

# Aplicación de la Termodinámica a los gases

(Continuación)

## LOS DOS PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE TERMODINÁMICA

### 1) *Relación fundamental de un cuerpo.*

**L**A densidad de un cuerpo depende de su temperatura  $T$  y de su presión  $p$ ; por consiguiente si designamos por  $v$  su volumen específico, existe una relación

$$\varphi(p, v, T) = 0$$

Se le designa generalmente con el nombre de *relación fundamental del cuerpo o ecuación de estado*.

### 2) *Calor específico a presión constante.*

Supongamos que se eleva la temperatura de un cuerpo de  $dT$ , manteniendo constante la presión y sea  $dv$  el aumento de su volumen específico.

Para producir esta elevación de temperatura es preciso suministrar al cuerpo una cantidad de calor  $CdT$ ; es este coeficiente  $C$  lo que se llama *calor específico a presión constante*.

Esta cantidad de calor puede expresarse en otra forma. En efecto siendo  $T$  una función de  $p$  y  $v$  se deduce:

$$dT = \left( \frac{dT}{dp} \right)_v dp + \left( \frac{dT}{dv} \right)_p dv$$

pero puesto que por hipótesis la presión queda constante, esta igualdad se reduce a.

$$dT = \left( \frac{dT}{dv} \right)_p dv$$

Por consiguiente tenemos:

$$C dT = C \left( \frac{dT}{dv} \right)_p dv$$

3) *Calor específico a volumen constante.*

Supongamos ahora que para una elevación de temperatura  $dT$  la presión varíe de  $dp$ , dejando el volumen constante. Para efectuar esta transformación, el cuerpo absorbe a los cuerpos vecinos una cantidad de calor  $cdT$ . Este coeficiente  $c$  es el *calor específico a volumen constante*. Como anteriormente, esta cantidad de calor puede escribirse en otra forma,

$$cdT = c \left( \frac{dT}{dp} \right)_v dp$$

4) *Calor suministrado a un cuerpo durante una transformación elemental.*

Si para una elevación de temperatura de  $dT$ , el volumen específico varía de  $dv$  al mismo tiempo que la presión varía de  $dp$ , la cantidad de calor suministrada al cuerpo por los cuerpos vecinos es la suma de las cantidades encontradas en los dos casos anteriores.

$$1) \quad dQ = C \left( \frac{dT}{dv} \right)_p dv + c \left( \frac{dT}{dp} \right)_v dp$$

Debemos observar que  $C$  y  $c$  deben ser consideradas en general como funciones de dos de las variables  $p$ ,  $v$ ,  $T$ . La cantidad de calor  $dQ$  no es entonces una diferencial exacta o en otras palabras no es una función determinada de esas variables.

Hagamos ahora una aplicación de la fórmula anterior. Supongamos un cuerpo que experimenta una transformación sin recibir ni ceder calor (transformación adiabática); luego;

$$dQ = 0$$

$$C \left( \frac{dT}{dv} \right)_p dv + c \left( \frac{dT}{dp} \right)_v dp = 0$$

de donde

$$\left( \frac{dp}{dv} \right)_Q = - \frac{C \left( \frac{dT}{dv} \right)_p}{c \left( \frac{dT}{dp} \right)_v}$$

pero siendo T una función de p y v:

$$dT = \left( \frac{dT}{dp} \right)_v dp + \left( \frac{dT}{dv} \right)_p dv$$

de donde con T constante se deduce

$$\left( \frac{dT}{dp} \right)_v dp + \left( \frac{dT}{dv} \right)_p dv = 0$$

de donde:

$$\left( \frac{dp}{dv} \right)_T = - \frac{\left( \frac{dT}{dv} \right)_p}{\left( \frac{dT}{dp} \right)_v}$$

y reemplazando se deduce finalmente

$$\left( \frac{dp}{dv} \right)_Q = \frac{C}{c} \left( \frac{dp}{dv} \right)_I$$

es la fórmula de Reech.

Apliquemos esta fórmula al gas perfecto

$$pv = RT$$

Con T constante deducimos

$$p dv + v dp = 0$$

$$\left( \frac{dp}{dv} \right)_T = - \frac{p}{v}$$

y reemplazando se deduce:

$$\left( \frac{dp}{dv} \right)_Q = - \frac{C}{c} \frac{p}{v}$$

En el gas perfecto se sabe que los calores específicos dependen únicamente de la temperatura, y si para efectuar la integración admitimos que sean constantes se deduce:

$$pv \frac{C}{c} = \text{Cte.}$$

para toda transformación adiabática.

5) *Primer principio de la Termodinámica o principio de Mayer*

Sea  $dQ$  la cantidad de calor suministrado a un cuerpo durante una transformación infinitamente pequeña,  $AdT$  el trabajo exterior realizado dividido por el equivalente mecánico y tenemos:

$$2) \quad dQ = dV + AdZ$$

$V$  se llama la energía interna y es una función determinada de  $p$  y  $v$ ; por consiguiente, si consideramos dos estados del cuerpo  $A (p_0, v_0)$  y  $B (p, v)$  resulta que el aumento de energía interna  $V_1 - V_0$  del cuerpo queda el mismo, cualesquiera que sean las transformaciones experimentadas por el cuerpo para llevarlo de  $A$  a  $B$ . Es el principio de Mayer, designado generalmente con el nombre de primer principio de Termodinámica o principio de equivalencia.

La letra  $Q$ , al contrario, no designa ninguna función determinada de  $p$  y  $v$ ;  $dQ$  es para cada cambio infinitamente pequeño del cuerpo perfectamente definido y no tiene nada de arbitrario, pero la suma de los valores de  $dQ$  depende de los valores sucesivos del volumen y de la presión; la suma de los valores de  $dV$  depende del estado inicial y final solamente.

La relación

$$dQ = dV + AdT$$

supone que la velocidad del cuerpo vuelve a tomar su valor inicial al final de la transformación, o bien que su velocidad es despreciable; de lo contrario, debería agregarse un nuevo término al segundo miembro y que sería  $AdW$ , siendo  $W$  la energía cinética y  $A = \frac{1}{E}$ . La cantidad designada por  $E$  es el equivalente mecánico del calor.

Se deduce entonces de lo anterior: *Si un sistema de cuerpos después de haber descrito un ciclo de transformaciones vuelve a su estado inicial, el calor recibido por el sistema es igual al trabajo exterior realizado.*

Una de las verificaciones del principio de equivalencia lo constituye la máquina a vapor. En efecto, sea  $Q$  el calor cedido por la caldera al agua que se transforma,  $T$  el trabajo producido por esta agua al actuar sobre el émbolo,  $q$  el calor cedido por el condensador y  $r$  la que es perdida por radiación. Si entonces suponemos que el agua vuelve a su estado inicial, deberíamos tener:

$$E = \frac{Z}{Q - q - r}$$

El valor de  $T$  se deduce del indicador de Watt y del número de emboladas, el valor de  $Q$  se calcula por la fórmula de Regnault para el calor latente de vaporización.

6) *Algunas consecuencias del principio de equivalencia o principio de Mayer y su verificación por medio de los gases*

Se demuestra fácilmente que el trabajo exterior realizado por un fluido que se expande tiene por valor  $\int p dv$ , por consiguiente, la ecuación (1) que expresa el principio de equivalencia, se escribe entonces para un fluido en la forma

$$3) \quad dQ = dV + \Lambda p dv$$

Según ecuación (1):

$$dQ = C \left( \frac{dT}{dv} \right)_p dv + c \left( \frac{dT}{dp} \right)_v dp$$

Luego de las dos últimas ecuaciones se deduce:

$$4) \quad dV = \left[ C \left( \frac{dT}{dv} \right)_p - \Lambda p \right] dv + c \left( \frac{dT}{dp} \right)_v dp$$

Según el primer principio de Termodinámica  $dV$  es una diferencial exacta, por consiguiente la derivada de  $c \left( \frac{dT}{dp} \right)_v$  respecto a  $v$  con  $p$  constante es igual a la derivada de  $C \left( \frac{dT}{dv} \right)_p - \Lambda p$  respecto a  $p$  con  $v$  constante, es decir:

$$\left[ \frac{d \left( c \left( \frac{dT}{dp} \right)_v \right)}{dv} \right]_p = \left[ \frac{d \left( C \left( \frac{dT}{dv} \right)_p - \Lambda p \right)}{dp} \right]_v$$

y desarrollando obtenemos:

$$c \frac{\partial^2 T}{\partial p \partial v} + \frac{\partial T}{\partial p} \left( \frac{dc}{dv} \right)_p = C \frac{\partial^2 T}{\partial p \partial v} + \frac{\partial T}{\partial v} \left( \frac{dC}{dp} \right)_v - \Lambda$$

o sea

$$5) \quad (C - c) \frac{\partial^2 T}{\partial p \partial v} = \Lambda + \frac{\partial T}{\partial p} \left( \frac{dc}{dv} \right)_p - \frac{\partial T}{\partial v} \left( \frac{dC}{dp} \right)_v$$

Hagamos ahora una aplicación. En un gas los calores específicos dependen aproximadamente de la temperatura\* luego

\* Las experiencias demuestran que debe considerarse los calores específicos en general función de dos de las variables  $p$ ,  $y$ ,  $T$ . Véase experiencias de Witkowski

$$\left( \frac{dc}{dv} \right)_p = 0 \quad \left( \frac{dC}{dp} \right)_v = 0$$

por consiguiente si la ecuación de dicho fluido verifica la ecuación  $p v = R T$  tendríamos con  $R$  constante

$$\frac{\delta T}{\delta p} = \frac{v}{R}$$

$$\frac{\delta^2 T}{\delta p \delta v} = \frac{1}{R}$$

y reemplazando en (5) se deduce entonces

$$6) \quad A = \frac{C-c}{R}$$

En esta forma el equivalente mecánico del calor  $A$  se deduce de los calores específicos de los gases; la constante  $R$  es conocida con gran precisión.

7) *Expresiones de los calores específicos.*

Determinaremos ahora las expresiones de los calores específicos conforme al principio de equivalencia.

Haciendo  $v$  constante en la ecuación (4) se obtiene.

$$\left( \frac{dV}{dp} \right)_v = c \left( \frac{dT}{dp} \right)_v$$

de donde

$$7) \quad c = \left( \frac{dV}{dT} \right)_v$$

Consideremos la identidad:

$$d A p v = A p dv + A v dp$$

Sumando miembro a miembro con (4) obtenemos

$$d (V + A p v) = C \left( \frac{dT}{dv} \right)_p dv + \left[ c \left( \frac{dT}{dp} \right)_v + A v \right] dp$$

y haciendo  $p$  constante se deduce

$$(8) \quad C = \left[ \frac{d(V + A p v)}{dT} \right] p$$

Las fórmulas (7) y (8) representan, pues, las *expresiones generales de los calores específicos* a volumen y presión constante respectivamente.

Haremos una aplicación de estas fórmulas. Es muy conocida la clásica experiencia de Joule en la que demuestra que la energía interna  $V$  depende sólo de la temperatura. \*

$$V = f(T)$$

Admitiendo la exactitud de dicha experiencia la ecuación (7) nos da

$$(9) \quad c = f'(T)$$

es decir que el calor específico a volumen constante dependería sólo de la temperatura, y la ecuación (8) nos da si admitimos además  $p v = R T$ , para el calor específico a presión constante

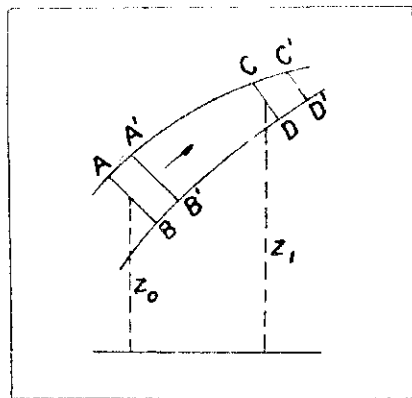
$$(10) \quad C = f(T) + AR$$

y de (9) y (10) se deduce

$$C - c = DR$$

#### MOVIMIENTO PERMANENTE DE UN FLÚIDO. EXPERIENCIAS DE W. THOMSON

Sea  $A B C D$  la posición en el instante  $t$  de una cierta masa de fluido,  $A' B' C' D'$  su posición en el instante  $t + dt$ . Aplicando el principio de conservación de la energía, ecuación (2) en que se ha incluido además el término correspondiente a la energía cinética  $W$  obtenemos



$$(11) \quad A dW + dU + A dT = dQ$$

$dW$  es la diferencia entre la energía cinética de  $A' B' C'$  y  $A B C D$ . Al tomar esa diferencia la energía cinética de  $A' B' C D$  se elimina si el régimen es permanente. Por consiguiente  $dW$  será igual a la diferencia de las energías cinéticas de  $C D C' D'$  y  $A B A' B'$  cuyas masas son iguales. Sean  $dm$  estas masas,  $v_0$  la velocidad en  $AB$  y  $v_1$  en  $CD$  luego

\* Otras experiencias más rigurosas demuestran que la ley de Joule no es rigurosamente exacta. Según dicha ley el calor a volumen constante debería depender sólo de  $T$ , lo que está en contradicción con medidas experimentales más precisas.

$$dW = \frac{dm}{2} (v_1^2 - v_0^2)$$

Si designamos por  $V_0$  y  $V_1$  las energías internas de la unidad de masa en  $AB A' B'$  y  $CD C' D$  respectivamente, podemos escribir

$$dV = (V_1 - V_0) dm$$

puesto que la energía interna de la parte común  $A' B' CD$  se elimina al tomar la diferencia.

Sabemos que  $dT$  representa en la fórmula el trabajo exterior realizado, que en este caso es negativo puesto que en nuestro caso tenemos fuerzas exteriores que producen trabajo y son la pesantez y las presiones.

Si representamos por  $z_0$  y  $z$  las distancias de los centros de gravedad de  $AB$  y  $CD$  sobre un plano horizontal, el trabajo correspondiente a las presiones es

$$g (z_1 - z_0) dm$$

Sean  $\omega_0$  y  $\omega_1$  las áreas  $AB$  y  $CD$  respectivamente  $p_0$  y  $p_1$  las presiones correspondientes; el trabajo de las presiones se escribe entonces

$$p_0 \omega_0 v_0 dt - p_1 \omega_1 v_1 dt$$

Además

$$dm = \rho_0 \omega_0 v_0 dt = \rho_1 \omega_1 v_1 dt$$

siendo  $\rho_0$  y  $\rho$  las densidades en  $AB$  y  $CD$ ; luego

$$p_0 \omega_0 v_0 dt - p_1 \omega_1 v_1 dt = \left( \frac{p_0}{\rho_0} - \frac{p}{\rho} \right) dm$$

Por consiguiente

$$-dT = g (z_1 - z_0) dm + \left( \frac{p_0}{\rho_0} - \frac{p}{\rho} \right) dm$$

y reemplazando en (11);

$$12) \quad \frac{v_1^2 - v_0^2}{2} + E (V_1 - V_0) = E \frac{dQ}{dm} + \frac{p_0}{\rho_0} - \frac{p}{\rho} + g (z_1 - z_0)$$

Para los gases se puede despreciar el término  $g (z_1 - z_0)$ .

En la célebre experiencia de Thomson el gas pasa por un tubo de madera de boj, que contiene en cierto lugar un tapón de algodón en rama o de seda des-

hilada. Establecido el régimen permanente, las medidas proporcionan una variación de temperatura muy pequeña. Como el tubo está completamente aislado contra todo efecto térmico exterior  $dQ = 0$ ; además a causa del frotamiento considerable que experimenta el gas se puede despreciar los cuadrados de las velocidades del gas. Designemos por  $V = \frac{1}{\rho}$  el volumen específico. Luego la ecuación 12 nos da

$$(13) \quad V + A p V = Cte$$

Designemos por  $\beta$  la razón entre el aumento de temperatura y de presión.

$$(14) \quad \left( \frac{dT}{dp} \right) = \beta$$

es lo que llama efecto Thomson. Las experiencias en diversos gases han demostrado que  $\beta$  depende muy aproximadamente de la temperatura solamente, que la presión tiene poca influencia en la función  $\beta$ .

Thomson interpretaba sus experiencias en los gases por la fórmula

$$(15) \quad \left( \frac{dT}{dp} \right) = \frac{K}{T^2}$$

en la cual  $K$  era una constante característica de cada gas.

*Aplicación del primer principio de Termodinámica a las experiencias de Thomson.*  
Considerando  $p$  y  $T$  como variables independientes podemos poner

$$(15) \quad * \quad d(V + A p v) = \left[ \frac{d(V + A p v)}{dp} \right]_T dp + \left[ \frac{d(V + A p v)}{dT} \right]_p dT$$

Consideramos ahora una transformación con  $V + A p v = Cte$  y apliquemos la ecuación anterior; obtendremos entonces

$$(16) \quad \left( \frac{dT}{dp} \right)_{V + A p v} = \frac{\left[ \frac{d(V + A p v)}{dp} \right]_T}{\left[ \frac{d(V + A p v)}{dT} \right]_p}$$

Pero según hemos visto anteriormente  $\left( \frac{dT}{dp} \right)_{U + A p v}$  es el efecto Thomson  $\beta$ ; además según ecuación (8)

---

\* Esta ecuación significa que  $d(V + A p v)$  es diferencial exacta, lo que sabemos ya por el primer principio de Termodinámica.

$$\left[ \frac{d(U + A p v)}{dT} \right]_p = C$$

es el calor específico a presión constante. Luego reemplazando en (16) se deduce

$$(17) \quad \left[ \frac{d(V + A p v)}{dp} \right]_T = -C\beta$$

y reemplazando en (15) obtenemos

$$d(V + A p v) = -C\beta dp + C dT$$

Pero  $d(V + A p v)$  siendo una diferencial exacta, podemos escribir

$$(18) \quad \left( \frac{dC}{dp} \right)_T = - \left( \frac{dC\beta}{dT} \right)_p$$

Analicemos ahora la experiencia de Thomson. Consideremos la relación:

$$\left( \frac{dT}{dp} \right)_{V + A p v} = \beta$$

Si  $\beta$  no dependiera de la temperatura la integración de la ecuación nos da

$$(19) \quad \int \frac{dT}{\beta} = p + f(V + A p v)$$

siendo  $f(V + A p v)$  una función arbitraria de  $V + A p v$

Derivando esta ecuación con  $p$  constante obtenemos

$$\frac{1}{\beta} = f'(V + A p v) \cdot \left[ \frac{d(V + A p v)}{dT} \right]_p$$

y aplicando ecuación (8):

$$(20) \quad \frac{1}{C\beta} = f'(V + A p v)$$

De (19) y (20) se deduce entonces

$$(21)^* \quad C\beta = F \left( \int \frac{dT}{\beta} - p \right)$$

---

\* En todos los tratados de Termodinámica analizando las experiencias de Thomson establecen las ecuaciones (18) y (21) apoyándose en los dos principios; sin embargo basta el primer principio para establecerlas.

Es esta entonces la solución de la ecuación diferencial (18) en la hipótesis de que  $\beta$  depende solo de la temperatura. Por consiguiente si  $\beta = \frac{K}{T^2}$  obtenemos para el calor específico a presión constante

$$C = \frac{T^2}{K} F \left( \frac{T^3}{3K} - p + m \right)$$

Hemos visto que  $f(V + Apv)$  es una función indeterminada. Para determinarla es necesario hacer una hipótesis. Para esto consideramos la ecuación (20) y reemplacemos  $\beta$  por  $\frac{K}{T^2}$

$$\frac{T^2}{C_K} = f'(V + Apv)$$

En un gas se puede admitir aproximadamente que  $V$  depende de  $T$  solamente, además  $c$  varía muy poco y entonces según (7) la energía interna sería proporcional a  $T$ ; igualmente  $Apv$  aproximadamente proporcional a  $T$ . Por consiguiente se deduce que podría escribirse la ecuación anterior en la forma

$$\frac{T^2}{C_k} = f'(V + Apv) = a(V + Apv)^3$$

puesto que  $C$  varía muy poco. Luego

$$f(V + Apv) = \frac{a}{3} (V + Apv)^3$$

y reemplazando en (19)

$$V + Apv = \sqrt[3]{\frac{T^3}{ka} - \frac{3(p-m)}{a}}$$

y aplicando ecuación (8) obtenemos

$$(22) \quad C = \frac{1}{K^{\frac{1}{3}} a^{\frac{1}{3}}} \left[ 1 - \frac{3k(p-m)}{T^3} \right]^{\frac{2}{3}}$$

Con motivo de esta fórmula debemos hacer notar que Linde ha interpretado las experiencias de Witkowski en el aire por la fórmula

$$C = \frac{0,237}{\left[ 1 - \frac{61710p}{T^3} \right]^{\frac{2}{3}}}$$

(Continuará).