{\text{obs}} \gg \tau_{\text{mec}} & \implies & \text{pared diaérgica,} \\ \tau_{\text{obs}} \ll \tau_{\text{mec}} & \implies & \text{pared anérgica,} \end{array}$$

siendo τ_{mec} el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio mecánico.

1.6. Variables termodinámicas

Se denominan *variables termodinámicas* a aquellas magnitudes internas o termodinámicas asociadas a un sistema en equilibrio termodinámico. Según su procedencia se pueden distinguir tres tipos de variables termodinámicas:

a) *Variables de composición*: son aquellas que especifican la cantidad presente de cada uno de los componentes. Las más usuales son la masa (m_k), los moles (n_k) y el número de partículas (N_k), relacionadas por: $n_k = m_k/M_k = N_k/N_A$, siendo M_k la masa molar del componente en cuestión y N_A la constante de Avogadro.

b) *Variables ergónicas o mecánicas*: son aquellas que aparecen en la descripción de una interacción mecánica sin efectos disipativos.⁶ (Ejemplos: la presión, el volumen, la tensión superficial, las intensidades de campo eléctrico o magnético, etc.)

c) *Variables propiamente termodinámicas o térmicas*: son aquellas que surgen de los postulados propios de la Termodinámica o de combinaciones de éstas y de variables ergónicas. (Ejemplos: la temperatura, la energía interna, la entropía, la entalpía, etc., cuyos significados irán apareciendo a lo largo del texto.)

Una variable termodinámica es o bien *extensiva* o bien *intensiva*. Las variables *extensivas* son variables globales (es decir, dependen del tamaño del sistema), caracterizándose por ser, en general, aditivas (en el sentido de que su valor para el sistema es siempre la suma de los valores en cualquier conjunto de subsistemas en que éste se divida mentalmente).⁷ (Ejemplos: el volumen, los moles, etc.). Las variables *intensivas* son variables locales (es decir, están definidas en cada punto del sistema, siendo, por tanto, independientes del tamaño del sistema) y no son aditivas (Ejemplos:

⁶Efectos disipativos son aquellos en los que la energía mecánica se disipa o desaparece (no hay conservación de la energía mecánica) como, por ejemplo, los efectos que se producen debido a la presencia de rozamientos, turbulencias, resistencia eléctrica, etc.

⁷Para diferentes definiciones de magnitudes extensivas véanse las Refs. [2,3].

la presión, la temperatura, etc.). A su vez, las variables extensivas se pueden convertir en variables *específicas*, cuando se establecen por unidad de masa, o variables *molares*, cuando se dan por unidad de mol. Las variables específicas y molares son variables intensivas.⁸

El conjunto de variables termodinámicas independientes en términos de las cuales se pueden especificar el resto de las variables se denominan *variables termodinámicas de estado*. De esta manera, un *estado de equilibrio termodinámico*, o simplemente un *estado de equilibrio*,⁹ queda especificado por el conjunto de valores dados de todas las variables termodinámicas de estado. Es posible entonces asociar a todo sistema termodinámico un espacio afín cartesiano de dimensión igual al número de variables de estado denominado *espacio termodinámico*, tal que todo estado de equilibrio del sistema está representado por un punto en este espacio. Se denominan *funciones termodinámicas de estado* a las variables termodinámicas que no se consideran independientes sino función de las variables termodinámicas de estado y que tienen un valor único en cada estado de equilibrio.¹⁰

La determinación de cuáles son las variables termodinámicas de un sistema termodinámico dado y de cuántas de ellas son independientes, es decir, variables de estado, depende del grado de complejidad del sistema; en todo caso, estas cuestiones caen fuera del campo de la Termodinámica y deben venir resueltas por el experimento.

Se denomina *sistema simple* a un sistema cerrado que necesita únicamente dos variables como variables de estado. Los sistemas simples más usuales en Termodinámica son los denominados *sistemas hidrostáticos*, que son aquellos de masa constante que, en ausencia de campos gravitatorios, eléctricos, magnéticos y superficiales, ejercen una presión hidrostática uniforme sobre el medio que los rodea. Experimentalmente se sabe que para estos sistemas se pueden tomar la presión P y el volumen V como variables de estado. En este caso el espacio termodinámico asociado se denomina diagrama PV o *diagrama del indicador*.¹¹

Los sistemas hidrostáticos no son los únicos sistemas de interés en Termodinámica. Un hilo metálico estirado en el régimen elástico, una lámina de una disolución jabonosa en un bastidor, una pila eléctrica, un dieléctrico en un condensador o una sal paramagnética en el interior de un campo magnético son algunos ejemplos de sistemas usuales en Termodinámica. En muchas situaciones tales sistemas pueden también ser considerados como sistemas simples y existen en ellos dos variables que juegan un papel análogo al de P y V en los sistemas hidrostáticos: fuerza recuperadora (\mathcal{F}) y longitud (L) en un hilo estirado; tensión superficial (σ) y área (A) en una lámina superficial; fuerza electromotriz (\mathcal{E}) y carga (q) en una pila; intensidad de campo eléctrico (E) y polarización total (\mathcal{P}) en un dieléctrico; intensidad de campo magnético (\mathcal{H}) e imanación total (\mathcal{M}) en un material magnético. Todas estas variables son ejemplos de lo que anteriormente se han denominado *variables ergónicas*. En el Apéndice B se presenta una descripción fenomenológica de algunos de estos sistemas.

Experimentalmente se comprueba que la existencia de los equilibrios mutuos entre dos (o más) sistemas cerrados implica la existencia de relaciones (tantas como tipos de equilibrio mutuo) entre las variables de estado de tales sistemas. Puesto que los equilibrios mutuos están asociados a las

⁸Algunos autores distinguen dentro de las variables intensivas entre *campos* y *densidades*. Las primeras tienen la propiedad de que toman el mismo valor en dos fases que están en equilibrio termodinámico mutuo. Las segundas son variables extensivas por unidad de volumen (o alternativamente, por unidad de mol o de masa) y no tienen por qué cumplir la propiedad anterior.

⁹En lo que sigue generalmente se omitirá el adjetivo *termodinámico* cuando no exista posibilidad de confusión.

¹⁰Esta descripción excluye los sistemas con *histéresis*, es decir aquellos sistemas, como los ferroeléctricos y los ferromagnéticos, cuyo estado depende, además de las variables de estado, de su *historia*. En este caso las variables de estado no son suficientes para determinar de forma unívoca cada estado de dichos sistemas.

¹¹La invención del diagrama del indicador fue debida a James Watt, quién la patentó, manteniéndose durante muchos años como un secreto industrial [4]. Clapeyron utilizó por primera vez este diagrama para representar gráficamente el ciclo de Carnot por lo que frecuentemente, e incorrectamente, se le denomina como *diagrama de Clapeyron*.

interacciones termodinámicas, y éstas al tipo de pared que separa los sistemas, este hecho permite caracterizar un tipo de pared permisiva respecto de su antagónica restrictiva. Por ejemplo, si dos sistemas simples A y B , con variables de estado (X_A, Y_A) y (X_B, Y_B) , respectivamente, están separados por una pared diatérmica y anergónica (que permite la interacción térmica y no la mecánica), los sistemas modifican los valores de sus variables de estado hasta que se acaba alcanzando un estado que se ha denominado *de equilibrio térmico* en el que sólo son posibles valores restringidos de sus variables de estado. Es decir, en el estado de equilibrio térmico existe una relación del tipo:

$$f_{AB}(X_A, Y_A, X_B, Y_B) = 0, \quad (1.6.1)$$

lo que implica que una de las variables se hace dependiente del resto. Por el contrario, si la pared de separación entre ambos sistemas es adiabática y anergónica (que no permite ni la interacción térmica ni la mecánica), estando el conjunto aislado, no existe una relación del tipo (1.6.1) y son posibles valores cualesquiera (físicamente aceptables) para sus variables de estado, es decir, siempre pueden coexistir dos estados arbitrarios de dichos sistemas. En estas circunstancias estos sistemas forman un sistema compuesto en un estado de equilibrio ligado. Este ejemplo pone de manifiesto que las ligaduras internas están siempre asociadas con variables de estado, de modo que la adición de una ligadura interna implica la adición de una variable de estado, mientras que la eliminación de una ligadura interna conduce a la disminución en una unidad del número de variables de estado.

1.7. Cambios de estado y procesos

Se dice que un sistema experimenta un *cambio de estado* cuando al menos una variable de estado cambia su valor. El cambio de estado queda especificado cuando se conocen dos puntos del espacio de estados. Este cambio puede ser provocado por diversas causas, como la eliminación o modificación de alguna ligadura (externa o interna) o la modificación del medio del sistema. Un *proceso* es el camino que conecta dos puntos del espacio de estados. En general, para la especificación de un proceso es necesario conocer: 1) los estados inicial y final; 2) la sucesión de estados, que no tienen por qué pertenecer al espacio de estados, por los que pasa el sistema; y 3) las interacciones entre las diferentes partes del sistema y entre éste con su medio. Dado un cambio de estado, es decir dos estados, existen muchos procesos que llevan al sistema del estado inicial al estado final. Sin embargo, dado un proceso sólo le corresponde un cambio de estado. Si los estados inicial y final están infinitesimalmente próximos se habla de *cambio de estado infinitesimal* y a cualquiera de los caminos que los unen se le llama *proceso infinitesimal*. Si los estados inicial y final de un proceso coinciden se dice que el proceso es *cíclico*.

Los procesos se pueden clasificar por su presencia o ausencia en la naturaleza en:

1) *Procesos reales, naturales o irreversibles*: son los procesos que se observan en la naturaleza. Por ejemplo, los procesos espontáneos inducidos al eliminar una o varias ligaduras. En este tipo de procesos los estados intermedios por los que pasa el sistema no son de equilibrio. Estos procesos tienen lugar a una velocidad finita pudiéndoseles asociar, por tanto, un tiempo de realización. En la Fig. 1.1.a se presenta esquemáticamente un ejemplo de un proceso real en el cual un gas se expande contra el vacío como consecuencia de liberar un pistón.

2) *Procesos ideales*: son procesos que se supone que tienen lugar en una forma infinitamente lenta, es decir, tienen un tiempo infinito de realización. Son procesos que no se observan en la naturaleza. Se pueden, a su vez, clasificar en:

2.1) *Procesos cuasiestáticos disipativos*: procesos en los que el sistema pasa por estados tan próximos como se quiera a estados de equilibrio aunque en él aparecen efectos disipativos, de manera

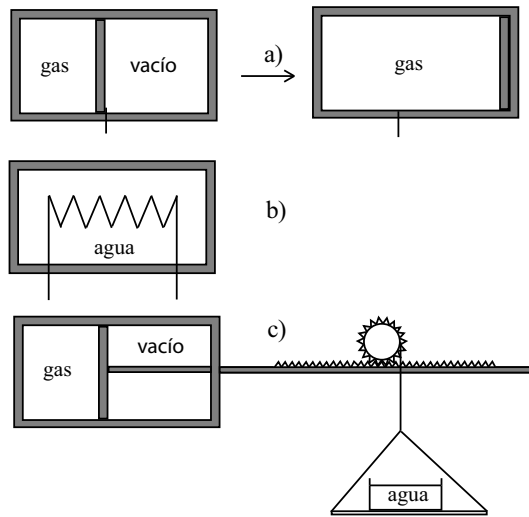


FIGURA 1.1: Ejemplos de procesos termodinámicos. a) Expansión libre de un gas. b) Calentamiento cuasiestático de un fluido. c) Expansión cuasiestática de un gas al ir evaporándose el agua del recipiente. Las paredes sombreadas son paredes adiabáticas.

que es imposible conseguir que tanto el sistema como su medio inmediato regresen a sus respectivos estados iniciales sin que se ocasionen cambios en el resto del universo o medio auxiliar. En un proceso cuasiestático los cambios espaciales y temporales de las variables intensivas del sistema tienden a cero *prácticamente* durante todo el proceso. Este hecho permite considerar a dichas variables intensivas como *prácticamente* uniformes en cada etapa infinitesimal y asociar a tales variables un valor medio en el sistema.¹² Estos valores medios junto con los valores de las variables extensivas que sean precisas permiten definir de manera aproximada los estados de cuasiequilibrio por los cuales va pasando el sistema. Por tanto, un proceso cuasiestático puede representarse por una sucesión de tales estados en un espacio termodinámico, sucesión que puede expresarse mediante una relación funcional aproximada entre las variables de estado. Estos procesos cuasiestáticos, aunque ideales, se pueden aproximar en el laboratorio por procesos suficientemente lentos.¹³ En la Fig. 1.1.b se presenta esquemáticamente un ejemplo de un proceso cuasiestático disipativo: el calentamiento lento y uniforme por efecto Joule (haciendo tender a cero la intensidad que pasa por el resistor) de un sistema hidrostático, por ejemplo, agua. En este caso aparecen efectos disipativos en el paso de la corriente eléctrica por el resistor. En la Fig. 1.1.c se presenta esquemáticamente otro ejemplo de un proceso cuasiestático disipativo en el cual un gas se puede expandir o comprimir mediante un

¹²En el caso de un sistema simple, puede imaginarse dividido en un gran número de porciones tan pequeñas que las variables intensivas sean uniformes en cada una de ellas. Entonces puede describirse el estado del sistema dando los valores de una variable intensiva Y y otra extensiva X para cada porción. Con r porciones existirán $2r$ variables de estado para describir el proceso siendo necesario un hiperespacio $2r$ -dimensional para describir al sistema en cada instante. Puede considerarse que el punto imagen se encuentra inicialmente en un punto, a , en el plano de coordenadas (X, Y) , y que se mueve a lo largo de alguna hipercurva en el espacio $2r$ -dimensional para finalmente acabar en un punto, b , en el plano (X, Y) . En dicho hiperespacio las r variables intensivas tienen siempre valores muy próximos entre sí.

¹³Un proceso espontáneo se puede caracterizar por el tiempo que tarda el sistema en alcanzar el estado final de equilibrio. Este tiempo se suele denominar *tiempo de relajación*. Por procesos suficientemente lentos se entienden procesos que tienen lugar durante un tiempo mucho mayor que el tiempo de relajación del correspondiente proceso espontáneo. Los tiempos τ_{ter} y τ_{mec} introducidos anteriormente son casos particulares de tiempos de relajación.

dispositivo que permite desplazarse a un pistón y que va provisto de un platillo con un recipiente que contiene bien agua que se está evaporando o bien gel de sílice que absorbe agua de un ambiente húmedo. En este ejemplo aparecen efectos disipativos (rozamientos) en el contacto del pistón con las paredes del recipiente que contiene al gas.

2.2) *Procesos cuasiestáticos no disipativos o reversibles*: son procesos formados por una secuencia continua de estados de equilibrio. Por definición, el concepto de equilibrio impide el cambio, lo que implica que los procesos cuasiestáticos no disipativos no existen, es decir, son *idealizaciones extremas* conseguidas mediante un paso al límite donde se van eliminando los efectos disipativos. Estos procesos se pueden invertir, de manera que cuando un proceso cuasiestático no disipativo se invierte completamente tanto el sistema como su medio inmediato regresan a sus respectivos estados iniciales sin ocasionar cambios en el resto del universo o medio auxiliar. Es decir, se satisface la identidad conceptual: *cuasiestático no disipativo igual a reversible*. Por tanto, un proceso reversible es siempre un proceso cuasiestático, pero no a la inversa. En un proceso reversible, formalmente, los cambios espacio-temporales de las variables intensivas son *estrictamente* nulos durante todo el proceso. En este caso se puede dar una relación funcional exacta entre las variables de estado del sistema y representar gráficamente el proceso por una curva continua en un espacio termodinámico. El concepto de proceso reversible quedará establecido sin ambigüedad cuando se estudie el Segundo Principio de la Termodinámica (Capítulo 5).

Muchos procesos se nombran teniendo en cuenta la variable que permanece constante durante el mismo. Se utiliza entonces el prefijo *iso* seguido de una palabra relativa a tal variable [ejemplos: isotermo (a temperatura constante), isobaro (a presión constante), isocoro o isométrico (a volumen constante), etc.].

La Termodinámica del equilibrio va a estudiar los estados de equilibrio, las transiciones continuas de estados de equilibrio y las relaciones entre estados de equilibrio. En consecuencia, como ya se ha dicho, en la Termodinámica Clásica el tiempo no aparece como variable al ser los estados que se estudian independientes de él. Según McGlashan [5]: “La Termodinámica es una ciencia experimental, y no una rama de la metafísica. Consiste en una colección de ecuaciones y algunas desigualdades, que interrelacionan ciertos tipos de magnitudes físicas medibles. En cualquier ecuación termodinámica cada magnitud es medible independientemente ... ¿Cuál es, entonces, el uso de las ecuaciones termodinámicas? Ellas son útiles puesto que algunas magnitudes son más fáciles de medir que otras”, y en ello reside la importancia práctica de la ciencia de la Termodinámica.

Complementos

C1.1. Descripciones macroscópica y microscópica de un gas diluido

Considérese una pequeña cantidad de un gas encerrado en un recipiente suficientemente grande (por ejemplo, el aire encerrado en una habitación hermética) de manera que la razón (densidad, ρ) entre la masa M_g del gas y el volumen V del recipiente sea pequeña ($\rho = M_g/V \sim 1 \text{ kg/m}^3$). Macroscópicamente, además de por su densidad, el comportamiento del gas se puede describir por su presión P (que se mide con un manómetro) y su temperatura T (temperatura *absoluta*, cuya unidad es el *kelvin* (K), que se definirá posteriormente, y que se mide con un termómetro). Las presiones medidas son del orden de la presión atmosférica ($\sim 1 \times 10^5 \text{ Pa}$) o inferiores y las temperaturas próximas a la temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$). Es usual referirse a un gas bajo estas condiciones como un *gas diluido*. Experimentalmente se comprueba que estas variables no son independientes, existiendo entre ellas una relación del tipo:

$$PV = nRT, \quad (\text{C1.1.1})$$

siendo $n = M_g/M$ los moles del gas, M su masa molar, y $R = 8,3144621 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ la constante molar de los gases. La ecuación (C1.1.1) es una ley empírica aproximada para los gases diluidos que se denomina *ley del gas ideal*. La existencia de una relación del tipo de la (C1.1.1) conduce a que para describir macroscópicamente un gas diluido con n constante sólo se necesitan un par de magnitudes de entre la terna (V, P, T) .

La descripción microscópica parte del hecho de que el gas consiste de un número enorme $N = nN_A$ (siendo $N_A = 6,02214129 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ la constante de Avogadro) de partículas (átomos o moléculas) ocupando el volumen V y de adoptar un modelo para su comportamiento. En lo que sigue se adopta un modelo microscópico muy simplificado, basado en las siguientes hipótesis:

a) Las partículas son idénticas de masa m , obedecen las leyes de la Mecánica Clásica, son puntuales, colisionan elásticamente unas con otras y con las paredes del recipiente que las contiene, y la mayor parte del tiempo se encuentran fuera del alcance de las fuerzas ejercidas por las otras (esto es equivalente a suponer que la energía potencial de interacción entre todas las partículas es mucho menor que la energía cinética de todas ellas, de forma que la energía total del gas coincide prácticamente con la energía cinética de las partículas que lo forman).

b) La distribución de partículas en el espacio es homogénea de manera que siempre se cumple $N/V = dN/dV$, donde dV es una *diferencial macroscópica de volumen*, es decir, tal que $dV \ll V$ pero $dV \gg d^3$, siendo $d \approx (V/N)^{1/3}$ la distancia media entre partículas, de manera que $dN \gg 1$ (por ejemplo, para un gas en condiciones normales donde en un volumen de 22,4 l hay N_A partículas, $d^3 \sim 10^{-21} \text{ m}^3$; entonces, si $dV = 10^{-18} \text{ m}^3$, se tiene $dN = 3 \times 10^7$ partículas).

c) En cada instante de tiempo se mueven $N/6$ partículas en cada dirección y sentido.

d) Todas las partículas tienen el mismo módulo, v , de su velocidad.

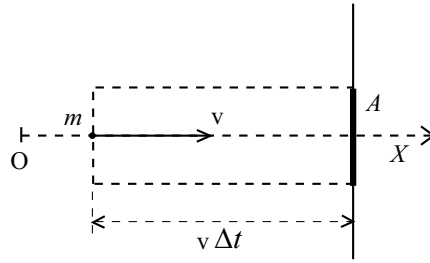


FIGURA 1.2: Colisión elástica de una partícula contra una pared. Cilindro de colisión.

Desde luego la descripción macroscópica y la microscópica proporcionada por este modelo simplificado para el gas diluido son muy diferentes y, aparentemente, difíciles de reconciliar. Pero esto no es así. Por el contrario es fácil llegar a la conclusión de que entre ellas existe una relación sin más que tener en cuenta que, debido a las colisiones contra las paredes, las partículas ejercen una presión. Supóngase que el recipiente que contiene al gas tiene forma cúbica. Puesto que la presión es fuerza por unidad de superficie, se puede coger una pequeña zona, de área A , en una de las seis paredes del recipiente y calcular la fuerza que (perpendicular a la superficie) el gas ejerce sobre esta área debido a las colisiones de las partículas contra la misma.

La Fig. 1.2 muestra el área de pared considerada y una partícula viajando hacia ella. Como consecuencia de la colisión, el cambio de momento lineal de dicha partícula es $-2mv$. Si se considera un pequeño intervalo de tiempo Δt , únicamente las partículas viajando en la dirección y sentido OX que se encuentren en el cilindro de longitud $v\Delta t$ y de sección recta A (cilindro de colisión) colisionarán con dicha área en el intervalo Δt . Puesto que las partículas están distribuidas de forma homogénea y solo un sexto de ellas viajan hacia la pared, la presión ejercida por las colisiones de las partículas contra esta área vendrá dada por:

$$P = \frac{F}{A} = -\frac{F_{\text{pared}}}{A} = -\frac{1}{A} \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{N}{3V} mv^2, \quad (\text{C1.1.2})$$

donde F es la componente (única) de la fuerza, en la dirección de la normal exterior, que ejercen las partículas sobre la pared en las colisiones, igual a menos la componente (única) de la fuerza, en la dirección de la normal exterior, que ejerce la pared sobre las partículas que es la que provoca el cambio de momento de las partículas en las colisiones en la unidad de tiempo, y Δp es el cambio del momento lineal de todas las partículas que colisionan con el área A en el intervalo de tiempo Δt .

Las hipótesis de que un sexto de las partículas viajan en cada dirección y sentido y de que todas ellas tienen el mismo módulo de la velocidad son muy drásticas. Si se supone que no hay direcciones privilegiadas en el movimiento de una partícula (isotropía del espacio de velocidades), se demuestra [6] que la ecuación (C1.1.2) sigue siendo válida pero substituyendo en ella v^2 por el valor medio $\langle v^2 \rangle$ de todos los valores posibles, es decir,

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right), \quad (\text{C1.1.3})$$

que establece que la presión es proporcional al número de partículas por unidad de volumen y a la energía cinética media de una partícula.

Puesto que las descripciones macroscópica y microscópica deben ser coherentes, la comparación

entre las expresiones (C1.1.1) y (C1.1.3) implica que

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T, \quad (\text{C1.1.4})$$

donde $k_B = R/N_A = 1,38106488 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ es la constante de Boltzmann. Al igual que (C1.1.3), la expresión (C1.1.4) relaciona una magnitud macroscópica, la temperatura, con el valor medio de una magnitud microscópica, la energía cinética de una partícula. Esta ecuación permite calcular la energía cinética media de una partícula a partir de la medida, con un termómetro, de la temperatura del gas.

C1.2. Medios continuos. Densidad y presión

Es usual denominar como *medio continuo* a todo gas, líquido o sólido (deformable o no deformable) cuando se le considera desde un punto de vista macroscópico en oposición a una descripción corpuscular. En este sentido, un medio continuo es un sistema en el cual se supone que la masa y otras propiedades físicas están distribuidas continuamente, a pesar de que cuando se disminuye la escala espacial aparecen zonas vacías entre las partículas que lo forman (véase el Apéndice B.1). En particular, la masa puede suponerse que está distribuida continuamente si la escala de distancias entre las partículas es muy pequeña comparada con la escala de las inhomogeneidades de la densidad. Para que se pueda considerar a un medio como continuo ha de ser posible dividirlo en elementos de volumen, que en el complemento anterior se han denominado *diferenciales macroscópicas de volumen*, cuyas dimensiones sean lo suficientemente grandes como para que contengan un número muy grande de partículas (por tanto, de dimensiones lineales mucho más grandes que la separación media entre partículas) pero a su vez mucho más pequeñas que las dimensiones del recinto que contiene al sistema, de forma que pueda considerársele como si se tratase de una diferencial matemática y tuviese sus propiedades. Las dimensiones de dichos elementos de volumen dependen del problema que se esté estudiando; por ejemplo, en aerología se usan elementos de volumen de dimensiones lineales del orden del metro o del decímetro, mientras que en los estudios de la capa límite el elemento de volumen puede tener de arista una micra o una fracción de ella. A los elementos de volumen se les asocian propiedades físicas, como la densidad o la velocidad, que se denominan *propiedades locales*, las cuales se supone que son funciones continuas del espacio y del tiempo. Por ejemplo, para obtener la velocidad se asocia un vector de posición al centro del elemento de volumen y se sigue su movimiento en el tiempo, obteniéndose aquella como el cambio de posición dividido por un tiempo característico del problema, cuya cuantía depende fuertemente de él. En aerología se usan tiempos del orden del minuto, mientras que en el estudio de la capa límite los órdenes temporales suelen ser de centésimas de segundo.

a) Densidad.

Considérese un medio continuo y un punto en dicho medio con coordenadas (x, y, z) en un sistema de referencia dado. Sea dV un elemento diferencial macroscópico de volumen centrado en dicho punto, conteniendo una masa dm . Esta masa corresponde a la masa de las partículas dentro de dV , y se supone que está uniformemente repartida en el interior de dicho elemento de volumen (esto no es cierto, pero se usa para construir el modelo de medio continuo asociado a un determinado sistema). Se define la densidad en dicho punto como:

$$\rho = \frac{dm}{dV}. \quad (\text{C1.2.1})$$

Con esta definición, la densidad se puede describir matemáticamente como una función del espacio y del tiempo: $\rho = \rho(x, y, z; t)$. Si la densidad es independiente del tiempo y la misma en todos los puntos del sistema, $\rho(x, y, z) = \text{cte.}$, se dice que el sistema es *homogéneo*. En este caso la masa m y el volumen V del sistema vienen relacionados por:

$$m = \rho V. \quad (\text{C1.2.2})$$

El volumen específico, v , y el volumen molar, \bar{V} , están relacionados con la densidad, ρ , mediante: $v = 1/\rho$ y $\bar{V} = M/\rho$, siendo M la masa molar de la sustancia.

Si la densidad depende sólo de las coordenadas de posición, se cumple:

$$m = \int_{(V)} \rho(\vec{r}) dV. \quad (\text{C1.2.3})$$

Se dice entonces que el sistema es *inhomogéneo*.

b) El tensor de tensiones.

En los medios continuos se consideran dos tipos de fuerzas: las de volumen y las de superficie. Las *fuerzas de volumen* son aquellas cuyos efectos llegan a grandes distancias siendo, por tanto, de largo alcance, y se las llama así porque son proporcionales al tamaño del elemento de volumen en consideración. Las *fuerzas de superficie* son de corto alcance y se las llama así porque están originadas por las fuerzas intermoleculares, cuyo alcance suele ser del orden del ($= 10^{-10}$ m) y prácticamente actúan sólo sobre las partículas vecinas más próximas; comparando el alcance de interacción con las distancias típicas empleadas para definir las diferenciales de volumen se ve que el alcance puede considerarse prácticamente como nulo; por ello, se las conoce también por los nombres de fuerzas de contacto, fuerzas de tensión o cargas de contacto.

Considérese en el seno de un medio continuo un plano (véase Fig. 1.3), cuyo vector normal unitario es \vec{n} , y en él un elemento de superficie $d\vec{A}$, siendo $d\vec{A} = dA \vec{n}$. La porción (no rayada) del medio continuo situada en el lado de la normal ejerce fuerzas de superficie sobre la porción (rayada) situada en el lado contrario de la normal. Experimentalmente se sabe que dichas fuerzas no tienen, en general, la dirección de la normal y que no dependen de la forma del elemento de superficie, pero que sí dependen del tamaño y orientación (dirección y sentido) de la superficie. Todo lo dicho es válido para superficies pequeñas en la escala de observación. Matemáticamente, lo antedicho se puede expresar como

$$d\vec{F} = \hat{T} d\vec{A}, \quad (\text{C1.2.4})$$

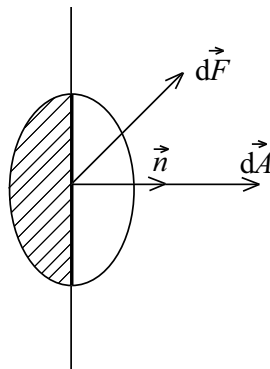


FIGURA 1.3: Plano en el interior de un medio continuo.

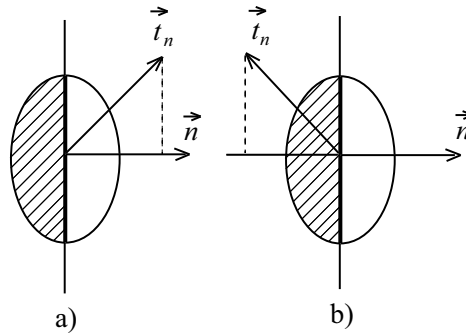


FIGURA 1.4: a) Tracción; b) presión

donde \hat{T} es un tensor conocido con el nombre de *tensor de tensiones* o de *esfuerzos*.

Usando las leyes de Newton se puede probar que el tensor \hat{T} posee las propiedades características de un tensor: unívoca, homogénea y aditiva [7]. El vector *tensión* se define como

$$\vec{t}_{\vec{n}} \equiv \frac{d\vec{F}}{dA} = \frac{\hat{T} d\vec{A}}{dA} = \hat{T} \vec{n}, \quad (\text{C1.2.5})$$

donde se ha utilizado la expresión (C1.2.4) y la propiedad homogénea del tensor \hat{T} . Se dice que la porción no rayada ejerce una *tensión* o *tracción* sobre la parte rayada cuando $\vec{t}_{\vec{n}} \cdot \vec{n} > 0$, y que se trata de una *presión* cuando $\vec{t}_{\vec{n}} \cdot \vec{n} < 0$ (véase Fig. 1.4). Las nociones de tracción y presión son invariantes respecto del sentido de la normal. En efecto, si se elige $\vec{n}^* = -\vec{n}$, entonces, en virtud de la tercera ley de Newton, existe un vector $\vec{t}_{\vec{n}^*}$ tal que

$$\vec{t}_{\vec{n}^*} = -\vec{t}_{\vec{n}}, \quad (\text{C1.2.6})$$

y, por tanto,

$$\vec{t}_{\vec{n}} \cdot \vec{n} = (-\vec{t}_{\vec{n}^*}) \cdot (-\vec{n}^*) = \vec{t}_{\vec{n}^*} \cdot \vec{n}^*, \quad (\text{C1.2.7})$$

de manera que si el primer producto escalar es positivo (negativo) el segundo también es positivo (negativo), un resultado esperable desde un punto de vista físico.

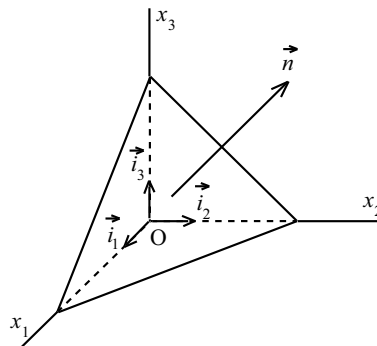


FIGURA 1.5: Tetraedro elemental en el interior de un medio continuo.

Considérese ahora el tetraedro de la Fig. 1.5, sobre el que actúan fuerzas de volumen y fuerzas de contacto, de manera que la segunda ley de Newton se escribe como

$$\rho \vec{F}_m dV + \vec{t}_{\vec{n}} dA_{ABC} + \vec{t}_{-\vec{i}_1} dA_{OBC} + \vec{t}_{-\vec{i}_2} dA_{OAC} + \vec{t}_{-\vec{i}_3} dA_{OAB} = \rho dV \vec{a}, \quad (C1.2.8)$$

donde ρ es la densidad, \vec{F}_m es la fuerza de volumen por unidad de masa, dV el volumen del tetraedro, los vectores \vec{t} son las tensiones en las diferentes caras, las dA son las áreas de las distintas caras, y \vec{a} es la aceleración del tetraedro. Si se multiplican las aristas del tetraedro por un número α ($0 < \alpha < 1$), se divide la ecuación (C1.2.8) por α^2 y se toma el límite $\alpha \rightarrow 0$, supuestas \vec{a} y ρ finitas, se obtiene

$$\vec{t}_{\vec{n}} dA_{ABC} + \vec{t}_{-\vec{i}_1} dA_{OBC} + \vec{t}_{-\vec{i}_2} dA_{OAC} + \vec{t}_{-\vec{i}_3} dA_{OAB} = 0, \quad (C1.2.9)$$

que haciendo uso de (C1.2.6), toma la forma

$$\vec{t}_{\vec{n}} dA_{ABC} = \vec{t}_{\vec{i}_1} dA_{OBC} + \vec{t}_{\vec{i}_2} dA_{OAC} + \vec{t}_{\vec{i}_3} dA_{OAB}. \quad (C1.2.10)$$

Este resultado se conoce como *principio de equilibrio local de tensiones*.

Teniendo en cuenta que: $dA_{OBC} = dA_{ABC} \ell_1$, $dA_{OAC} = dA_{ABC} \ell_2$ y $dA_{OAB} = dA_{ABC} \ell_3$, siendo $\ell_1 = \vec{n} \cdot \vec{i}_1$, $\ell_2 = \vec{n} \cdot \vec{i}_2$ y $\ell_3 = \vec{n} \cdot \vec{i}_3$, los cosenos directores de la cara cuya normal es \vec{n} , se tiene:

$$\vec{t}_{\vec{n}} = \ell_1 \vec{t}_{\vec{i}_1} + \ell_2 \vec{t}_{\vec{i}_2} + \ell_3 \vec{t}_{\vec{i}_3}, \quad (C1.2.11)$$

ecuación válida cualesquiera que sean los tres vectores unitarios \vec{i}_1 , \vec{i}_2 y \vec{i}_3 , linealmente independientes. Sea ahora un sistema de referencia cartesiano donde:

$$\vec{t}_{\vec{i}_1} = T_{11} \vec{i}_1 + T_{21} \vec{i}_2 + T_{31} \vec{i}_3, \quad (C1.2.12)$$

$$\vec{t}_{\vec{i}_2} = T_{12} \vec{i}_1 + T_{22} \vec{i}_2 + T_{32} \vec{i}_3, \quad (C1.2.13)$$

$$\vec{t}_{\vec{i}_3} = T_{13} \vec{i}_1 + T_{23} \vec{i}_2 + T_{33} \vec{i}_3, \quad (C1.2.14)$$

siendo las T_{ij} las componentes de las tensiones en las caras (nótese que el primer subíndice indica la proyección de la tensión sobre el eje de coordenadas y que el segundo subíndice indica la normal a la cara en cuestión). Además,

$$T_{kj} = \vec{i}_k \cdot \vec{t}_{\vec{i}_j} = \vec{i}_k \cdot (\hat{T} \vec{i}_j) \quad (k, j = 1, 2, 3). \quad (C1.2.15)$$

Sustituyendo (C1.2.12)-(C1.2.14) en (C1.2.11) se tiene

$$(\vec{t}_{\vec{n}})_k = \sum_{j=1}^3 T_{kj} \ell_j \quad (k = 1, 2, 3), \quad (C1.2.16)$$

que se puede escribir matricialmente como:

$$\begin{pmatrix} (\vec{t}_{\vec{n}})_1 \\ (\vec{t}_{\vec{n}})_2 \\ (\vec{t}_{\vec{n}})_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_1 \\ \ell_2 \\ \ell_3 \end{pmatrix}. \quad (C1.2.17)$$

Considérese ahora un paralelepípedo elemental de aristas dx_1 , dx_2 y dx_3 paralelas a los ejes de coordenadas tal y como se muestra en la Fig. 1.6, y tómesese el momento de las fuerzas de contacto

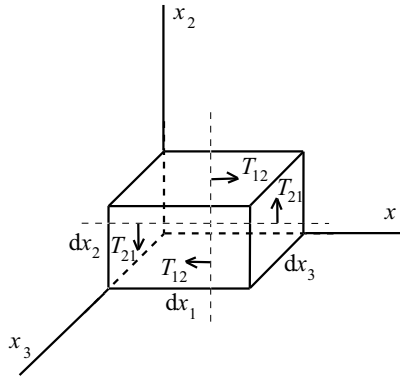


FIGURA 1.6: Paralelepípedo elemental en el interior de un medio continuo.

respecto de un eje paralelo al eje x_3 y que pasa por el centro de masas del paralelepípedo (el momento de las fuerzas de volumen, que se aplican en el centro de masas, es nulo); entonces, resulta:

$$(T_{21} dx_2 dx_3) dx_1 - (T_{12} dx_1 dx_3) dx_2 = I \frac{d\omega_3}{dt}, \quad (\text{C1.2.18})$$

siendo

$$I = \frac{1}{12} \rho dx_1 dx_2 dx_3 (dx_1^2 + dx_2^2), \quad (\text{C1.2.19})$$

el momento de inercia del paralelepípedo respecto del eje considerado, y ω_3 la componente de su velocidad angular en la dirección del eje x_3 . La sustitución de (C1.2.19) en (C1.2.18) permite obtener

$$T_{21} - T_{12} = \frac{\rho}{12} (dx_1^2 + dx_2^2) \frac{d\omega_3}{dt}, \quad (\text{C1.2.20})$$

y haciendo tender a cero dx_1 y dx_2 , resulta finalmente que

$$T_{21} = T_{12}. \quad (\text{C1.2.21})$$

Similarmente se obtiene que $T_{31} = T_{13}$ y $T_{32} = T_{23}$. Por tanto, el tensor de tensiones es simétrico. En la demostración anterior se ha supuesto que el momento angular cambia únicamente por las mismas fuerzas de volumen y de contacto que cambian el momento lineal o cantidad de movimiento [Ecuación (C1.2.8)]. Existen casos en los que \hat{T} no es simétrico.¹⁴

c) Presión en un fluido.

En Mecánica de Fluidos las fuerzas de superficie ejercen acciones que son presiones. Por ello, se suele introducir el tensor de presiones mediante

$$\hat{P} \equiv -\hat{T}. \quad (\text{C1.2.22})$$

Es conocido que los fluidos son incapaces de desarrollar fuerzas elásticas tangenciales o de cizalla, es decir, carecen de rigidez y, por tanto, se deforman bajo tensiones tangenciales, por pequeñas que sean, de manera continua. Los fluidos isótropos en equilibrio sólo soportan presiones normales

¹⁴Para una demostración más rigurosa, donde además se estudia el caso de fluidos polares (que contienen típicamente moléculas largas) donde la simetría no se cumple, ver Refs. [8] y [9].

(tensiones normales negativas) a las superficies, que tienden a comprimirlos, pudiéndose afirmar que:

La presión en un punto cualquiera del fluido es independiente de la orientación (dirección y sentido) de la superficie que se considere (Principio fundamental de la Hidrostática).

Matemáticamente se tiene:

$$\vec{i}_{\vec{n}} = -P\hat{I}\vec{n} = -P\vec{n}, \tag{C1.2.23}$$

siendo \hat{I} el tensor identidad o unidad y P un escalar que se denomina *presión hidrostática*. Además, teniendo en cuenta la ecuación (C1.2.5) y la definición (C1.2.22), se cumple

$$\vec{i}_{\vec{n}} = -\hat{P}\vec{n}. \tag{C1.2.24}$$

Igualando (C1.2.23) y (C1.2.24) se obtiene

$$(\hat{P} - P\hat{I})\vec{n} = 0, \tag{C1.2.25}$$

que se debe cumplir para todo \vec{n} . Por tanto:

$$\hat{P} = P\hat{I}. \tag{C1.2.26}$$

En un sistema de referencia dado la matriz asociada al tensor de presiones se escribe en la forma:

$$(\hat{P}) = \begin{pmatrix} P & 0 & 0 \\ 0 & P & 0 \\ 0 & 0 & P \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{C1.2.27}$$

El resultado (C1.2.27), que no es válido para la interfaz o intercara o frontera entre dos fluidos, se puede obtener también haciendo uso de (C1.2.15), (C1.2.22) y (C1.2.23),

$$T_{kj} = \vec{i}_k \cdot (-\hat{P}\vec{i}_j) = -\vec{i}_k \cdot (P\vec{i}_j) = -P\delta_{kj} = -P_{kj}. \tag{C1.2.28}$$

En el caso de un fluido en reposo en presencia de un campo gravitatorio vertical y uniforme, la presión en un punto varía con la coordenada vertical. Considérese, en el interior del fluido, un pequeño disco horizontal de espesor dz , siendo A el área de cada cara (Fig. 1.7). Puesto que el fluido se encuentra en equilibrio, la resultante de las fuerzas sobre el disco debe de ser nula. Una simple consideración de simetría conduce a que la resultante de las fuerzas horizontales, debidas únicamente a la presión del fluido, es nula. Por otra parte, en la dirección vertical (dirección del campo) se deben considerar las fuerzas debidas a la presión del fluido sobre cada una de sus caras y el peso del disco. El balance de fuerzas verticales conduce a:

$$PA = (P + dP)A + \rho(z)gA dz, \tag{C1.2.29}$$

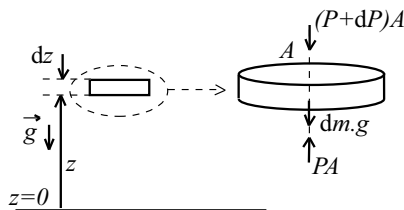


FIGURA 1.7: Equilibrio de un fluido en un campo gravitatorio.

donde g es la intensidad del campo (aceleración de la gravedad) y $\rho(z)$ la densidad del fluido en los puntos de coordenada vertical z [en el caso general, $\rho = \rho(z; T)$]. La ecuación (C1.2.29) se puede reescribir como:

$$\frac{dP}{dz} = -\rho(z)g, \quad (\text{C1.2.30})$$

que es la ley de cambio de la presión con la altura. El signo (-) en la ecuación (C1.2.30) indica que la presión disminuye a medida que aumenta la altura, poniendo de manifiesto el hecho de que este cambio de presión es debido al peso por unidad de sección horizontal de las capas de fluido que se encuentran entre los puntos en los que se mide la diferencia de presión.

Mediante la consideración de hipótesis muy sencillas, la ecuación (C1.2.30) se puede aplicar al análisis del cambio de la presión en el interior de un líquido y de un gas situados en un campo gravitatorio. Los líquidos son muy difíciles de comprimir, por lo que se puede efectuar la aproximación de que su densidad es espacialmente constante. En este caso, la integración de la ecuación (C1.2.30) conduce a:¹⁵

$$P_2 - P_1 = -\rho g(z_2 - z_1). \quad (\text{C1.2.31})$$

Si se trata de un líquido con superficie libre en contacto con la atmósfera y se considera el punto 1 en dicha superficie y el punto 2 en el interior a una profundidad h donde la presión es P , la ecuación (C1.2.31) toma la forma:

$$P = P_a + \rho gh. \quad (\text{C1.2.32})$$

siendo P_a la presión atmosférica. La ecuación (C1.2.32) pone de manifiesto dos puntos importantes: 1) que en los líquidos la presión aumenta de manera prácticamente lineal con la profundidad, y 2) que la presión es la misma en todos los puntos a la misma profundidad.

Al contrario que los líquidos, los gases se comprimen fácilmente, lo que quiere decir que su densidad depende de la presión. Para bajas densidades, si la temperatura del gas, T_0 , permanece constante (atmósfera isoterma), una aproximación razonable para los gases es la ecuación (C1.1.1) (modelo de gas ideal) que permite escribir para la densidad: $\rho = MP/RT_0$, siendo M la masa molar del gas. La sustitución de esta expresión en la ecuación (C1.2.30) permite obtener:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT_0} dz, \quad (\text{C1.2.33})$$

cuya integración conduce a:

$$P_2 = P_1 e^{-Mg(z_2 - z_1)/RT_0}. \quad (\text{C1.2.34})$$

Si se aplica la ecuación anterior al caso de la atmósfera y se toma el punto 1 al nivel del mar y el punto 2 a una altura h donde la presión es P , la ecuación (C1.2.34) se escribe:

$$P = P_0 e^{-Mgh/RT_0}, \quad (\text{C1.2.35})$$

siendo P_0 la presión al nivel del mar. La ecuación anterior se suele conocer en la literatura como *ecuación barométrica*.¹⁶ Para el aire, tomando $T_0 = 283 \text{ K}$, $M = 0,029 \text{ kg/mol}$ y $g = 9,80 \text{ m s}^{-2}$, se

¹⁵Nótese que si ρ es estrictamente constante es imposible que exista un gradiente de presiones. Ello es debido a que la existencia de una ecuación de estado local, $f(T, P, \rho) = 0$, implica que cuando ρ y T son constantes, la presión también es constante. Por tanto, la ecuación (C1.2.31) hay que entenderla como una aproximación donde ρ es un valor promedio de la densidad.

¹⁶Para una discusión más detallada de la ecuación barométrica (C1.2.35), incluyendo el caso de atmósfera con un gradiente vertical de temperaturas, véase la Ref. [10].

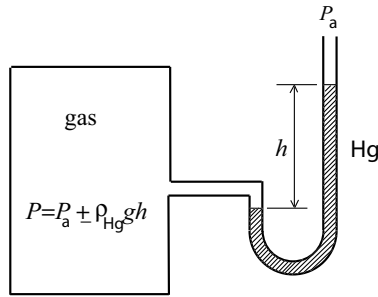


FIGURA 1.8: Esquema de un manómetro de líquido.

tiene

$$\left(\frac{Mg}{RT_0}\right)_{aire} \approx 1,21 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1}. \tag{C1.2.36}$$

Así, para apreciar una disminución relativa del 1 % sobre la presión en el nivel del mar, será necesario elevarse una altura aproximada de 83 m.

Para cualquier otro gas el valor de la constante Mg/RT_0 es del mismo orden de magnitud que el calculado en (C1.2.36), lo cual quiere decir que el efecto de la gravedad en la presión de un gas contenido en un recipiente de dimensiones *normales* es insignificante, y la presión de dicho gas se puede considerar uniforme. Esta presión recibe el nombre de presión *absoluta* y es la que se debe utilizar en las relaciones termodinámicas. El dispositivo más simple para medir esta presión es el *manómetro de líquido*, que se muestra en la Fig. 1.8, y que consiste en un tubo en U que contiene un líquido (líquido manométrico) y con un extremo unido al recipiente que contiene el gas y el otro abierto a la atmósfera. De acuerdo con la ecuación (C1.2.31) la presión del gas viene dada por:

$$P = P_a \pm \rho gh, \tag{C1.2.37}$$

donde P_a es la presión atmosférica, ρ la densidad del líquido manométrico supuesta constante, h la diferencia de alturas entre los niveles del líquido manométrico en el tubo en U, y donde el signo (+) se aplica si el nivel de la rama en contacto con la atmósfera está por encima del nivel de la rama en contacto con el recipiente del gas y el signo (-) en el caso contrario. Es usual denominar al término ρgh como presión *manométrica* si $P > P_a$ y como presión de *vacío* si $P < P_a$.

La obtención de P a partir de (C1.2.37) requiere el conocimiento de la presión atmosférica P_a , la cual se mide con un *barómetro* (Evangelista Torricelli, 1643), que, como muestra la Fig. 1.9, consiste un tubo largo de vidrio que se ha llenado con un líquido (usualmente mercurio) y que después se ha

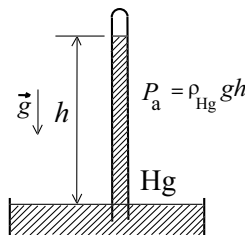


FIGURA 1.9: Esquema de un barómetro de mercurio.

invertido en una cubeta con el mismo líquido, quedando vacío por encima del líquido. Haciendo uso de (C1.2.31) se tiene

$$P_a = \rho gh, \quad (\text{C1.2.38})$$

siendo ρ la densidad del líquido y h la altura del mismo en el interior del tubo respecto del nivel en la cubeta. Para una temperatura de 0°C , al nivel del mar¹⁷ y utilizando mercurio, se observa que $h = 760$ mm. Teniendo entonces en cuenta que la densidad del mercurio a dicha temperatura es $\rho = 13,5950 \text{ g cm}^{-3}$, y con $g = 980,665 \text{ cm s}^{-2}$, se tiene:

$$P_a = 1,0132 \times 10^5 \text{ Pa}. \quad (\text{C1.2.39})$$

La comodidad de medir directamente la altura del mercurio en el tubo del barómetro ha llevado a que frecuentemente se especifique la presión atmosférica en mmHg (*milímetros de mercurio*) [o Torr (*torricelli*)], bien entendido que ésta es una unidad de presión y no de longitud.

¹⁷En España el nivel oficial del mar se define en Alicante.

REFERENCIAS

- [1] Véase, por ejemplo, *Orden y Caos*, A. Fernández-Rañada Ed. (Prensa Científica, Barcelona, 1990).
- [2] J. Dunning-Davies, "On the meaning of extensivity", *Phys. Lett.* **94A**, 346-348 (1983).
- [3] J. Dunning-Davies y P. T. Landsberg, "Logical relations among different definitions of extensivity", *Phys. Lett.* **107A**, 383-384 (1985).
- [4] M. J. Klein, "Carnot's contribution to thermodynamics", *Physics Today* **27**, 23-28 (1974).
- [5] M. L. McGlashan, *Chemical Thermodynamics* (Academic Press, N.Y., 1979) pág. 111.
- [6] M. W. Zemansky y R. H. Dittman, *Calor y Termodinámica* (McGraw-Hill, Madrid, 1984) págs. 132-138.
- [7] K. R. Symon, *Mecánica* (Aguilar, Madrid, 1974) pág. 450 y siguientes.
- [8] R. Aris, *Vectors, Tensors and the Basic Equations of Fluids Mechanics* (Dover, N.Y., 1989) pág. 102.
- [9] C. C. Lin y L. A. Segel, *Mathematics Applied to Deterministic Problems in the Natural Sciences* (Macmillan Pub. Co., N.Y., 1974) pág. 466.
- [10] M. N. Berberan-Santos, E. N. Bodunov y L. Pologliani, "On the barometric formula", *Am. J. Phys.* **65**, 404-412 (1997).

BIBLIOGRAFÍA

- M. Benedict *et al.*, "Report and Recommendations on Available Multimedia Material for Statistical and Thermal Physics" (http://pen.physik.uni-kl.de/w_jodl/MPTL/docs/Rep_Recom_Thermodyn_2005.pdf).
- M. Born, *Natural Philosophy of Cause and Chance* (Dover, New York, 1964).
- P. W. Bridgman, *The nature of Thermodynamics* (Harper and Brothers, New York, 1961).
- R. B. Lindsay y H. Margenau, *Foundations of Physics* (Dover, New York, 1957).
- J. Palacios, *Análisis Dimensional* (Espasa-Calpe, Madrid, 1964).
- H. Reiss, *Methods of Thermodynamics* (Dover, Mineola, New York, 1996).
- S. S. Schweber, "Physics, community and the crisis in Physical Theory", *Phys. Today* **46**, 34-40 (Noviembre, 1993).
- L. Tisza, "The Logical Structure of Physics", *Synthesis* **14**, 110-131 (1962).
- L. Tisza, "The Conceptual Structure of Physics", *Rev. Mod. Phys.* **35**, 151-185 (1963).
- M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics* (McGraw-Hill, New York, 1968) 5ª Edición.