

INTERNACIONAL

1400540044

INSTITUCIÓN ELECTROTÉCNICA



TERMODINÁMICA



FA 536.7 TER

VALENCIA

Imprenta de Julian Nájera

CALLE PIÉ DE LA CRUZ, 3

1908

ES PROPIEDAD DEL AUTOR



TERMODINÁMICA



Preliminares

Si consideramos un sistema de puntos materiales en movimiento y en cada uno de ellos, masas, $m, m', m'' \dots$ y suponemos que dichos puntos marchan con velocidades $v, v', v'' \dots$, si multiplicamos la masa de cada uno por el cuadrado de su velocidad y sumamos los productos, la mitad de esta suma

$$W = \frac{1}{2} (m v^2 + m' v'^2 + m'' v''^2 + \dots)$$

es, como sabemos, la fuerza viva del conjunto en el instante que se considera. Si el sistema permanece en equilibrio, esta suma será nula, pero en el caso de movimiento, la fuerza viva será esencialmente positiva.

Como veremos después, siempre que durante un tiempo cualquiera, el sistema dé lugar á una variación de fuerza viva, la diferencia equivaldrá al trabajo producido por el sistema.

Este principio, por todo extremo racional, es la base de la *Termodinámica*, y se conoce con el nombre de *Teorema de las fuerzas vivas*.

Si durante un cierto tiempo el sistema pasa de un estado inicial cero á otro final 1, y son W_0 y W_1 los valores de la fuerza viva en ambos estados, el trabajo que habrá producido el sistema, en virtud de la proposición anterior, será $\mathcal{Z} = W_0 - W_1$.

Si dejamos caer un cuerpo pesado, observaremos que éste toma una velocidad siempre creciente, hasta su choque con otro, por ejemplo el suelo; después del choque, su velocidad es cero; la

fuerza viva $\frac{1}{2} m v^2$ es cero también. De primera intención parece

haber desaparecido la fuerza viva de que estaba animado; pero si tocamos el cuerpo, observaremos en él un aumento de temperatura, lo que ya nos induce á creer, que la fuerza viva que correspondía al movimiento, ha perdido su forma para transformarse en calor. Los átomos del cuerpo han perdido en el choque su movimiento de traslación en línea recta, pero en cambio han adquirido otro movimiento vibratorio de naturaleza desconocida, cuya forma aparente es el calor. Luego el calor producido en el choque, no es otra cosa, que una nueva forma de la fuerza viva de que estaba animado.

Si consideramos un motor que eleva un cuerpo pesado, observaremos que la energía potencial producida por la combustión del carbono en la parrilla, se transforma en el hogar en energía calorífica; parte de esta última da lugar á energía sensible en el movimiento de los gases en la chimenea; otra parte, queda bajo la forma de energía potencial por la elevación del cuerpo pesado, que es el *trabajo útil*, y finalmente otra parte toma, en pura pérdida, la forma de energía calorífica en los rozamientos de los distintos órganos de la máquina. Si se corta el cable de suspensión, la energía potencial del cuerpo se convierte en actual y sensible durante la caída, y finalmente en energía calorífica después del choque del cuerpo. Como el cable puede cortarse después de muchos años de la elevación del peso, podremos decir que el calor que se produce en el choque es una parte de aquel calor que muchos años antes hubo que producir en el hogar del motor que produjo la ascensión.

Si se midiese la energía calorífica suministrada al hogar, veríamos que ésta es exactamente la suma de la energía sensible, de la energía potencial y la correspondiente á los distintos rozamientos de la máquina. Como esto tiene lugar siempre, podemos establecer que *la energía del Universo es constante*, principio que se conoce con el nombre de *Ley de conservación de la energía*.

Si llamamos \mathcal{E} la cantidad de trabajo en kilográmetros y Q las calorías que se producen cuando el trabajo desaparece, la

relación $\frac{\mathcal{E}}{Q} = E$, resulta ser siempre una cantidad constante, y

podremos decir, que entre el trabajo producido por una ó varias fuerzas, y el número de calorías que desaparecen ó se consumen para producir el trabajo, hay siempre una relación constante, ó lo que es lo mismo, que ese trabajo y ese calor, son equivalentes. Esta constante se llama, *equivalente mecánico del calor*.

El valor de E no depende de la naturaleza de los cuerpos; su ecuación se ha deducido por consideraciones de orden mecánico, independientes de aquélla.

Colding y Joule, han encontrado el valor $E = 425$, que ha sido después confirmado por multitud de experiencias.

Queda, pues, sentado que la caloría grande equivale á 425 kilográmetros, con lo que, la pequeña caloría ó caloría-gramo, equivale á 0,425 kilográmetros.

Se llama equivalente calorífico del kilográmetro, á la cantidad de calor en calorías que corresponde á la desaparición de una unidad de trabajo, ó sea un kilográmetro. Se representa siempre por

la letra A , y su valor es $A = \frac{1}{E} = \frac{1}{425} = 0,00235$ calorías

grandes = 2,35 calorías pequeñas.

Leyes de Mariotte y de Gay-Lussac

Boyle, físico inglés y Mariotte, francés, después de múltiples experiencias, llegaron á iniciar, casi simultáneamente, la siguiente

ley relativa á la compresibilidad de los gases: *A igualdad de temperatura, el volumen que ocupa cierta masa de gas, está en razón inversa de la presión que soporta.*

Aunque en la práctica esta ley no es rigurosamente exacta, el error que se comete con su admisión es extremadamente pequeño. Si un cierto gas ocupa el volumen v_0 á la presión p_0 , y otro v á la presión p , la ley de Mariotte daría lugar á la igualdad

$$v_0 p_0 = v p, \text{ ó bien } \frac{v_0 p_0}{v p} = 1.$$

La relación empírica formulada por Regnault, como resultado de sus experiencias referentes á la ley de compresibilidad de algunos gases, es

$$\frac{v_0 p_0}{v p} = 1 \pm A \left(\frac{v_0}{v} - 1 \right) \pm B \left(\frac{v_0}{v} - 1 \right)^2$$

en la que A y B son constantes cuyos valores difieren para cada gas, siendo no obstante sus valores sumamente pequeños.

Si aceptamos como exacta la ley de Mariotte, tendremos:

$$v_0 p_0 = v_1 p_1 = v_2 p_2 = \text{constante},$$

lo que nos dice que *para una masa dada de gas, á temperatura constante, el producto del volumen que ocupa por la presión que sufre es una cantidad también constante.*

También se tiene: $\frac{v_0}{v_1} = \frac{p_1}{p_0}$, que permite enunciar dicha ley

diciendo, *que los volúmenes que ocupa un gas, están en razón inversa de las presiones que experimenta.*

Supongamos un peso determinado de gas P , encerrado en un tubo; su peso específico será necesariamente mayor cuanto su volumen se haga más pequeño, y sea v_0 y d_0 el volumen y peso específico del mismo, á la presión p_0 , y v_1 y d_1 el volumen y peso específico á la presión p_1 , se tendrá: $P = v_0 d_0 = v_1 d_1$; de donde

$$\frac{d_1}{d_0} = \frac{v_0}{v_1}, \text{ y como por la ley de Mariotte se tiene } \frac{v_0}{v_1} = \frac{p_1}{p_0},$$

resultará $\frac{d_1}{d_0} = \frac{p_1}{p_0}$, lo que equivale á decir que á igualdad de

temperatura, el peso específico de un gas, es proporcional á la presión que soporta.

Se llama *coeficiente de dilatación de los gases*, el aumento de la unidad de volumen de este gas, cuando se aumenta en un grado su temperatura.

Después de repetidas experiencias, Gay-Lussac pudo establecer el siguiente principio: *Todos los gases, simples ó compuestos, tienen el mismo coeficiente de dilatación.*

Sea v el volumen que ocupa un gas á cero grados y a el coeficiente de dilatación; el volumen v' que ocupará este gas á la temperatura t' , será evidentemente $v' = v + a v t' = v(1 + a t')$.

Sea v' el volumen de un gas á t' grados, y tratemos de hallar el volumen v'' que ocupará á la temperatura t'' . Evidentemente el volumen v_0 que ocupará este gas á cero grados será

$$v_0 = \frac{v'}{1 + a t'}$$

y el volumen pedido vendrá dado por la relación $v'' = v_0(1 + a t'')$ y sustituyendo el valor de v_0 ,

$$v'' = \frac{v'(1 + a t'')}{1 + a t'}$$

luego, en general, siempre que conociendo el volumen de un gas á cierta temperatura se desee conocer á otra diferente, bastará hallar el volumen que ocuparía á cero grados y multiplicar éste por el binomio $1 + a t$ que corresponda á la última temperatura.

Cero absoluto. Se llama así á la temperatura en que se supone una ausencia absoluta de calor en los cuerpos, ó bien la cesación del movimiento vibratorio de sus moléculas.

Para determinar á qué grado de la escala centígrada corresponde el cero absoluto, bastará notar que el coeficiente de dilatación del aire y de todos los gases perfectos, 0,00366 es próxima-

mente el valor de la fracción $\frac{1}{273}$; de modo, que si suponemos

un volumen de aire igual á la unidad á cero grados, y llamamos f á su fuerza elástica, el volumen y fuerza elástica correspondientes á t grados centígrados, serán respectivamente $1 + at$ y $f(1 + at)$. Si admitimos que á la temperatura del cero absoluto el aire sigue siendo un *gas perfecto*, lo que equivale á decir que no se ha liquidado y está sometido á la ley de Mariotte, la expresión $f(1 + at)$ indicará su fuerza elástica. Ahora bien, como ésta debe resultar nula, por no existir el movimiento vibratorio de las moléculas, se tendrá $f(1 + at) = 0$, y como f no es cero, $1 + at = 0$,

de donde deducimos $t = -\frac{1}{a} = -273$. De modo, que el cero

absoluto corresponde á 273 grados centígrados bajo cero, si á esa temperatura es aún aplicable la ley de Mariotte.

Las temperaturas contadas desde este punto, se llaman *temperaturas absolutas*; claro es que á una temperatura centígrada t , corresponde una absoluta $T = t + 273$.

Estado de un gas-Evolución

X
El estado de un gas y, en general, de un cuerpo cualquiera, depende, como hemos visto, de su volumen v , de su presión p y de su temperatura t . Si se modifica el estado de este gas, el calor que contiene producirá trabajo, ó inversamente. La sucesión de estas modificaciones, siguiendo una ley cualquiera, es lo que se llama *evolución*.

Dado un cuerpo, existe siempre en él una relación entre su volumen, presión y temperatura $F(p, v, t) = 0$, de tal naturaleza que, conocidos que sean dos de sus elementos, se puede determinar el tercero, y, por lo tanto, el estado del cuerpo.

Cuando se trata de cuerpos sólidos ó líquidos, la relación anterior es desconocida; pero para los *gases perfectos*, se puede deducir de las leyes de Gay-Lussac y de Mariotte.

En efecto; si llamamos v el volumen que ocupa un gas á la

temperatura t y á la presión p , y v' el volumen que ocuparía el mismo gas á temperatura t' y á la presión p' ; si imaginamos que este gas, sin variar la primera temperatura t , lo sometemos á la presión p' , claro es que ocupará un volumen v_1 que ya no será ni el v ni el v' de antes. Comparando este volumen intermedio con el primero, que está á la misma temperatura t grados, y aplicando la ley de Mariotte, resultará:

$$v_1 p' = v p, \text{ ó bien } v_1 = v \frac{p}{p'} \quad (1)$$

Si comparamos el volumen v_1 con v' , como en ambos casos la presión p' es la misma, y solo varían las temperaturas, podremos aplicar la ley de Gay-Lussac y establecer la fórmula

$$\frac{v'}{v_1} = \frac{1 + a t'}{1 + a t} \quad (2)$$

Si sustituimos en la fórmula (2) el valor de v_1 deducido de la (1), resultará

$$\frac{v' p'}{v p} = \frac{1 + a t'}{1 + a t} = \frac{\frac{1}{a} + t'}{\frac{1}{a} + t},$$

ó en función de temperaturas absolutas,

$$\frac{v' p'}{v p} = \frac{273 + t'}{273 + t} = \frac{T'}{T},$$

$$\text{ó bien } \frac{v' p'}{T'} = \frac{v p}{T} = R \quad (3)$$

que es una cantidad constante que depende de la naturaleza del gas.

Calores específicos de los gases

De conformidad con lo expuesto en nuestro folleto «Calor», páginas 34 y siguientes, resulta que el calor específico de los gases, puede determinarse con relación al agua como allí se dice, ó con relación al aire. En el primer caso, el calor específico de un gas representa la cantidad de calor necesaria para elevar en un grado *un kilogramo* de gas; en el segundo, indica la relación de la cantidad de calor necesaria para elevar un grado la temperatura de un *volumen conocido* de gas, á la que sería precisa para el *mismo volumen* de aire.

Los calores específicos de los gases, pueden ser á *presión constante* y volumen variable, ó bien á *volumen constante* y bajo presión variable. El primer caso tiene lugar cuando se determina el calor específico en un recipiente abierto, con el objeto de que solo haya sobre el gas la presión atmosférica, y el segundo, cuando se determina en un recipiente cerrado.

Consideremos un recipiente cualquiera, no dilatante, de capacidad unidad, un decímetro cúbico por ejemplo, lleno de aire y herméticamente cerrado; el número de calorías útiles que habrá que consumir para elevar en un grado la temperatura del aire que contiene, será precisamente el calor específico del aire á *volumen constante* c . Si destapamos el recipiente, el aire que éste contiene que está á una presión superior á la atmosférica, se dilatará hasta que su presión sea igual á la de la atmósfera; pero esta dilatación representa un trabajo molecular que se obtiene á expensas del calor recibido por el aire; sea ϵ esta cantidad de calor. Si el aire que así resulta á presión constante, tiene que llegar á la misma temperatura superior en un grado á la normal, tendrá necesidad de absorber un número de calorías C que será precisamente el calor específico del aire á *presión constante* y evidentemente se tendrá la relación $C = c + \epsilon$, ó bien $C - c = \epsilon$. Luego ϵ representa el número de calorías que corresponde al trabajo de la dilatación del gas. El trabajo correspondiente sería ϵE , siendo E el equivalente mecánico de la caloría.

Al reasumir las leyes de Mariotte y Gay-Lussac, obtuvimos

la fórmula $\frac{v' p'}{T'} = \frac{v p}{T} = R$ y digimos que R era una canti-

dad constante que dependía de la naturaleza del gas. Si consideramos un peso unidad de un cierto gas á la presión de una atmósfera 0,76 y á cero grados centígrados, como este peso será igual al volumen por el peso δ_0 de un metro cúbico en kilogramos, se tendrá $v_0 \delta_0 = 1$; como por otra parte la presión de una atmósfera sobre un metro cuadrado de superficie, es de 10334 kilogramos, $p_0 = 10334$, de modo que la fórmula (3) podrá establecerse en la forma siguiente:

$$R = \frac{p_0 v_0}{273} = E(C - c).$$

Los valores de la constante R y de δ_0 para algunos gases, son los siguientes:

	<u>R</u>	<u>δ_0</u>
Aire	29,272	1,29318
Azoe.	30,134	1,2566
Oxígeno.	26,475	1,4298
Hidrógeno	422,66	0,08957
Anhídrido carbónico.	19,15	1,9772
Oxido de carbono.	30,28	1,25

Representación gráfica de la evolución de un gas-Ciclos

Todo cuerpo sólido, líquido ó gaseoso, cambia de volumen cuando se altera su temperatura y cuando cambia la presión exterior que actúa sobre su superficie; por lo tanto el estado termodinámico de un cuerpo, en un momento dado, es una función de las tres variables v , p y t , de la forma, como hemos dicho,

$$F(v, p, t) = 0.$$

Supongamos que el cuerpo parte de un estado inicial caracterizado por las variables v' , p' , t' , satisfaciendo desde luego la expresión $F(v', p', t') = 0$.

Consideremos un sistema coordinado x, o, y , (figura 1.^a) y tomemos en los diferentes estados del cuerpo, los volúmenes como abscisas y las presiones como ordenadas. Para el estado inicial correspondiente á la temperatura t' , tomaremos una magnitud $OA = p'$, y otra $OB = v'$; trazando las rectas AM y BM , obtendremos el punto M , que representa gráficamente el estado del cuerpo. Para otro estado, correspondiente á las variables v'', p'', t'' , podríamos determinar otro punto M' ; como entre M y M' se pueden determinar tantos puntos intermedios como se desee, la línea MM' indicará gráficamente los estados sucesivos porque pasó el cuerpo. Esta línea se llama *ciclo*.

Un ciclo se llama *incompleto* cuando, como en el MM' , solo se considera una parte de las modificaciones sufridas, y *cerrado*, cuando el gas ó vapor al final de su evolución se halla en el mismo estado que al principio de ella; se llama *reversible*, cuando al gas ó vapor se le pueden hacer sufrir transformaciones tales, que el punto inicial M pueda recorrer el ciclo completo, tanto en un sentido, como en el opuesto. Un ciclo se llama *simple*, cuando está representado por cuatro líneas, dos á dos, de la misma naturaleza, ó bien que solo difieren en una constante; si no sucede así, el ciclo se llama *compuesto*. El concepto de estos dos últimos ciclos será aclarado después en el curso de estas lecciones.

Refiriéndonos otra vez á la citada figura 1.^a, resulta evidente que un gas ó vapor puede hacer la evolución MM' de una infinidad de modos ó maneras.

Cuando tratamos de evoluciones particulares, podremos decir que la línea MN paralela al eje de presiones Oy , será una *línea de volumen constante* OB ; la MN' , paralela al eje de volúmenes, representará la *línea de presión constante* OA . Si en la evolución del gas ó vapor, suponemos siempre constante la temperatura, suministrando ó restando al cuerpo el calor necesario, la función que representa dicha evolución $F(v, p, t) = 0$ quedará reducida á otra función $f(v, p) = 0$; si como hicimos antes, en el caso general, tomamos los valores de v y p sobre los ejes respectivos, y determinamos así distintos puntos, obtendremos una línea CC' , que representará gráficamente la evolución del citado gas ó vapor á temperatura constante; esta línea se llama *isotérmica*. Obtuvi-

mos para los gases la fórmula $\frac{p v}{T} = R$, ó bien, $p v = R T$; si

T es constante, como R ya lo es, resulta serlo su producto, y entonces la función que representa la línea *isotérmica* del gas ó vapor que se considera, resulta ser $p v = \text{constante}$.

Este caso tendría lugar cuando un gas se expansionase en el vacío, porque entonces no habría trabajo interno ni externo y, por lo tanto, ni absorción ni desprendimiento de calor. También tendría lugar este caso cuando la expansión ocurriese bajo cierta presión, siempre y cuando el gas estuviera constantemente en comunicación con un recipiente de capacidad indefinida, capaz de absorber el exceso de calor del gas, ó de devolverle el calor que hubiese perdido.

Finalmente, si suponemos que la evolución del gas ó vapor se verifica de modo que en ningún instante toma ni pierde calor, la función que indique esta evolución será independiente de la temperatura t ; si tomamos sobre los ejes coordenados los valores sucesivos de p y de v , como hemos hecho en los demás casos, obtendremos cierta línea $D' M D$ que se llama *adiabática*.

Como en este caso la masa gaseosa no toma ni cede calor á ningún medio externo, su cantidad de calor permanece invariable, si bien su temperatura aumenta ó disminuye, según que sufra compresión ó expansión.

Calor absorbido por una transformación elemental de un gas

Hemos visto que la ecuación que define en cada momento el estado de un gas, era $p v = R T$, en la que p , v y T son funciones de la temperatura t . Si tomamos la diferencial de sus dos miembros ⁽¹⁾, tendremos $R d T = p d v + v d p$, ó bien

$$d T = \frac{p d v}{R} + \frac{v d p}{R} \quad (a),$$

(1) En este caso hay que hallar la diferencial de un producto de dos funciones, que es precisamente la diferencial que figura en el primer renglón del cuadro de la página 24 de nuestras lecciones de «Logaritmos, derivadas y cálculo infinitesimal».

lo que nos dice que á una variación cualquiera $d T$, corresponde una variación de volumen y una variación de presión.

La cantidad de calor necesaria, por unidad, para producir una variación de temperatura á presión constante, es el calor específico

á presión constante C , luego á la variación $\frac{p d v}{R}$, corresponderá

una cantidad de calor $C \frac{p d v}{R}$. La cantidad de calor necesaria,

por unidad, para producir una variación de temperatura á volumen constante, es el calor específico á volumen constante c , luego á la

variación $\frac{v d p}{R}$, corresponderá una cantidad de calor, $c \frac{v d p}{R}$.

De todo ello resulta, que la variación de temperatura, da lugar á una variación de calor $d q$, que es precisamente la suma de los dos términos que acabamos de obtener, de modo que,

$$d q = \frac{C p d v}{R} + \frac{c v d p}{R} \quad (1)$$

Esta fórmula tiene grandes aplicaciones, y como á veces se presenta bajo otras formas, vamos á hacer las transformaciones necesarias para obtenerlas.

Multiplicando por R los dos miembros de la expresión (a), resulta $R d T = p d v + v d p$, (b) ó bien $v d p = R d T - p d v$; si sustituimos el valor obtenido $v d p$ en la expresión (1), resultará

$$\begin{aligned} d q &= \frac{C p d v}{R} + \frac{c}{R} (R d T - p d v) = \\ &= \frac{C p d v}{R} + \frac{c R d T}{R} - \frac{c p d v}{R}, \end{aligned}$$

ó bien sacando factores comunes,

$$d q = c d T + \frac{C - c}{R} p d v \quad (2)$$

De la ecuación (b), se deduce $p d v = R d T - v d p$. Si substituimos este valor de $p d v$ en la ecuación (1), tendremos

$$d q = \frac{C}{R} (R d T - v d p) + \frac{c}{R} v d p,$$

y haciendo transformaciones, resulta sucesivamente,

$$d q = C d T - \left(\frac{C}{R} v d p - \frac{c}{R} v d p \right),$$

$$\text{ó bien } d q = C d T - \frac{C - c}{R} v d p \quad (3)$$

El calor absorbido por la transformación elemental de un gas, puede expresarse por cualquiera de las ecuaciones (1), (2) y (3). La expresión (2) nos indica que toda cantidad de calor $d q$, que se comunica á un gas, servirá: 1.º para producir una variación de temperatura, y 2.º para producir una variación de volumen, que estará en condiciones de producir á su vez un trabajo externo.

Si se comunica á un cuerpo cualquiera una cierta cantidad de calor, ésta producirá en él diversos efectos: una parte de dicho calor se invertirá en elevar su temperatura, dando lugar á lo que se llama *calor sensible*; otra, dará lugar á la producción de cierto *trabajo interno* para vencer en parte sus fuerzas moléculares, y finalmente, otra parte dará lugar á la dilatación de la masa, constituyendo el *trabajo externo*. Claro es que el calor invertido en los dos primeros efectos constituye la *energía interna*.

Cuando se trata de gases perfectos, en los que, como se sabe, es aplicable la ley de Mariotte, las fuerzas de cohesión son nulas, y la *energía interna* queda reducida al *calor sensible*. Si nos referimos á la ecuación (2), observaremos, que el segundo término del segundo miembro se refiere á la dilatación de la masa, de modo que la energía interna, en los gases perfectos, queda reducida á la expresión $d q = c d T$. Si el cuerpo ha estado sometido á las temperaturas límites T_0 y T_1 , integrando la igualdad, entre los mismos límites, tendremos: $Q = c (T_0 - T_1)$.

Representación analítica del trabajo de un gas al dilatarse

Supongamos un pistón, figura 2, sometido por el gas á una presión p , por unidad de superficie; sea s la superficie de dicho pistón, y supongamos que éste sufre un pequeño desplazamiento dl . Si este desplazamiento elemental se supone infinitamente pequeño, podrá admitirse que la presión del gas habrá sido constante durante el mismo.

La presión en toda la superficie del pistón será ps , y el trabajo elemental producido durante el pequeño desplazamiento será el producto de esta fuerza por el camino recorrido, ó sea $psdl$.

Si llamamos dv el aumento de volumen que ha tomado el gas, evidentemente $dv = s dl$, de modo que el trabajo elemental llevado á cabo, será $d\mathcal{Z} = psdl = pdv$. Si integramos esta expresión, tendremos el trabajo total desarrollado en la dilatación,

que será, en general, $\mathcal{Z} = \int pdv$. Si la variación de volumen tuvo lugar entre límites v_0 y v_1 , la integral deberá tomarse entre los

mismos límites, y el trabajo será $\mathcal{Z} = \int_{v_0}^{v_1} pdv$, que es la expresión general del trabajo de los gases en las máquinas térmicas.

Representación gráfica del trabajo externo

Supongamos un sistema coordenado rectangular $y ox$; tomemos como abscisas los distintos valores que toma el volumen del gas, y como ordenadas la presión que éste ejerce en cada momento. La línea MM' representará el ciclo de este gas.

A un cierto volumen $v = oa$, corresponderá una presión $p = ab$; si el volumen experimenta una variación infinitamente pequeña $dv = aa'$, como el trabajo externo durante esta transformación elemental tiene por expresión pdv , ésta representará en la figura el área de la porción de superficie $abb'a'$. El trabajo correspondiente á la evolución total que corresponde al ciclo MM' ,

tendrá por expresión $\int_M^{M'} p \, d v$, y representará el área de toda la superficie $m M M' m'$.

Equivalente mecánico del calor

Recordando la fórmula (2) y teniendo en cuenta que la expresión $p \, d v$ representa el trabajo elemental en la dilatación del gas, aquella relación (2) podrá escribirse

$$d q = c \, d T + \frac{C - c}{R} \, d \zeta.$$

Si suponemos que todo el calor suministrado se transforma en trabajo, será preciso admitir que el gas no sufre aumento de temperatura, con lo que $d T = 0$, y entonces la última expresión queda reducida á

$$d q = \frac{C - c}{R} \, d \zeta.$$

Integrando, se tiene

$$Q = \frac{C - c}{R} \zeta, \quad \text{ó bien} \quad \frac{Q}{\zeta} = \frac{C - c}{R};$$

como este segundo miembro es una cantidad constante, resulta

serlo el primero, de modo que $\frac{Q}{\zeta} = A = \text{constante}$, siendo A el

equivalente calorífico del trabajo, ó inversamente

$$\frac{\zeta}{Q} = \frac{1}{A} = E = \text{constante},$$

siendo E el *equivalente mecánico del calor*, con lo que se confirma la ley de la conservación de la energía, de que hablamos al principio de estas lecciones.

El valor de E puede determinarse por medio del cálculo. Si nos referimos al aire, por ejemplo, $R = 29,272$ y $C = 0,2375$,

la relación $\frac{C}{c} = \alpha$ de los calores específicos se ha visto, por experiencias prácticas, que es una cantidad constante $\alpha = 1,408$ (1) para todos los gases perfectos, de modo que

$$c = \frac{C}{\alpha} = \frac{0,2375}{1,408} = 0,1687 \text{ y } C - c = 0,2375 - 0,1687 = 0,0688,$$

con lo que resulta

$$E = \frac{1}{A} = \frac{R}{C - c} = \frac{29,272}{0,0688} = 425.$$

Líneas de evolución

Obtenidas las ecuaciones diferenciales (1), (2) y (3), podremos estudiar los distintos ciclos, en la forma siguiente:

Línea de volumen constante. Si nos fijamos en la ecuación (2), observaremos, que si v es constante, dv será nula y aquella expresión quedará reducida á $dq = c dT$. Si la evolución ha tenido lugar entre temperaturas límites T_1 y T_2 , integrando entre estos límites la última expresión, resultará: $Q = c(T_2 - T_1)$.

La línea de volumen constante es evidentemente una paralela al eje de ordenadas.

Línea de presión constante. Si en la ecuación (3) suponemos p constante, dp será cero y aquélla quedará reducida á

$$dq = C dT.$$

Integrando entre los límites de temperatura, resulta:

$$Q = C(T_2 - T_1).$$

La línea de presión constante es evidentemente una paralela al eje de abscisas.

Línea isoterma ó de temperatura constante. Para que durante una evolución se mantenga constante la temperatura, hemos dicho que es preciso proporcionar ó absorber cierta cantidad de calor, que vamos á calcular.

(1) El valor de α varía con las latitudes. Hemos tomado para él un valor medio.

Si T es constante $d T = 0$, y entonces la expresión (2) queda

reducida á $d q = \frac{C - c}{R} p d v$. Por otra parte, al tratar de la

evolución de los gases, fórmula (3), hallamos $\frac{v p}{T} = R$, de donde

$p = \frac{R T}{v}$, valor que sustituido en la última expresión la con-

vierte en $d q = \frac{C - c}{R} \cdot \frac{R T}{v} d v$, y como $\frac{C - c}{R} = A$,

resulta $d q = A R T \frac{d v}{v}$, expresión en la que el producto $A R T$

es una cantidad constante.

Integrando, se tiene $Q = A R T \int \frac{d v}{v}$. Si la integral tiene

lugar entre los límites de volumen v_1 y v_2 , resultará:

$$Q = A R T \int_{v_1}^{v_2} \frac{d v}{v} = A R T (\log \text{nep } v_2 - \log \text{nep } v_1)$$

$$\text{ó bien } Q = A R T \log \text{nep } \frac{v_2}{v_1} \quad (a)$$

Esta cantidad de calor viene en función de los volúmenes límites ocupados por el vapor.

Si quisiéramos obtenerla en función de las presiones, bastará reemplazar en la última expresión $A R$ por su igual $C - c$, y

sustituir el cociente $\frac{v_2}{v_1}$ por el de $\frac{p_1}{p_2}$ que tiene igual valor, según

(a) Así como en los logaritmos vulgares la base del sistema es 10, en los neperianos (representados por la abreviación $\log \text{nep}$) es un cierto número $e = 2,7182818$.

El logaritmo vulgar de e es 0,4342945 y el neperiano de 10, 2,302585, de modo que para pasar de un sistema á otro bastará multiplicar por estos coeficientes. Así:

$\log \text{nep } x = 2,302585 \log x$ y $\log x = 0,4342945 \log \text{nep } x$.

la ley de Mariotte, de modo que $Q = (C - c) T \log \frac{p_1}{p_2}$, fórmula

que indica la cantidad de calor necesaria para que pase un kilogramo de gas ó vapor de la presión p_2 á la p_1 á temperatura constante.

Las curvas isotermas están representadas por la ecuación $p v = R T$, siendo T constante.

Línea adiabática ó de calor constante. Como sabemos, en las líneas adiabáticas, la evolución tiene lugar sin que el cuerpo admita ni devuelva calor, de modo que $Q = \text{constante}$ y $dq = 0$, con lo que la ecuación (1) queda transformada en

$$\frac{C p dv}{R} + \frac{c v dp}{R} = 0,$$

ó bien $C p dv + c v dp = 0$. Si dividimos esta expresión por $p v c$, resulta:

$$\frac{C}{c} \cdot \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0.$$

Como $\frac{C}{c} = \alpha$ es la relación de los calores específicos, sustituyendo, tendremos:

$$\alpha \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0.$$

Si integramos esta expresión, resultará: $\alpha \log nep v + \log nep p = \text{constante}$, ó bien $\log nep v^\alpha + \log nep p = \text{constante}$,^(a) ó bien $\log nep p v^\alpha = \text{constante}$.^(b) Para que esta última relación tenga lugar, es necesario que $p v^\alpha = \text{constante}$, fórmula que es la expresión analítica de las líneas adiabáticas, conocida con los nombres de ecuación de Laplace ó de Poisson.

(a) Obsérvese que es el logaritmo de una potencia.

(b) Porque el logaritmo de un producto es igual á la suma de los logaritmos de sus factores.

Si para variaciones de volumen determinadas se calculan las presiones correspondientes por la fórmula $p v = R T = \text{constante}$, que es la de las líneas isotérmicas, y llevamos los valores hallados á un sistema coordenado, obtendremos la representación gráfica de dicha línea isotérmica. Si para las mismas variaciones de volumen determinamos las presiones por la fórmula $p v^\alpha = \text{constante}$, que es la de las líneas adiabáticas, obtendremos la representación gráfica de ésta, y como en ella las presiones descienden con mayor rapidez que en la isotérmica, resultará que la curva adiabática estará siempre por debajo de la línea isotérmica.

Relación entre temperaturas, presiones y volúmenes en las líneas adiabáticas. La ecuación de estas líneas puede ponerse bajo la forma $p_1 v_1^\alpha = p_0 v_0^\alpha$. Como sabemos que $p_1 v_1 = R T_1$

y $p_0 v_0 = R T_0$, podemos hallar los valores $p_1 = \frac{R T_1}{v_1}$ y $p_0 = \frac{R T_0}{v_0}$,

que sustituidos en la primera expresión, la transforman en

$$R T_1 v_1^{\alpha-1} = R T_0 v_0^{\alpha-1},$$

de la que podemos deducir

$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{v_0}{v_1} \right)^{\alpha-1} \quad (a)$$

relación que liga las temperaturas y los volúmenes.

La fórmula (a) puede también ponerse bajo la forma

$$T_1 v_1^{\alpha-1} = T_0 v_0^{\alpha-1},$$

ó bien $T v^{\alpha-1} = \text{constante}$. Como al tratar de la relación de los calores específicos hallamos que $\alpha = 1,41$ próximamente, resultará $\alpha - 1 = 0,41$, de modo que la última expresión equivale á

$$T v^{0,41} = \text{constante}.$$

Para hallar la relación entre las temperaturas y las presiones, partiremos también de la expresión $p_1 v_1^\alpha = p_0 v_0^\alpha$, en la que sustituiremos los valores de v_0 y v_1 deducidos de las fórmulas

$p_1 v_1 = R T_1$ y $p_0 v_0 = R T_0$, que son $v_1 = \frac{R T_1}{p_1}$ y $v_0 = \frac{R T_0}{p_0}$,

con lo que aquella se transformará sucesivamente en las siguientes expresiones:

$$p_1 \left(\frac{R T_1}{p_1} \right)^\alpha = p_0 \left(\frac{R T_0}{p_0} \right)^\alpha \quad ,, \quad \frac{p_1 R^\alpha T_1^\alpha}{p_1^\alpha} = \frac{p_0 R^\alpha T_0^\alpha}{p_0^\alpha} \quad ,,$$

$$\frac{R^\alpha T_1^\alpha}{p_1^{\alpha-1}} = \frac{R^\alpha T_0^\alpha}{p_0^{\alpha-1}} \quad ,, \quad p_0^{\alpha-1} R^\alpha T_1^\alpha = p_1^{\alpha-1} R^\alpha T_0^\alpha \quad ,,$$

$$\frac{T_1^\alpha}{T_0^\alpha} = \frac{p_1^{\alpha-1}}{p_0^{\alpha-1}}$$

y extrayendo la raíz del grado α de los dos miembros de la última igualdad:

$$\frac{T_1}{T_0} = \frac{p_1^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}}{p_0^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}} = \frac{p_1^{1,41}}{p_0^{1,41}} = \frac{p_1^{0,29}}{p_0^{0,29}},$$

que es la fórmula que liga las temperaturas con las presiones en las líneas adiabáticas.

La última expresión puede también ponerse bajo la forma

$$T p^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} = \text{constante.}$$

Trabajo de los gases en las distintas evoluciones

Evolución á volumen constante. Como en este caso no hay trabajo externo, toda la cantidad de calor recibida se invierte, como digimos, en el trabajo interno ó molecular, por lo que obtuvimos la fórmula $Q = c(T_0 - T_1)$. Si dividimos este último valor por el equivalente calorífico del trabajo A, tendremos la expresión del trabajo interno, que será

$$\tilde{\epsilon} = \frac{Q}{A} = \frac{c}{A} (T_0 - T_1),$$

Como al tratar del equivalente mecánico del calor hallamos

$$\text{que } \frac{1}{A} = \frac{R}{C - c}, \text{ con lo que resulta } \frac{c}{A} = \frac{c R}{C - c} \text{ y además}$$

sabemos que $\frac{C}{c} = \alpha$, podemos establecer

$$\frac{c}{A} = \frac{c R}{C - c} = \frac{R}{\frac{C}{c} - 1} = \frac{R}{\alpha - 1},$$

con lo que el trabajo resulta

$$\mathfrak{Z} = \frac{R}{\alpha - 1} (T_0 - T_1).$$

Evolución á presión constante. El trabajo externo de la dilatación del gas, que es el solo disponible, hallamos que tenía

por expresión $\mathfrak{Z} = \int_{v_0}^{v_1} p \, dv$, y como la presión p es constante,

$$\mathfrak{Z} = p \int_{v_0}^{v_1} dv = p (v_1 - v_0) = p v_1 - p v_0.$$

Como $p v_1 = R T_1$ y $p v_0 = R T_0$, si sustituimos, resulta:

$$\mathfrak{Z} = R T_1 - R T_0 = R (T_1 - T_0).$$

Evolución isotérmica ó á temperatura constante. Al tratar del calor en las líneas isotérmicas, hallamos la fórmula

$$Q = A R T \log \text{nep} \frac{v_2}{v_1}, \text{ y como } \mathfrak{Z} = \frac{Q}{A}, \text{ resulta:}$$

$$\mathfrak{Z} = R T \log \text{nep} \frac{v_2}{v_1},$$

ó bien si se quiere en logaritmos vulgares:

$$\zeta = 2,302585 R T \log \frac{v_2}{v_1}, \quad \text{ó bien } \zeta = 2,302585 R T \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Evolución adiabática ó á calor constante. Como en este caso el gas ni recibe ni devuelve calor, el trabajo que produzca será obtenido á expensas de su calor interno, que vimos tenía por expresión $Q = c (T_0 - T_1)$, de modo que dicho trabajo será

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{Q}{A} = \frac{c}{A} (T_0 - T_1) = \frac{R}{\alpha - 1} (T_0 - T_1) = \\ &= \frac{R}{\alpha - 1} T_0 \left(1 - \frac{T_1}{T_0} \right). \end{aligned}$$

Recordando las relaciones existentes entre las temperaturas y los volúmenes ó presiones

$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{v_0}{v_1} \right)^{0,41} \quad \text{y} \quad \frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{0,29}$$

en las evoluciones adiabáticas, podremos expresar el trabajo en función de dichos volúmenes ó presiones, en las formas siguientes:

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{R}{0,41} T_0 \left[1 - \left(\frac{v_0}{v_1} \right)^{0,41} \right] \\ \text{y} \quad \zeta &= \frac{R}{0,41} T_0 \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{0,29} \right]. \end{aligned}$$

Variación de la temperatura en la evolución adiabática.
Acabamos de hallar las tres fórmulas que indican el trabajo

$$\mathfrak{z} = \frac{R}{0,41} \times (T_0 - T_1) \quad ,,$$

$$\mathfrak{z} = \frac{R}{0,41} \times T_0 \left[1 - \left(\frac{v_0}{v_1} \right)^{0,41} \right]$$

$$y \quad \mathfrak{z} = \frac{R}{0,41} \times T_0 \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{0,29} \right];$$

si comparamos las dos últimas con la primera, se ve claramente que

$$T_0 - T_1 = T_0 \left[1 - \left(\frac{v_0}{v_1} \right)^{0,41} \right] = T_0 \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{0,29} \right],$$

que indican el descenso de temperatura ó enfriamiento del gas, en la expansión adiabática.

Evolución en ciclo cerrado

Cuando la evolución de un gas tiene lugar según un ciclo cerrado, tal como el A C B D A, figura 4, resulta que dicho gas tiene el mismo estado inicial y final A.

Todo ciclo cerrado, como el de la figura, puede considerarse descompuesto en dos partes A C B y B D A. El trabajo externo correspondiente á la primera parte tiene el mismo valor que el área comprendida por el contorno a A C B b, y el que corresponde á la segunda tiene el valor del área comprendida por el contorno a A D B b. Ahora bien, como en la segunda parte del ciclo los volúmenes y presiones disminuyen, el trabajo externo total de la evolución vendrá representado por la diferencia de las dos áreas, ó sea el área de la porción de superficie comprendida por la curva del ciclo A C B D A.

De la conocida fórmula $\zeta = \frac{Q}{A}$, se deduce $Q = \zeta A$, de

modo que si llamamos Q_0 al calor proporcionado en la evolución A C B, y Q_1 al calor restituído en el trozo B D A, tendremos:

$$Q_0 - Q_1 = A \zeta = A \int_{v_0}^{v_1} p \, d v = A S ,$$

llamando v_1 y v_0 á los volúmenes límites y S á la superficie del ciclo.

Dado un ciclo, figura 5, conoceremos los volúmenes límites de la evolución, trazando dos tangentes A B y A' B' paralelas al eje de ordenadas, y las presiones límites, trazando otras dos M N y M' N' paralelas al eje de abscisas. Conoceremos las temperaturas límites, trazando dos líneas isotérmicas $T_1 T_1$ y $T_0 T_0$ tangentes al ciclo, y de tal modo que en él aumente en el recorrido abc y disminuya en el cda. Si trazamos dos líneas adiabáticas $C_1 C_1$ y $C_0 C_0$, también tangentes al ciclo, resultará que el cuerpo recibirá calor durante la parte de evolución ebcf y restituirá en la fdae.

Ciclos reversibles

El sentido como tiene lugar una evolución depende del sentido de las diferencias de presiones y de las temperaturas. Si evoluciona á una presión menor que la del exterior, esta última le comprime; si la evolución tiene lugar á temperatura menor que la del exterior, el gas ó vapor recibirá calor. En los casos contrarios el gas ó vapor se dilatará ó devolverá calor.

Se comprende claramente que si un gas ó vapor evoluciona á presiones y temperaturas que difieren muy poco á las existentes en el exterior, bastará proporcionarle un pequeño exceso para que dicho gas ó vapor recorra su ciclo en un sentido ó en el opuesto. Cuando esto tiene lugar el ciclo se llama *reversible*.

Entropía

Al tratar del calor absorbido por una transformación elemental de un gas, hallamos la fórmula (1)

$$dq = \frac{C_p dv}{R} + \frac{c v dp}{R},$$

que suprimiendo el denominador, resulta $Rdq = C_p dv + c v dp$; dividamos su primer miembro por RT , y su segundo por su igual $p v$, tendremos:

$$\begin{aligned} \frac{dq}{T} &= C \frac{dv}{v} + c \frac{dp}{p} = c \left(\frac{dp}{p} + \frac{C}{c} \frac{dv}{v} \right) = \\ &= c \left(\frac{dp}{p} + \alpha \frac{dv}{v} \right). \end{aligned} \quad (1)$$

Si integramos esta expresión, resulta:

$$\begin{aligned} \int \frac{dq}{T} &= c \left(\int \frac{dp}{p} + \alpha \int \frac{dv}{v} \right) = \\ &= c (\log nep p + \alpha \log nep v) = c (\log nep p + \log nep v^\alpha) = \\ &= c \log nep p v^\alpha. \end{aligned}$$

La función $\int \frac{dq}{T}$ de las variables p y v , que no depende más que de los valores extremos de estas cantidades en la evolución, y es independiente, por lo tanto, de los estados intermedios porque haya pasado el gas ó vapor, ha sido llamada por Clausius *entropía*.

(1) $\frac{c}{c} = \alpha$, que es la relación de los calores específicos.

Si los valores extremos son respectivamente $p_0 v_0$ y $p_1 v_1$, integrando la función entre estos límites, tendremos:

$$\int_{p_1 v_1}^{p_0 v_0} \frac{dq}{T} = c (\log \text{nep } p_1 v_1^\alpha - \log \text{nep } p_0 v_0^\alpha) = \quad (1)$$

$$= c \log \text{nep } \frac{p_1 v_1^\alpha}{p_0 v_0^\alpha} \quad (2)$$

Si se trata de un ciclo cerrado $p_1 v_1 = p_0 v_0$, y entonces

$$\int \frac{dq}{T} = c \log \text{nep } 1 = 0, \text{ luego podemos establecer que cuando}$$

los gases perfectos evolucionan según un ciclo cerrado, la entropía es nula.

Toda evolución según una línea adiabática da lugar á una entropía nula, por ser $d q = 0$, ya que la evolución tiene lugar sin variación de calor.

Ciclo de Carnot

Mr. Sadi-Carnot concibió la idea de hacer sufrir á un gas ó vapor un ciclo verdaderamente notable, que ha recibido su nombre, y es el más importante. El ciclo de Carnot es un ciclo cerrado, reversible y sencillo, representado por dos líneas isotérmicas, figura 6, AB y DC que corresponden á las temperaturas t_0 y t_1 , y dos curvas adiabáticas AD y BC.

Si se supone el vapor en presencia de un foco calorífico (caldera) y otro de enfriamiento (condensador), capaces de producir de un modo alternativo su dilatación y contracción, el ciclo comprenderá los cuatro periodos siguientes:

1.º De A á B. Disminución de la presión y aumento de volumen, conservándose constante la temperatura t_0 . En este caso el calor Q producido por la caldera se invierte en la producción de

(1) Téngase en cuenta que se trata de una integral definida (página 29 del texto Logaritmos, derivadas, etc.)

(2) La diferencia de dos logaritmos es el logaritmo de una fracción.

un trabajo externo positivo $AB v_1 v_0$; este periodo corresponde en las máquinas á la admisión del vapor en sus cilindros.

2.º De B á C. En este periodo la temperatura disminuye, y se produce otro trabajo positivo $BC v_2 v_1$; pero como la curva es adiabática, parte del calor del cuerpo se invierte en la transformación de parte de su energía calorífica interna en energía sensible exterior; este periodo corresponde en las máquinas, á la expansión del vapor en los cilindros.

3.º De C á D. Aumento de la presión con contracción del cuerpo, permaneciendo constante la temperatura, con producción de un trabajo negativo $CD v_2 v_3$. El cuerpo tiene que perder cierta cantidad de calor, lo que corresponde en las máquinas al periodo de condensación del vapor, y

4.º De D á A. Entonces se produce otro trabajo negativo $DA v_3 v_0$; pero como la temperatura aumenta, parte de la energía exterior se convierte en energía calorífica interna para que el cuerpo tome de nuevo su posición inicial A, cuyo periodo corresponde en las máquinas á la compresión del vapor que resta en el cilindro.

Resulta de lo expuesto, que todo cuerpo que evoluciona según un ciclo de Carnot, viene á ser una verdadera máquina motriz que transforma cierta cantidad de calor en el trabajo externo representado por el área $ABCD$.

Principio de Carnot

Aplicando las fórmulas halladas hasta aquí, á los cuatro periodos de la citada figura 6, tendremos:

1.º de A á B. Por tratarse de una línea isotérmica, resulta que la cantidad de calor recibida del foco calorífico vendrá dada por la expresión

$$Q_0 = A R T_0 \log nep \frac{v_1}{v_0} \quad (a)$$

2.º De B á C. Por ser una línea adiabática el cuerpo no admite calor, y entre las temperaturas límites y los volúmenes,

existirá la relación

$$\frac{T_0}{T_1} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{\alpha-1} \quad (b)$$

3.º De C á D. El calor absorbido durante este periodo por el refrigerante, será:

$$Q_1 = A R T_1 \log \text{nep} \frac{v_2}{v_3} \quad (c)$$

4.º De D á A. En esta transformación adiabática, se tendrá:

$$\frac{T_0}{T_1} = \left(\frac{v_3}{v_0} \right)^{\alpha-1} \quad (d)$$

Como los primeros miembros de las expresiones (b) y (d) son iguales, también lo serán los segundos, y resultará:

$$\left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{\alpha-1} = \left(\frac{v_3}{v_0} \right)^{\alpha-1}, \quad \text{ó bien } \frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_0},$$

ó cambiando los términos medios,

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{v_1}{v_0} \quad (\alpha)$$

Si dividimos miembro á miembro las ecuaciones (a) y (d), resultará:

$$\frac{Q_0}{Q_1} = \frac{T_0}{T_1} \times \frac{\log \text{nep} \frac{v_1}{v_0}}{\log \text{nep} \frac{v_2}{v_3}},$$

y como esta última fracción es igual á la unidad, en virtud de la expresión (α), resulta finalmente

$$\frac{Q_0}{Q_1} = \frac{T_0}{T_1} \quad (\beta)$$

lo que nos indica que *cuando un cuerpo evoluciona según un ciclo de Carnot, la relación entre las cantidades de calor proporcionadas por el hogar ó absorbidas en el condensador, es igual á la relación entre las temperaturas absolutas de dichos hogar y condensador.*

Como el calor absorbido durante la evolución se transforma en trabajo, si llamamos Q_0 el proporcionado por el hogar, y Q_1 el absorbido en la condensación, tendremos $Q_0 - Q_1 = A \mathfrak{E}$.

Por otra parte hemos visto que $\frac{Q_0}{Q_1} = \frac{T_0}{T_1}$; si cambiamos los

medios de esta proporción, tendremos $\frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q_1}{T_1}$, y si en esta

última hallamos la diferencia entre antecedentes y consecuentes, obtendremos:

$$\frac{Q_0 - Q_1}{T_0 - T_1} = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_0}{T_0}.$$

Si despejamos el primer antecedente de esta última proporción, resultará:

$$Q_0 - Q_1 = Q_1 \times \frac{T_0 - T_1}{T_1} = Q_0 \times \frac{T_0 - T_1}{T_0},$$

valores que sustituidos en la expresión del trabajo, dan para éste,

$$\mathfrak{E} = \frac{Q_1}{A} \times \frac{T_0 - T_1}{T_1} = \frac{Q_0}{A} \times \frac{T_0 - T_1}{T_0},$$

lo que nos indica que *el trabajo producido es proporcional á la diferencia entre las temperaturas absolutas de la caldera y del condensador.*

Coefficiente económico

El hogar de la caldera proporcionó al gas ó vapor que evolucionaba según un ciclo de Carnot una cantidad de calor Q_0 . Vimos que solo se transformaba en trabajo un número de calorías igual á $Q_0 - Q_1$, ó sea la diferencia entre las suministradas por el

hogar y las devueltas al condensador. La relación $\frac{Q_0 - Q_1}{Q_0}$ entre

el calor utilizado y el que suministró el hogar, será el coeficiente económico de la evolución. Si hallamos la diferencia entre antecedentes y consecuentes de la expresión (β), tendremos

$$\frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} = \frac{T_0 - T_1}{T_0},$$

que nos dice *que en todo ciclo de Carnot el coeficiente económico es igual á la relación entre la diferencia de temperaturas y la temperatura absoluta más elevada.*

De todo lo expuesto se deduce que el tanto por ciento de calor utilizado, será tanto mayor, cuanto más grande sea la diferencia de las temperaturas á que tiene lugar la evolución. Además, como en las fórmulas deducidas para el ciclo de Carnot, no intervienen las capacidades caloríficas, resulta que todos los cuerpos son equivalentes bajo el punto de vista de su rendimiento en trabajo. También se ve, que el trabajo producido, es independiente de todas las circunstancias que concurren en la evolución, excepto las temperaturas absolutas del hogar y condensador.

Coefficiente económico máximo

Entre los ciclos que funcionan entre temperaturas extremas determinadas, el ciclo de Carnot es el que da el coeficiente económico máximo.

En efecto; sea a, b, c, d, un ciclo de evolución cualquiera entre las temperaturas T_0 y T_1 . Si trazamos dos líneas isotérmicas A B y C D correspondientes á esas temperaturas, tangentes al ciclo dado, y dos líneas adiabáticas A C y B C, también tangentes al mismo, el ciclo que se forma A B D C será un ciclo de Carnot. Descomponiendo éste y el anterior en ciclos elementales por medio de las líneas adiabáticas $m n$, $m' n'$, $m'' n''$, etc., resultarán, en el primero, los 1—2—5—4, 2—3—6—5 y 3—b—6, y en el de Carnot los correspondientes 1'—2'—5'—4', 2'—3'—6'—5' y 3'—B—D—6'. Comparemos, dos á dos, dichos ciclos elementales; sean el 1—2—5—4 y el 1'—2'—5'—4': en el primero, la temperatura t_0 en 1 y 2, es menor que en 1' y 2'; en cambio, en 4—5, la temperatura t_1 es mayor que en 4'—5', de manera que

$$\frac{t_0}{t_1} < \frac{T_0}{T_1} \quad \text{y en cambio} \quad \frac{T_0 - T_1}{T_0} > \frac{t_0 - t_1}{t_0}$$

y como quiera que el coeficiente económico en cada caso tiene el mismo valor que estas fracciones, queda demostrada esta proposición; de modo que *el mejor aprovechamiento de una cierta cantidad de calor, tiene lugar cuando la evolución del cuerpo sigue exactamente el ciclo de Carnot.*

Apesar de lo expuesto, conviene hacer notar la posibilidad de existencia de otros ciclos capaces de producir el mismo rendimiento, *pero no mayor*, que el del ciclo de Carnot. Para que esto suceda será necesario que cada uno de estos ciclos satisfaga las condiciones siguientes: 1.º ser reversible, 2.º que la evolución tenga lugar entre las mismas temperaturas T_0 y T_1 que el de Carnot con el que se compara y finalmente, 3.º que el paso del vapor del hogar al condensador tenga lugar de modo, que el calor proporcionado por el primero, sea suficiente para el buen funcionamiento del segundo.

Se aprecia el valor económico de un ciclo determinado, comparando su rendimiento con el de un ciclo de Carnot que comprenda los mismos límites de temperatura.

En una máquina térmica, nunca se obtiene prácticamente el rendimiento teórico que resulta del correspondiente ciclo de Carnot;

las resistencias pasivas absorben siempre parte del trabajo. La relación entre el trabajo utilizado y el trabajo teórico, constituye el *rendimiento práctico* del motor, y éste será tanto más grande, cuanto mayor sea la perfección y ajuste de la máquina.

Estado crítico de un gas ó vapor

Cuando se disminuye de un modo progresivo el volumen de un fluido, sometiéndolo á presión creciente bajo una temperatura constante t , existe un valor de aquella presión, con el que se produce la condensación del fluido, el cual experimenta una brusca disminución de volumen, hasta pasar por completo al estado líquido; á partir de entonces, para grandes variaciones de presión la reducción del volumen es muy pequeña, á causa de la poca compresibilidad de los líquidos. Antes de llegar á este estado, pero muy próximo á él, resulta el fluido parte en estado líquido y parte en el de gas, de manera que, aunque hay reducción en el volumen total por la liquefacción parcial, la presión interna permanece constante, aunque la exterior vaya aumentando.

Representemos estos fenómenos gráficamente. Para ello consideremos una temperatura t muy próxima á la liquefacción total del fluido, pero inferior; la evolución del vapor podrá representarse por la línea isotérmica $M A B N$, figura 8, en la que se nota una parte $A B$ recta que corresponde á los límites de volumen entre los que tiene lugar la condensación parcial del fluido á la referida temperatura t . Si consideramos otra temperatura $t' > t$, pero también inferior á la de liquefacción total, la evolución que resulte podrá representarse por la línea isotérmica $M' A' B' N'$, que tiene una parte recta $A' B'$ de menor longitud que la anterior $A B$, porque teniendo lugar la evolución á temperatura más elevada, y por lo tanto más próxima á la que corresponde á la condensación total, los límites de volumen en que por la liquefacción parcial la presión es constante, tiene que ser menor. Si continuamos del mismo modo haciendo evolucionar el fluido según líneas isotérmicas de temperaturas crecientes, pero muy próximas á la de liquefacción total, la parte recta $A B$ de las mismas, irá disminuyendo y se comprende llegue el caso en que los puntos A y B coincidan

en uno solo C que corresponde á un volumen determinado (*volumen crítico*), una presión (*presión crítica*) y una temperatura T (*temperatura crítica*), elementos que caracterizan el *estado crítico* del fluido; pues para otra temperatura mayor T' ya no puede liquidarse por elevada que sea la presión, y entonces la línea isotérmica correspondiente DD' tiende á confundirse, para valores crecientes de la temperatura, con la línea que representaría la ecuación $p v = R T = \text{constante}$, que es la de los gases perfectos.

El lugar geométrico de los puntos tales como los A, B, A', B', etc., es una línea que ha recibido el nombre de *curva crítica* ó curva límite de *liquidación aparente*. Cada vez que el punto M que figura el estado del fluido cae por dentro de esta línea, el fluido se halla parcialmente en estado líquido, y parcialmente también en el de vapor saturado.

Si consideramos la unidad de masa del fluido, la parte rectilínea AB representa la diferencia de los volúmenes específicos $v_0 - u_0$ del vapor saturado y del líquido á la temperatura t ; como en el punto C, $v_0 = u_0$, la densidad del líquido y de su vapor saturado es la misma y se llama *densidad crítica*. Esta densidad debe referirse al agua á 4 grados centígrados.

La experiencia demuestra que para el oxígeno, la temperatura crítica es de -118° ; la presión crítica, 50 atmósferas, y la densidad crítica, 0,405.

Las consideraciones expuestas permiten establecer una diferencia teórica entre un gas y un vapor; un fluido ó cuerpo gaseoso puede considerarse como gas para aquellas temperaturas superiores á su temperatura crítica, y como vapor para las inferiores. Un vapor solo puede liquidarse por presión, y un gas no puede pasar al estado líquido sin una baja de temperatura. Así resulta que el anhídrido carbónico es un gas para temperaturas superiores á $30,92^\circ$ y en cambio es vapor por debajo de esta temperatura.

Calor específico de los gases y vapores

CUERPO	A presión constante	A volumen constante
Acido carbónico	0,216	0,170
Aire	0,237	0,168
Amoniaco (gas)	0,508	0,360
Bicarburo de hidrógeno	0,404	0,287
Hidrógeno.	3,409	2,412
Nitrógeno.	0,244	0,173
Oxido de carbono	0,247	0,175
Oxígeno	0,217	0,154
Proto carburo de hidrógeno	0,593	0,421
Vapor de agua	0,480	0,340

Temperatura de vaporización

(A LA PRESIÓN ATMOSFÉRICA)

Aceite 320	Azufre 440
Acido clorhídrico . . . 110	Bencina. 45 ÷ 80
» nítrico 86	Eter sulfúrico . . . 36
» sulfúrico 310	Mercurio 350
» sulfuroso — 10	Parafina 370
Alcohol 78	Sulfuro de carbono . 40
Amoniaco líquido . . . — 38	Solución saturada desal 108

Densidad de algunos cuerpos en estado líquido

Aceite de linaza (á 15°) . 0,935	Anilina (á 0°) 1,036
» de oliva (á 15°) . 0,918	Bencina (á 15,5°) 0,899
Acetona (á 22°) 0,821	Cloroformo (á 18°) 1,480
Acido acético (á 15°) . . 1,055	Creosota (á 20°) 1,037
» clorhídrico concen-	Eter ordinario (á 0°) . . . 0,7365
trado (á 15°) 1,200	» » (á 12°) 0,7237
» nítrico id. (á 15°) . 1,520	» » (á 20°) 0,716
» sulfúrico id. (á 15°) 1,842	Glicerina (á 15°) 1,270
Agua destilada (á 4°) . . 1,000	Mercurio (á 0°) 13,596
Agua de mar (á 15°) . . . 1,029	Nitroglicerina 1,6
Aguarrás (á 15°) 0,864	Nitrobencina. 1,2
Alcohol absoluto (á 15°) 0,794	Petróleo (á 19°) 0,758
Aldehido (á 18°) 0,790	Sulfuro de carbono (15°) 1,293
Alquitrán 1,160 á 1,195	Tolueno (á 5°) 0,882
Anhídrido hiponítrico . . 1,42	Trementina (á 15°) 0,864

**Pesos específicos de algunos gases y vapores á 0° C
y á la presión atmosférica normal**

Aire atmosférico	1,000
Anhídrido carbónico	1,529
Amoniaco	0,596
Azoe	0,972
Cloro	2,570
Gas del alumbrado	de 0,480 á 0,570
Hidrógeno	0,0692
Hidrógeno bicarburado	0,978
» protocarburado.	0,559
Oxido de carbono	0,967
Oxigeno.	1,106

Densidad del aire con relación al agua $\frac{1}{773} = 0,001293$

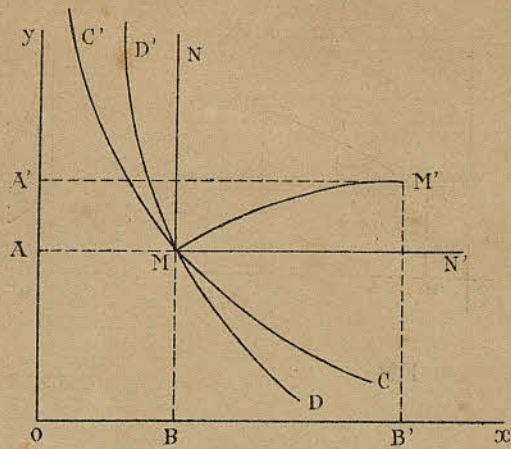
Valores de las potencias $\frac{\alpha - 1}{\alpha} = 0,29$, de los números consecutivos

De centésima en centésima, para los números comprendidos entre 0 y 1											
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Dif
0,0	0,000	0,262	0,321	0,361	0,392	0,418	0,441	0,462	0,480	0,497	15
0,1	512	526	540	553	565	576	587	597	607	617	9
0,2	626	636	645	653	660	668	676	683	691	698	6
0,3	704	711	718	724	731	737	743	749	755	760	6
0,4	766	772	777	782	788	793	798	803	808	813	4
0,5	817	822	827	831	836	840	845	850	854	858	4
0,6	862	866	870	874	878	882	886	890	894	898	4
0,7	902	906	909	913	917	920	924	928	931	934	3
0,8	937	941	944	948	951	954	958	961	964	967	3
0,9	970	973	976	979	982	985	988	991	994	997	3
De décima en décima, para los números comprendidos entre 0 y 10											
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Dif
0	0,000	0,512	0,626	0,704	0,766	0,817	0,862	0,902	0,937	0,970	30
1	1,000	1,028	1,054	1,079	1,103	1,125	1,146	1,166	1,186	1,205	18
2	1,223	1,240	1,257	1,274	1,290	1,305	1,321	1,335	1,349	1,363	13
3	1,376	1,390	1,403	1,415	1,427	1,439	1,451	1,463	1,475	1,486	11
4	1,497	1,507	1,518	1,528	1,538	1,548	1,558	1,568	1,577	1,587	9
5	1,596	1,606	1,615	1,624	1,633	1,642	1,651	1,659	1,668	1,676	8
6	1,684	1,692	1,700	1,708	1,716	1,723	1,731	1,738	1,746	1,754	7
7	1,761	1,769	1,776	1,783	1,790	1,797	1,804	1,811	1,817	1,824	6
8	1,830	1,837	1,844	1,850	1,857	1,863	1,870	1,876	1,882	1,888	6
9	1,894	1,900	1,906	1,912	1,918	1,924	1,930	1,936	1,942	1,947	6
De unidad en unidad, para los números comprendidos entre 0 y 100											
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Dif
0	0,000	1,000	1,223	1,376	1,497	1,596	1,684	1,761	1,830	1,894	59
10	1,953	2,008	2,060	2,108	2,154	2,197	2,240	2,280	2,318	2,354	36
20	2,390	2,424	2,457	2,489	2,520	2,550	2,580	2,608	2,635	2,662	26
30	2,688	2,714	2,739	2,764	2,788	2,812	2,835	2,857	2,880	2,902	21
40	2,923	2,945	2,965	2,985	3,005	3,025	3,045	3,064	3,083	3,101	18
50	3,119	3,137	3,155	3,172	3,190	3,207	3,224	3,241	3,258	3,274	15
60	3,289	3,305	3,321	3,336	3,352	3,367	3,382	3,397	3,412	3,426	14
70	3,440	3,455	3,469	3,483	3,497	3,510	3,524	3,537	3,550	3,563	13
80	3,576	3,589	3,602	3,615	3,628	3,640	3,653	3,665	3,677	3,689	12
90	3,701	3,713	3,725	3,737	3,749	3,761	3,773	3,784	3,795	3,805	11

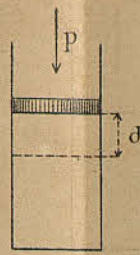
NOTA.—Convendrá tener presente en todos los cálculos, que la presión de 1 atmósfera sobre 1 m² de superficie horizontal es de 10334 kilogramos, que equivale á una altura barométrica de mercurio de 0,760 metros, ú otra de agua de 10,334 metros.

También debe tenerse en cuenta que el peso 1 m³ de aire, á 0° C y á la presión atmosférica normal, pesado en el vacío, es de 1,293 kilogramos.

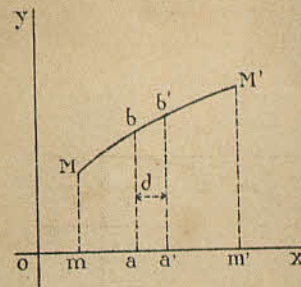




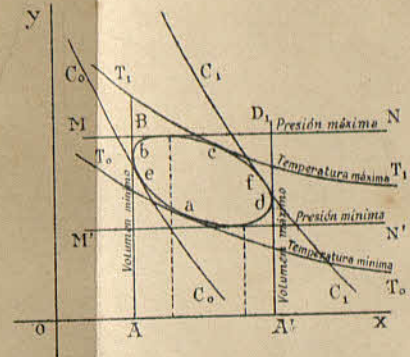
FIGURA, 1.



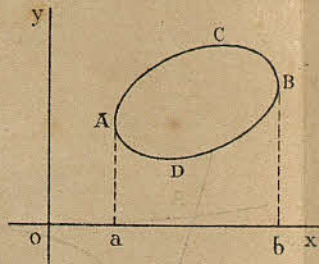
FIGURA, 2.



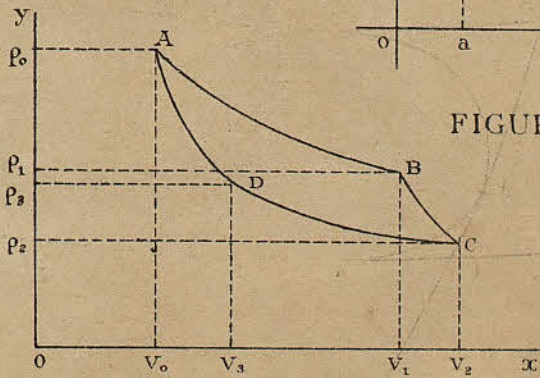
FIGURA, 3.



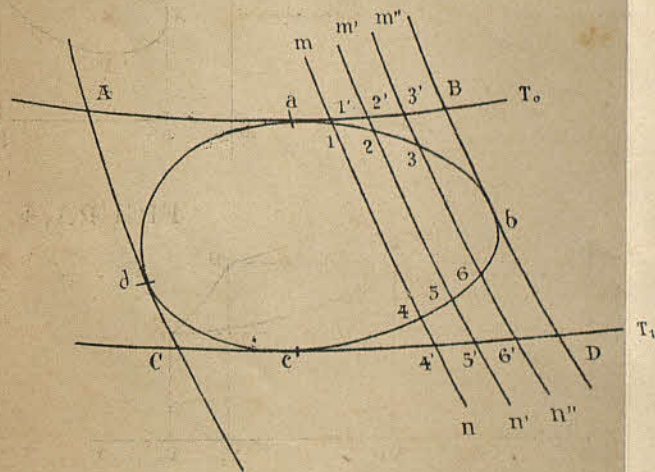
FIGURA, 5.



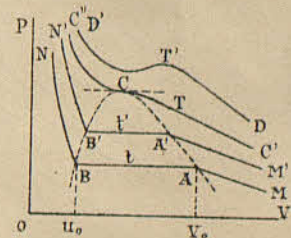
FIGURA, 4.



FIGURA, 6.



FIGURA, 7.



FIGURA, 8.