

ESCALA INDUSTRIAL  
BIBLIOTECA  
Rg.º 466 E 4  
T 3  
N.º 857

PRINCIPIOS FUNDAMENTALES

DE

# TERMODINÁMICA

POR

D. LUIS ABAURREA

DOCTOR EN CIENCIAS FISICO-MATEMATICAS



SEVILLA

IMP. DE GIRONÉS & ORDUÑA, LAGAR 3 Y 5.

1892

MI

888183

6.7  
BA







PRINCIPIOS FUNDAMENTALES  
DE  
TERMODINÁMICA

Al Sr. D. Prins Pitaluga, dignissimo D.<sup>no</sup> de  
la Real Academia de A. e L. de Sevilla

Se apno comp.<sup>o</sup> y amigo,

El Autor

PRINCIPIOS FUNDAMENTALES

A  
536.7

ABA

DE

# TERMODINÁMICA

POR

D. LUIS ABAURREA

DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

UBS-288183



SEVILLA

IMP. DE GIRONÉS Y ORDUÑA, LAGAR 3 Y 5.

1892





---

## PRÓLOGO

---

La historia de la parte fundamental de la Termodinámica puede compendiarse en pocas palabras. En 1824 Sadi-Carnot publicó un folleto titulado *Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego y sobre las máquinas propias para desarrollar esta potencia*; donde, aunque con errores físicos de importancia, enunció el teorema de Termodinámica, que lleva su nombre, y que sirve de base al segundo principio fundamental.

Algunos años después, en 1842, J. R. Mayer, médico de Heilbronn, en una memoria, *Observaciones sobre las fuerzas de la Naturaleza inanimada*, dió á conocer, y hasta midió, la equivalencia entre el calor y el trabajo mecánico, estableciendo así el fundamento principal ó primer principio de la Termodinámica.

Hacia falta aun, para la construcción analítica de esta ciencia, la generalización del teorema de Carnot, y á este fin encaminó R. Clausius una serie de memorias,

que comenzaron á aparecer en el año 1850. Desde esta fecha puede decirse que la Termodinámica quedó constituida de un modo definitivo.

Al ser enunciado por vez primera el principio de Mayer, comenzaron á trabajar de consuno el análisis matemático y la experimentación, consiguiendo excelentes resultados; y desde entonces, y completos ya los conocimientos que á algunas partes de esta ciencia se referían, empezaron á ver la luz pública obras didácticas, en que la Termodinámica forma un cuerpo de doctrina.

Pronto, sin embargo, se pudo distinguir diversidad de opinión en cuanto á la base y punto de partida de esta ciencia. Unos consideran como fundamento esencial de ella la experiencia, y otros parten de la moderna hipótesis, que considera al calor como movimiento vibratorio rapidísimo de las moléculas. Para los primeros, la equivalencia del calor y del trabajo queda demostrada por la experimentación; para los segundos, es consecuencia mecánica de aquella hipótesis.

Nosotros nos hemos atenido al primer método, considerando, como dice Saint-Robert, que «las hipótesis que pueden hacerse sobre la naturaleza del calor, no son necesarias para establecer la teoría. El examen atento de los hechos que la observación y la experiencia nos proporcionan, ayudado del análisis matemático como poderoso instrumento, basta para establecer las leyes que siguen sus efectos, sin invocar ninguna hipótesis sobre su naturaleza íntima.»

Hemos dividido nuestro trabajo en tres partes principales, seguidas de un ligero resumen. En la primera

de estas partes, como estudio preliminar, se exponen conceptos, definiciones y desarrollos propios de la Mecánica y de la Física. Trátase en las dos siguientes de los dos principios fundamentales de la Termodinámica: el principio de Mayer y el de Clausius, hasta llegar á las dos ecuaciones que son su traducción analítica. Y en la última se hace un resumen para plantear ya el problema general de esta teoría. El que por primera vez se dedique al estudio de la Termodinámica encontrará en nuestra obrita una introducción ó estudio preparatorio á cualquiera de los excelentes tratados escritos sobre esta materia por Clausius, Briot, Verdet, Jamin, Saint-Robert, Bertrand, Macaluso y Echegaray (1). Si con nuestro trabajo conseguimos resolver alguna dificultad que pueda presentarse al que de primera intención acometa el estudio fisico-matemático del calor, nos consideraremos recompensados.

Marzo, 1892.

---

(1) Á más de la notable obra del Sr. Echegaray, tenemos en España una memoria premiada del Sr. Rojas, y unas nociones del malogrado D. G. Vicuña, trabajos ambos muy dignos de estudio.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

---

PRINCIPIOS FUNDAMENTALES  
DE  
**TERMODINÁMICA**

---

I  
**PRELIMINARES**

1. OBJETO Y DEFINICIÓN DE LA TERMODINÁMICA.—La acción del calor obrando sobre un cuerpo puede ser causa de un efecto mecánico: de que el cuerpo, venciendo resistencias de índole distinta, efectúe un trabajo mecánico. Ya en Física experimental se trata de estos efectos mecánicos del calor, considerándolos como de los más útiles y patentes. Conviene, sin embargo, recordar algunos ejemplos.

La máquina de vapor. El calor engendrado por la combustión es empleado en esta máquina en producir el vapor, y la expansión de éste da origen á la fuerza que la industria luégo aprovecha.

La dilatación de un sólido. Un cuerpo sólido se dilata por la acción del calor, y al cambiar de volumen tiene que vencer la resistencia que á ello opone, por lo menos, el peso de la atmósfera.

La fusión de un cuerpo. Sabemos que ésta puede conseguirse por la adición de calor al cuerpo, es decir, que me-

dian­te el calor, pueden ser vencidas las fuerzas moleculares que se oponen al cambio de estado físico.

Á la inversa de lo dicho, las acciones mecánicas son manantiales ú orígenes de calor. El frotamiento de un cuerpo contra otro produce en ambos una considerable elevación de temperatura. La percusión y compresión, según enseña también la experiencia, son fuentes de calor, y pudieran citarse otra porción de ejemplos que corroborarían lo mismo.

Hay, pues, entre el calor y la fuerza, considerada en su acepción más general, ciertas relaciones. La investigación de éstas constituye el objeto de la Termodinámica. De modo, que esta ciencia puede definirse así: *la Termodinámica trata de los efectos mecánicos del calor, y del calor producido por los agentes mecánicos, estudiando las relaciones que entre éstos y aquél puedan existir, y resolviendo los problemas que respecto á las mismas puedan proponerse.*

La Termodinámica, como rama que es de la Física, aprovecha para su objeto los conceptos y datos que respecto del calor ésta le proporciona. En estos Preliminares vamos á tratar de ellos, con el objeto exclusivo de precisar el valor y significado de algunos.

Hemos, pues, de fijarnos principalmente en el calor, que es causa ó efecto de las acciones mecánicas, y además en estas acciones mecánicas y en el cuerpo que sirve como de medio entre aquél y éstas. Y expondremos, también, otros conceptos que son auxiliares, por ahora necesarios, de la Termodinámica.

2. VARIABLES FUNDAMENTALES Ó CARACTERÍSTICAS. — Estando todo cuerpo formado por partes, materiales también, ligadas entre sí por fuerzas atractivas y repulsivas, considérense á estas fuerzas como propiedad de la materia ó como un resultado del movimiento vibratorio de las partículas, es indudable que cuando se añade ó sustrae calor, por muy poco que sea, se opera una modificación en las causas que mantienen en una posición determinada á las moléculas, modificación que se advierte porque el cuerpo varía de volumen, de presión propia ó fuerza expansiva y de temperatura, ó por lo menos de algunas de ellas. Consignemos ahora solamente este hecho: cuando el

cuerpo experimenta una variación en su estado termodinámico (1), su volumen, presión y temperatura varían. De esto podemos deducir que, para determinar el estado de un cuerpo, basta determinar los valores de aquellas cantidades, volumen, presión, temperatura, que por esta razón han recibido el nombre de *características* de un cuerpo, y también de *variables fundamentales*.

El estado de un cuerpo puede representarse así: ( $v, p, t$ ); siendo  $v$  el valor del volumen,  $p$  el de la presión y  $t$  el de la temperatura. Tómase por valor del volumen el del específico del cuerpo, ó sea el que tiene la unidad de peso á la presión normal; por valor de la presión propia ó característica del cuerpo, el de la ejercida sobre la unidad de superficie; y, por último, la temperatura se valúa, como es sabido, por grados de una escala termométrica.

Conviene advertir aquí, con el objeto de que no pueda creerse que en ciertos casos los teoremas ó principios fundamentales de que vamos á ocuparnos caen en defecto, y también para definir en qué circunstancias son aplicables, que en adelante siempre suponemos que un cuerpo en un estado determinado tiene *una* temperatura, la misma para todos sus puntos, y también *una* presión. Además, las características pueden variar solo entre ciertos límites, como fácilmente se deduce considerando la significación física que tienen.

3. CANTIDADES DE CALOR. — En el número 1 dijimos que la Termodinámica consideraba como parte principal de sus investigaciones al calor, causa ó efecto de las acciones mecánicas. Veamos ahora cómo se le aprecia: El calor puede ser considerado y expresado como una cantidad cualquiera. En efecto; la experiencia enseña que si, por ejemplo, tratamos de elevar un mismo número de grados, la temperatura supuesta igual de 1 y luego de 2 kilogramos de una misma substancia, el calor empleado en ello será diferente en cada operación; y hasta puede demostrarse que proporcional á los números 1 y

---

(1) Decimos estado termodinámico para distinguirlo de los estados comunmente llamados físicos: sólido, líquido y gaseoso.

2 en la primera y segunda respectivamente. Podemos de aquí deducir que el calor es una verdadera cantidad expresable por números, con relación á cierta unidad.

Mas del mismo hecho citado dedúcese también, que la temperatura no determina las cantidades de calor, puesto que, empleando porciones diferentes de éste, hemos obtenido un mismo efecto termométrico. Así, pues, la temperatura sólo expresa el estado ó tensión calorífica de un cuerpo, como se le ha llamado con bastante propiedad; y para apreciar el calor como cantidad hay que recurrir á otras mediciones: las calorimétricas. Adóptase en ellas como unidad de calor la caloría: cantidad de calor necesaria para elevar de 0° á 1° la temperatura de un kilogramo de agua destilada. Con esta unidad puede ya medirse cualquier cantidad de calor y quedará ésta determinada. En adelante emplearemos la letra *Q* para representar una cantidad de calor ó el número de calorías que la representa.

Al definir la caloría como elevación de temperatura en un cuerpo determinado, el agua, suponemos ya conocida la desigualdad de capacidad calorífica de los cuerpos, noción fundamental en Física, que puede expresarse por este hecho: pesos iguales de diferentes substancias necesitan cantidades de calor diferentes para elevar su temperatura el mismo número de grados.

La capacidad calorífica ó calor específico de un cuerpo suele definirse: cantidad de calor necesaria para elevar un grado la temperatura de un kilogramo del cuerpo cuya presión permanece constante. Este es el calor específico vulgar. Puede suponerse que el volumen es el que no varía y sí la presión, y entonces se tiene el calor específico á volumen constante. Para el primero se supone que la presión no varía; en el segundo no varía el volumen; no cabe hablar de un tercero, suponiendo la característica que resta constante, porque elevar la temperatura de un cuerpo cuya temperatura se supone invariable, es un absurdo.

No insistimos sobre esta materia, especialmente sobre la definición dada del calor específico, porque en párrafo aparte



hemos de tratar en general de los coeficientes específicos de los cuerpos.

4. TRABAJO DESARROLLADO EN LA DILATACIÓN Y CONTRACCIÓN DE UN CUERPO.— Entre los fenómenos en que el calor obra como fuerza, está en lugar preferente la dilatación de un cuerpo.

Cuando un cuerpo se dilata, se vencen á este efecto dos clases de resistencias. La primera, la que presenta el mismo cuerpo á cambiar de volúmen, resistencia que proviene de las llamadas fuerzas moleculares. La segunda proviene de los otros cuerpos que rodean al que se dilata y que tienen influencia sobre él: por ejemplo, la atmósfera. La primera es interna; la segunda externa. Efectuada la dilatación, se habrán efectuado, por consiguiente, dos trabajos mecánicos, uno interior y otro exterior. Del primero hablaremos al tratar del principio de Mayer, y allí será objeto de un teorema. Ahora nos ocuparemos del segundo (1).

La presión característica del cuerpo obra en este fenómeno como fuerza, siendo ella la que efectúa el trabajo. Al tratar en general de las características, dijimos que la suponíamos siempre uniforme, y ahora añadiremos la hipótesis de que sea normal á la superficie del cuerpo en todos sus puntos; así acontece en los líquidos y gases, y nosotros lo extendemos á los sólidos.

Esto supuesto sea un cuerpo cualquiera de estado (*v. p. t.*). La presión ejercida sobre un elemento *de* de su superficie será

*p. de*

fuerza que podemos suponer aplicada en el centro de gravedad del elemento, y en una dirección normal á él, puesto que esa dirección tiene la presión.

Al dilatarse el cuerpo, pasa del estado (*v. p. t.*) á otro,

---

(1) Del trabajo exterior también hay necesidad de ocuparse en el primer principio; mas suele exponerse su expresión en los Preliminares, lo que ofrece ventaja, como veremos al tratar de la representación de los estados de un cuerpo por el método de Clapeyron.

que para una transformación infinitamente pequeña será el que exprese el volumen  $v + dv$ , y la temperatura y presión correspondientes. Si trazamos por todos los puntos del contorno del elemento  $de$  normales á este elemento, tendremos una superficie reglada que, para la pequeña parte comprendida entre el elemento  $de$  y la superficie correspondiente al segundo estado del cuerpo, puede ser considerada como cilíndrica. La sección de esta superficie con la del cuerpo en su segundo estado, determina un elemento superficial en esta última, quedando comprendido entre este elemento, el  $de$  y las normales, un elemento de volumen cuyo valor será

$$d e . d r ,$$

llamando  $dr$  á la parte de normal interceptada entre ambas superficies del cuerpo.

El trabajo elemental efectuado por  $p.de$  cuando el cuerpo ha pasado del volumen  $v$  al  $v + dv$ , será

$$p . d e \times d r$$

Si ahora ya nos extendemos al trabajo realizado por la presión en todo el cuerpo al pasar éste de  $v$  á  $v + dv$ , tendremos que integrar y su valor será

$$\int p . d e . d r$$

Mas como hemos considerado á la presión uniforme, es decir, constante, esta otra fórmula

$$p \int d e . d r$$

tendrá el mismo valor. Además, sabiendo, como hemos explicado, que  $de . dr$  es el elemento de volumen,

$$\int d e . d r = d v$$

y, por consiguiente, para expresión del trabajo obtendremos

$$d W = p d v$$

y el trabajo total para un cambio finito de volumen

$$W = \int p dv$$

en la que la integral deberá ser definida entre los límites del volumen, que diferirán ya en una cantidad finita.

Esta forma nos enseña que el trabajo producido es sólo dependiente de la presión que lo efectúa y del volumen del cuerpo, pudiéndose prescindir, por tanto, de toda consideración respecto al cambio de forma.

Pero esta expresión sólo es integrable cuando  $p$  puede ser expresada en función de  $v$ ,—cosa que debemos tener presente para en adelante,—ó cuando  $p$ , como caso particular, permanezca constante; entonces

$$w = p \int_{r_0}^{r_1} dv = p (v_1 - v_0)$$

Hasta aquí hemos hablado suponiendo que el cuerpo experimenta una dilatación. Si suponemos ahora que el cuerpo disminuye de volumen, las fuerzas exteriores serán las que obren; mas en el supuesto de diferir éstas en cada instante infinitamente poco de la presión característica, la expresión del trabajo efectuado por aquéllas será la misma antes escrita. De aquí que, en el caso de una contracción, se emplee como fórmula del trabajo esta misma, considerada como negativa, pues se la refiere á la presión propia del cuerpo.

5. ECUACIÓN CARACTERÍSTICA — Dijimos que el estado de un cuerpo está determinado cuando son conocidos los valores de las variables fundamentales ó características termodinámicas. Vamos á ver ahora que estas variables no son independientes entre sí. La observación de los hechos nos atestigua que á una variación de la temperatura del cuerpo corresponde, en general, un cambio en su volumen ó en su presión, ó en ambas características á la vez; que un cambio de la presión del cuerpo va acompañado de un aumento ó disminución de su temperatura ó de su presión. De modo que, en general, las varia-

ciones de las características están enlazadas necesariamente entre sí, y de ello puede deducirse que las mismas características estarán ligadas por una relación analítica, de esta suerte:

$$f(p, v, t) = 0$$

ó cualquiera de estas otras:

$$p = \varphi(v, t); v = \psi(p, t); t = \chi(p, v)$$

Por consiguiente, pueden escogerse dos cualesquiera de ellas como independientes, y la tercera será función de estas dos.

En ciertos fenómenos especiales, los cambios de estado, fenómenos térmicos en que el cuerpo tiene partes en diferente estado físico, la ecuación característica adopta una forma particular, conforme á las leyes que los rigen. Nosotros no trataremos aquí de ella, porque tiene su lugar, á nuestro entender, en las aplicaciones de los principios de la Termodinámica.

La ecuación

$$f(p, v, t) = 0$$

representa una superficie referida á tres ejes: uno de las presiones, otro de los volúmenes y el tercero de las temperaturas. Si construimos esta superficie tendremos una representación geométrica de todos los estados posibles que el cuerpo puede afectar, puesto que cada punto de ella tiene como coordenadas un valor de la presión, otro del volumen y otro de la temperatura, y no arbitrarios, sino satisfaciendo á la ecuación dicha. Claro está, que la ecuación característica, y, por consiguiente, la superficie que la representa, tendrán forma diferente para los distintos cuerpos, como que responde á la misma naturaleza de ellos, y éstos tienen propiedades muy diversas.

Cuando el cuerpo pasa de un estado á otro, atravesando naturalmente otros intermedios, en la superficie representativa se señala esta modificación por una línea trazada sobre ella, y cada punto de esta línea indicará un estado, y toda la

línea representará las transformaciones experimentadas por el cuerpo.

Estas transformaciones pueden indicarse de otro modo, por el método de Clapeyrón, que vamos á exponer: Considérese (fig. 1) un punto  $a$  con relación á dos ejes coordenados, uno  $OP$  de las presiones y otro  $OV$  de los volúmenes; este punto  $a$  puede representar un estado del cuerpo, porque desde luego la figura dará el valor del volumen y de la presión, y estos valores, sustituidos en la ecuación característica, nos dan el de la otra variable: la temperatura. Nada queda, pues, arbitrario. Otro punto cualquiera, el  $b$ , representará otro estado, y en general, una transformación del cuerpo, serie de estados sucesivos, estará indicada por una línea. Este sistema de representación, aunque menos directo que el primero, da importantes ventajas, según iremos viendo. Una línea con arreglo á este método, no es otra cosa sino la proyección sobre el plano  $PV$  de la línea de la superficie.

6. LÍNEAS DE TRANSFORMACIÓN.—CICLOS DE CALOR.—REVERSIBILIDAD.—En el número anterior hemos visto que á los estados sucesivos de un cuerpo se les representa por una línea plana, referida á dos ejes coordenados; estas líneas, en atención á su significado, reciben el nombre de *líneas de transformación*. Pueden ser engendradas de varias maneras, ya de un modo arbitrario, ya con arreglo á una ley fija, que será su definición. Entre las últimas ocupan lugar preferente, por la necesidad que la exposición actual de la Termodinámica tiene de ellas, las isothermas y las adiabáticas.

Las líneas *isothermas*, *isotérmicas* ó *térmicas de segunda clase*, son las que representan la transformación de un cuerpo cuya temperatura no varía durante toda la evolución; en todos los estados del cuerpo representados por los puntos de la línea, la temperatura de él será la misma. Estas líneas no son, pues, sino las secciones de la superficie

$$f(p, v, t) = 0$$

causadas por planos paralelos al  $PV$ .

Como todo cuerpo, al sufrir una modificación de esta índole

le, varia, aumentando ó disminuyendo de volúmen, y por tanto, desprendiendo ó consumiendo calor, se le supone durante la transformación, en contacto con otro cuerpo, un foco de temperatura igual á la suya y que puede comunicar ó recibir calor, sin que por eso su temperatura varíe. Este concepto del foco nos servirá para hacer más facil el desarrollo del teorema de Carnot.

La otra clase de líneas de transformación más importantes la constituyen las llamadas *adiabáticas, de nula transmisión ó térmicas de primera clase*

Son éstas las que representan las variaciones de un cuerpo que no cambia calor con el exterior, ni dándole ni recibéndole. Toda modificación que requiera consumo ó desprendimiento de calor se hace en estas líneas á expensas del calor que el cuerpo posee (1).

Estas son las líneas de transformación de que hacemos mención especial, porque forman lo que más adelante hemos de conocer con el nombre de ciclo de Carnot. Vamos ahora á dar idea de los ciclos en general.

El nombre de *ciclo* corresponde á la transformación de un cuerpo que hace evolución completa, es decir, que parte de un cierto estado, y al final de todas sus variaciones se encuentra en el mismo estado inicial; teniendo, por consiguiente, las características del cuerpo los mismos valores al empezar y al concluir la operación.

---

(1) La ecuación de las líneas adiabáticas, así como la demostración de algunas propiedades de que gozan, tales como: que dos de ellas no pueden cortarse; que al pasar de una á otra hay una absorción ó desprendimiento de calor; y que, por medio de ellas puede averiguarse si una transformación infinitesimal de un cuerpo, figurada por un arco elemental cualquiera, va acompañada de una absorción ó desprendimiento de calor; no pueden exponerse en los preliminares, porque su demostración se apoya en los principios fundamentales. Lo cual nos demuestra que este examen, lejos de ser necesario para el establecimiento de estos principios, es su consecuencia y pertenece al estudio particular de las líneas de transformación.

Tenemos así un ciclo de calor (1), concepto al que la Termodinámica debe nada menos que su segundo principio.

Como la condición impuesta es únicamente la de que el cuerpo recobre su primitivo estado, un ciclo puede estar formado por líneas de transformación de cualquier clase y en cualquier número.

En la representación geométrica que hemos adoptado, un ciclo de calor será una línea cerrada, tal como la *acbd* (fig. 2).

Examinemos ahora una propiedad importantísima de que gozan ciertos ciclos, propiedad que viene á establecer una división fundamental entre ellos: la reversibilidad.

Las transformaciones experimentadas por un cuerpo que recorre un ciclo se verifican en un sentido determinado; parte el cuerpo de un volumen inicial, por ejemplo, el que corresponde al punto *a* (fig. 2); aumentando progresivamente el valor de esta característica, pasa por los estados que indica la línea *ac*, llega al punto *b*, y de éste vuelve otra vez al *a*, según la línea *bd*; tenemos así, para dirección ó sentido del ciclo, el indicado en la figura por la sucesión de las letras *acbd*. Si puede hacerse que el cuerpo, partiendo de *a*, vuelva á *a* en el sentido *adbca*, entonces el ciclo será reversible.

Fijémonos en lo que esta transformación inversa significa. El cuerpo pasa por los mismos estados que antes; pero como ahora hay contracción, si antes había dilatación, resulta que el trabajo exterior que antes era positivo, ahora, exactamente igual, será negativo, y á la inversa. Así es que, si el cuerpo ha recorrido el ciclo en un sentido, y después suponemos que lo recorre en el contrario, al final de esta doble operación todo habrá quedado en el mismo estado que al principio respecto al trabajo exterior, sin que haya habido, por consiguiente, ni pérdida ni ganancia de él. En cuanto al calor dado y recibido por el cuerpo al recorrer el ciclo en sentido directo, será recibido y dado respectivamente en el inverso; sucede, pues, que en un punto

---

(1) Algunos autores emplean para esta evolución el nombre de ciclo cerrado; mas creemos que el nombre de ciclo corresponde ya á la idea de transformación cerrada.

en que el cuerpo tomaba calor en el primer sentido, en el inverso lo cederá, y al contrario.

Las condiciones que señalan la posibilidad de reversión, prescindiendo de las que se refieren á la naturaleza del fenómeno, que en nuestro estudio no tienen grande importancia, (1) pueden reducirse á dos:

1.<sup>a</sup> Que durante toda la operación que representa el ciclo, la temperatura del cuerpo difiera infinitamente poco de la de aquellos otros con quienes tiene comunicación ó está en contacto; pues al pasar el cuerpo, por ejemplo, del punto *c* al *c'* muy próximos (figura 2), recibe calor, y por tanto, su temperatura ha de ser inferior á la exterior; y al pasar del *c'* al *c* en el recorrido inverso ha de ceder calor, y por consiguiente, su temperatura ha de ser la superior.

2.<sup>a</sup> Que del mismo modo, durante todo el recorrido, la presión característica del cuerpo difiere infinitamente poco de la presión exterior que sufre éste, porque, si en el directo el cuerpo se dilata porque predomina la presión característica, en el inverso debe contraerse, cediendo á la presión exterior, que será la predominante. Así, pues, para un punto al que corresponde cierta presión del cuerpo, debe ser ésta en un sentido inferior, y en otro, superior á la exterior, es decir, que ha de ser igual á ella en términos finitos. Esta segunda condición se supuso ya al calcular, en función de la presión y volúmen, el trabajo efectuado en la contracción de un cuerpo.

Llevando lo expuesto al método de representación geométrica adoptado, veremos la gran ventaja que éste proporciona. Sea (figura 1) la transformación experimentada por un cuerpo la que representa la línea *a' b'*; tracemos por estos dos puntos sus ordenadas y vamos á probar que el trabajo exterior tiene

(1) El choque y el frotamiento, por ejemplo, son por naturaleza irreversibles, mas la importancia de esta distinción pertenece á los estudios filosófico-naturales.

Carnot, que habló el primero de reversibilidad, la consideraba como propiedad de las máquinas térmicas perfectas, indicando con este nombre aquellas en las que todos los órganos en contacto tienen la misma temperatura.



por expresión la del área comprendida por  $a'b'$ ,  $a'a$ ,  $b'b$  y  $ab$ , ó sea, el área del cuadrilátero  $a'b'ba$ . En efecto; en cálculo infinitesimal se demuestra que el área de este cuadrilátero tiene por valor

$$\int_{v_0}^{v_1} p dv$$

valor exactamente igual al calculado en el número 4 para el trabajo exterior. De aquí se deduce que un ciclo tal como el  $abcd$  (figura 2), el trabajo producido ó agotado está representado por el área de dicho ciclo, pues para la transformación  $acb$  el trabajo es el área  $acbb'a'$  y para la  $bda$   $a'b'$ , y como ambos trabajos son de signo contrario, la parte común á ambas se destruye y queda sólo el área  $acbd$ . No debe perderse de vista que sólo es cierto esto cuando la transformación es reversible, pues sólo en este caso la presión exterior y la característica son iguales, y por tanto la expresión

$$\int_{v_0}^{v_1} p dv = \int_{v_0}^{v_1} p' dv$$

(en la que  $p'$  es la presión exterior) ó sea

expresión del área = expresión del trabajo.

7. COEFICIENTES ESPECÍFICOS.—SUS RELACIONES.— Al ocuparnos del calor como cantidad, tratamos ligeramente del calor específico de los cuerpos. Allí nos remitimos á este lugar para examinar la cuestión de un modo general.

Se ha repetido ya varias veces que un cuerpo, mediante la acción del calor, sufre variaciones, que pueden expresarse por las de sus características.

Si una de éstas varía en una cantidad determinada y otra de ellas permanece constante, la tercera tendrá un valor necesario. Todo quedará, pues, bien definido, y la cantidad de calor que produce este efecto en un cuerpo dado estará también determinada. Además, esta cantidad de calor, como acredita la experiencia, es diferente en los distintos cuerpos, siendo, por consiguiente, un *coeficiente específico*.

El número de coeficientes de cada cuerpo, dado que son tres las características y que á dos de ellas se les impone una condición (la constancia de una y la variación de la otra, en una cantidad fija), será el de permutaciones binarias con tres elementos: 6. Vamos á examinar cada uno de ellos.

a). Supongamos que permanece constante la presión, y que la temperatura del cuerpo recibe el incremento infinitesimal  $dt$

Sea  $dQ$  la cantidad de calor necesaria para ello. La relación  $\frac{dQ}{dt}$  es un coeficiente específico, el que llamaremos: *á presión constante y relativo á la temperatura*. Se le representa por  $C_t^p$  símbolo en el que el índice superior indica la característica que no varía, y el inferior la que varía en cantidad determinada. Podemos, pues, escribir

$$C_t^p = \frac{dQ}{dt}$$

De donde

$$dQ = C_t^p dt$$

Y de esta también podemos deducir que  $C_t^p$  es la cantidad de calor necesaria para aumentar un grado la temperatura del cuerpo, supuesta invariable la presión (1) y supuesto además que en el incremento finito de temperatura ocurre todo lo mismo que en el infinitesimal, ó sea, por tanto, que  $C_t^p$  es el calor específico vulgar, ó á presión constante.

Este coeficiente no será igual para todos los estados del cuerpo, como lo comprueba la experiencia, y, por consiguiente, puede expresarse como función de las dos características que se toman como independientes. Por ejemplo:

$$C_t^p = \varphi(v, t)$$

(1) No debe olvidarse que  $v$  representa el volumen específico, y que todo lo dicho se refiere á la unidad de peso del cuerpo. La notación de coeficientes específicos que hemos adoptado es debida al Sr. Echegaray.

b). De una manera análoga á la anterior podemos expresar el coeficiente  $C_t^v$  de un cuerpo, en el que el volumen permanece constante. De modo, que la cantidad de calor necesaria para el incremento, en un grado, de la temperatura, en el supuesto semejante al anterior, será

$$C_t^v = \frac{dQ}{dt}$$

y para el incremento  $dt$

$$dQ = C_t^v dt$$

$C_t^v$  es el coeficiente ó calor específico de un cuerpo á volumen constante y relativo á la temperatura. Será también, como el anterior y como los restantes, función de los valores de las características.

c). Ahora es el volumen el que aumenta en  $dv$ . Sin que varíe la temperatura, la expresión de la cantidad de calor que en ello se emplea es

$$dQ = C_v^t dv$$

y para el aumento del volumen en una unidad

$$C_v^t = \frac{dQ}{dv}$$

que es el coeficiente específico á temperatura constante y relativo al volumen.

d). El volumen varía en  $dc$  y no cambia la presión

$$dQ = C_v^p dc$$

de donde

$$C_v^p = \frac{dQ}{dc}$$

que es el coeficiente específico á presión constante y relativo al volumen.

e). La presión aumenta en  $dp$  y permanece constante la temperatura

$$dQ = C_p^t dp$$

$$C_p^t = \frac{dQ}{dp}$$

*coeficiente específico á temperatura constante y relativo á la presión*

f). Por último, no cambiando el volumen la presión varía en  $dp$

$$dQ = C_p^v dp$$

$$C_p^v = \frac{dQ}{dp}$$

*coeficiente específico á volumen constante y relativo á la presión.*

Con estos coeficientes específicos puede expresarse el calor absorbido por un cuerpo en una transformación elemental cualquiera. En efecto; esta transformación será, en general, el paso del cuerpo del estado  $(c, p, t)$  al  $(v + dv, p + dp, t + dt)$ ; mas como en virtud de la ecuación característica una cualquiera de las variables es función de las otras dos, la variación de una estará definida cuando las de las otras sea dada. Tres combinaciones podemos hacer con ellas.

1.ª Escojamos como variables independientes á  $v$  y  $p$ . El cuerpo pasa del volumen  $v$  al  $v + dv$  y de la presión  $p$  á la  $p + dp$ ; en la figura 3 del punto  $A$  al  $C$ . Por tratarse de una transformación infinitamente pequeña podemos sustituir á la línea recta  $AC$  la quebrada  $ABC$ . Esto equivale á considerar la transformación como verificada del siguiente modo: el cuerpo pasa de los valores  $v$  y  $p$  á los  $v + dv$  y  $p$  y de éstos á los  $v + dv$  y  $p + dp$ . Descompuesta de este modo la operación, podemos expresar la cantidad de calor absorbida por el cuerpo por medio de los coeficientes específicos. La primera parte será el aumento de volumen en  $dv$  permaneciendo constante la presión; será su valor

$$C_p^v dv;$$

la segunda aumento de  $p$  en  $dp$ , siendo invariable el volumen, ó sea

$$C_p^v dp$$

y por consiguiente, para la transformación completa

$$dQ = C_v^p dv + C_p^v dp$$

con diferencia de un infinitamente pequeño con relación á estos valores.

Debe observarse que esta fórmula está obtenida suponiendo que los coeficientes específicos permanecen constantes desde  $v$  y  $p$  á  $v + dv$  y  $p + dp$ , lo que no es cierto, como hemos dicho; mas el error cometido al calcular la cantidad de calor en este supuesto es infinitamente pequeño. Así, pues, la fórmula escrita será cierta en el caso de que se trate de una transformación elemental; pues para una transformación finita no puede suponerse que el calor específico permanezca constante en toda ella, ni tampoco dividir la operación mentalmente como ahora hemos hecho.

Conviene también advertir aquí que, si bien la fórmula última puede escribirse

$$dQ = \frac{dQ}{dv} dv + \frac{dQ}{dp} dp$$

sustituyendo á  $C_v^p$  y  $C_p^v$  estos otros valores, no debe creerse que esta fórmula representa la diferencial de una función  $Q$  de las variables  $p$  y  $v$ , pues, como hemos de ver al tratar del principio de Mayer, la cantidad de calor empleada en una transformación no depende únicamente de los estados inicial y final del cuerpo.

2.º Tomemos ahora como variables independientes á  $t$  y  $p$ . Por consideraciones análogas á las anteriores, deduciremos que la cantidad de calor absorbida por el cuerpo al pasar del estado inicial al final en la transformación elemental, será

$$dQ = C_p^t dt + C_v^t dp$$

y respecto de ésta haremos idénticas observaciones á las anteriores.

3.<sup>a</sup> Sean, por último,  $t$  y  $v$  las variables elegidas como independientes. Por el mismo procedimiento llegaremos á expresar

$$dQ = C_v^t dt + C_p^t dv$$

Estas expresiones diferenciales servirán, con el concurso del cálculo integral, para una transformación finita en que el cuerpo pasa del estado  $p_0, v_0, t_0$  al  $p, v, t$ . Así, vemos que, supuestos conocidos los valores de los coeficientes específicos, el fenómeno térmico queda también determinado; y, por otra parte, el conocimiento de los coeficientes específicos, dado un fenómeno térmico, nos traerá al de las variaciones de las características en él, y, por tanto, al de sus valores en cada estado porque pasa el cuerpo en el fenómeno. De aquí la grande importancia que ellos tienen en la Termodinámica, y la razón porque nos detenemos en este estudio.

Queda, por último, que examinar las relaciones que ligan unos con otros á los coeficientes específicos. Dos de ellos cualesquiera son independientes, los otros están determinados por éstos dos. En efecto, la variación elemental del cuerpo puede expresarse de tres suertes, como hemos explicado, según se escojan las variables independientes:

para la 1.<sup>a</sup>  $dQ = C_v^p dv + C_p^p dp$

para la 2.<sup>a</sup>  $dQ = C_t^p dt + C_p^t dp$

para la 3.<sup>a</sup>  $dQ = C_t^v dt + C_v^t dv$

De estas expresiones tomemos como independientes dos de los coeficientes específicos, y veremos á los otros expresados en función de ellos. Sean los dos primeros los que vamos

á considerar como conocidos; en este caso, entre las características elegiremos como independientes á  $p$  y  $v$ .

Si igualamos las dos expresiones primeras que expresan la misma cantidad de calor, tendremos:

$$C_v^p dv + C_p^v dp = C_t^p dt + C_p^t dp$$

mas como  $t$  es función de las otras dos,

$$dt = \frac{\partial t}{\partial p} dp + \frac{\partial t}{\partial v} dv$$

que, llevada á la fórmula anterior, da

$$C_v^p dv + C_p^v dp = C_p^t dp + C_t^p \frac{\partial t}{\partial p} dp + C_t^p \frac{\partial t}{\partial v} dv$$

de la que se desprenden

$$C_v^p = C_t^p \frac{\partial t}{\partial v} \quad \text{y} \quad C_p^v = C_p^t + C_t^p \frac{\partial t}{\partial p}$$

donde  $C_v^p$  y  $C_t^p$  están expresadas en función de los dos dados y de las derivadas parciales  $\frac{\partial t}{\partial p}$  y  $\frac{\partial t}{\partial v}$ , que deben obtenerse de la ecuación característica.

De análoga manera, igualadas las expresiones 1.<sup>a</sup> y 3.<sup>a</sup>, dan

$$C_v^p dv + C_p^v dp = C_t^v dt + C_v^t dv$$

y sustituyendo en lugar de  $dt$  su valor

$$C_v^p dv + C_p^v dp = C_v^t dv + C_t^v \frac{\partial t}{\partial p} dp + C_v^t \frac{\partial t}{\partial v} dv$$

de donde

$$C_v^p = C_v^t + C_t^v \frac{\partial t}{\partial v} \quad \text{y} \quad C_p^v = C_v^t \frac{\partial t}{\partial p}$$

que dan las  $C_v^t$  y  $C_t^v$ , en función de las conocidas y de las derivadas parciales  $\frac{\partial t}{\partial v}$  y  $\frac{\partial t}{\partial p}$

Por el mismo procedimiento podríamos obtener, dados los valores  $C_t^v$  y  $C_v^t$ , los de los cuatro restantes, siendo las variables independientes las  $v$  y  $t$ ; y si tomáramos como tales las  $p$  y  $t$ , los valores de los coeficientes  $C_t^p$  y  $C_p^t$  servirían para calcular el de los otros cuatro.

Como ejemplo de esto, presentaremos uno que habrá de servirnos más adelante. Tomadas como variables independientes  $v$  y  $p$ , dijimos que la transformación elemental se expresará por

$$dQ = C_v^p dv + C_p^v dp$$

si quisiéramos tenerla en función de los llamados vulgarmente calores específicos,  $C_t^v$  y  $C_t^p$ , acudiríamos á las fórmulas antes escritas, y tendríamos

$$dQ = C_t^p \frac{\partial t}{\partial v} dv + C_t^v \frac{\partial t}{\partial p} dp$$

fórmula que podría escribirse directamente en función de estos últimos, teniendo en cuenta que  $t$  es función de las dos variables  $v$  y  $p$ .



## II

### **PRIMER PRINCIPIO FUNDAMENTAL**

(PRINCIPIO DE MAYER.)

#### 1. TRANSFORMACIÓN DEL CALOR EN TRABAJO Y VICE-VERSA.

— En el número primero de los Preliminares hemos visto ya que el calor puede ser origen de acciones mecánicas, y que los agentes mecánicos son fuente de calor, como lo comprobamos en la máquina de vapor y en los fenómenos de fusión y dilatación, por una parte, y en los de frotamiento, percusión y compresión, por otra.

Avanzando más en el mismo camino, y guiados, como antes, por la observación y la experiencia, fijémonos en otro hecho, para dar así el primer paso en el principio de Mayer: La transformación del calor en trabajo y del trabajo en calor.

Y en efecto; observado cualquiera de los fenómenos en que el calor es causa de una acción mecánica, fácilmente se reconoce que, al mismo tiempo que esta acción es producida, el calor desaparece como calor, cambiando al menos de forma. Y á la inversa, cuando el agente mecánico da origen á una producción de calor, efectuado el trabajo, consumida la fuerza, aparece el calor. Estos hechos pueden comprobarse siempre, en los fenómenos ya citados, por ejemplo. Asíes, que puede afirmarse desde luego, que siempre que un agente mecánico obre como productor de calor ó que el calor sea causa de un efecto mecánico, el calor y el trabajo se convierten ó transforman mutuamente.

Esta observación y experiencia de índole cualitativa lleva inmediatamente á la cuantitativa, la cual nos permitirá enunciar el principio de Mayer. Mas antes debe tenerse en cuenta, siendo esto de mucha importancia, que el agente mecánico, que es fuente de calor, puede serlo al mismo tiempo de luz, electricidad, ó de sonidos, y que el calor, dando origen á una acción mecánica, puede al mismo tiempo producir electricidad, vibraciones sonoras, etc.

2. EQUIVALENCIA DEL CALOR Y DEL TRABAJO.—Visto queda en el número anterior que el calor y el trabajo pueden transformarse uno en otro. Mas para poder asegurar que la transformación es completa, es necesario determinar la relación en que están el calor producido y el trabajo generador, ó el trabajo obtenido y el calor que lo engendra, y demostrar que dicha relación es constante.

Para determinar esta relación del calor y del trabajo se ha acudido á multitud de métodos experimentales, de varios de los cuales daremos cuenta; y apoyándose también en los resultados de estos experimentos, ó en la imposibilidad del movimiento continuo, se ha llegado á demostrar que el calor y el trabajo se transforman en proporción invariable.

Los experimentos encaminados á este fin deben satisfacer á la condición de que el trabajo sea empleado exclusivamente en aumentar la temperatura del cuerpo que sirve como de medio, para lo cual el cuerpo ha de variar según un ciclo de calor, debiendo ocurrir lo mismo en el caso inverso de transformación de calor en trabajo.

*Experimento de Joule.* Considerado como clásico por la escrupulosidad con que fué verificado. La disposición del aparato es la siguiente:

Dentro de un vaso cilíndrico lleno de líquido, que sirve de calorímetro, hay un eje, al cual van unidas unas paletas; el eje se prolonga por la parte superior y en él se arrollan en hélice dos cuerdas que, pasando por unas poleas, sostienen dos pesos, los cuales pueden descender en el aire. Descendiendo los pesos dan movimiento á las paletas, y el frotamiento de éstas con el líquido, así como el de las partes del líquido entre sí,

producen en él una elevación de temperatura, teniendo de este modo la transformación de trabajo en calor. Como la experiencia es de índole cuantitativa, la medición exacta del trabajo efectuado y del caldeoamiento producido son de grandísima importancia.

El trabajo tiene por medida el producto de los pesos por la distancia que recorren. Mas este valor debe ser corregido, sustrayéndole la fuerza viva adquirida por los pesos en el descenso (que consume parte del trabajo de la caída de los pesos) y añadiéndole el trabajo que ocasiona la súbita *destensión* de la cuerda en el momento en que los pesos tocan al suelo, trabajo que es aprovechado en el calorímetro. Además hay que hacer las correcciones correspondientes á la parte de trabajo que se emplea en vencer resistencias exteriores al calorímetro, tales como el rozamiento de las cuerdas en las poleas, de los ejes en los cojinetes, etc., cuyo valor, muy difícil de encontrar, tiene importancia, aunque la disposición del aparato haga que esté disminuido en el mayor grado posible. Joule lo determinó con bastante aproximación haciendo funcionar al aparato fuera del calorímetro y admitiendo que era igual en la experiencia calorimétrica. Con estas correcciones obtenía un valor del trabajo empleado *exclusivamente* en el caldeo del líquido, con la mayor aproximación posible, porque el trabajo empleado en la dilatación es despreciable.

Queda la segunda parte del experimento, la medición del calor producido. Termómetros que aprecian media centésima de grado Fahrenheit, colocados dentro del calorímetro, miden la elevación de temperatura. Hay también que corregir el valor obtenido para el aumento de calor, en el valor que expresa las pérdidas por radiación del aparato calorimétrico, así como el caldeoamiento del vaso y el de agitador de paletas.

De este modo se obtiene, de un lado, el trabajo empleado en producir el aumento de temperatura del líquido exclusivamente; y del otro, dicho aumento de temperatura, realizando así las condiciones para que la experiencia inspire confianza en cuanto á su exactitud.

Repetida la misma operación veinte veces seguidas, porque para evitar que las pérdidas por radiación fueran considerables, el volumen de agua del calorímetro era bastante grande (y por consiguiente, la elevación de temperatura en una operación muy pequeña), obtuvo Joule como resultado, que para obtener una caloría se consumían 424 kilogrametros.

*Experimento de Hirn.* El experimento realizado por Joule tiene el inconveniente de no ser reversible, esto es, que no se puede, consumiendo calor, obtener trabajo; haciéndose, por tanto, imposible la comprobación del resultado. Las experiencias de Hirn, efectuadas en las máquinas de vapor que se emplean en la industria, poseen esta ventaja, aunque en cuanto á la eliminación de errores no sea posible llegar al mismo grado que en la de Joule.

Cuando la máquina de vapor está en su actividad normal, se mide de una parte el calor que el vapor lleva de la caldera al cilindro donde entra y el transportado al condensador, y por otra el trabajo efectuado en el mismo tiempo. Como el trabajo obtenido del calor no sólo se emplea en el efecto que la industria aprovecha, sino en el rozamiento de las piezas y otros efectos no útiles, de aquí que se determine el trabajo en el mismo cilindro. El trabajo en un momento dado se podrá determinar sabiendo la presión en aquel instante, el camino recorrido por el émbolo y la superficie de éste; y el trabajo total podrá de aquí deducirse.

Hay que hacer también, en los valores que se obtengan, una corrección muy importante, cual es la que se refiere á las pérdidas de calor por radiación que tienen las piezas de la máquina, que, aunque se procure disminuir, siempre resultará considerable y muy difícil de determinar.

Realizó Hirn una serie de experiencias por este procedimiento, obteniendo como resultado que una caloría producía un número de kilogrametros comprendido entre 420 y 432.

*Otros experimentos.* Empleando el frotamiento como productor del calor, Joule y más tarde Rowland, verificaron experiencias, ya con el mismo aparato descrito anteriormente, colocando dentro del calorímetro mercurio ó aceite de ballena,

ya disponiendo que el frotamiento se verificase entre dos piezas de hierro colocadas dentro del calorímetro, ya haciendo que una masa de agua atravesase orificios capilares merced á cierto esfuerzo.

En otra suerte de fenómenos, el mismo Joule, Weber y Quintus-Icilius hicieron experimentos con corrientes eléctricas, Edlund con la dilatación y contracción de los cuerpos, Hirn con algunos fenómenos de percusión, y otra porción de hábiles experimentadores, por diferentes medios, han buscado en sus experiencias la relación entre el calor y el trabajo, obteniendo soluciones de algunas de las cuales damos cuenta en el siguiente cuadro:

MÉTODOS	Observadores.	Resultados.
Frotamiento del agua en un calorímetro.	Joule.	424
Experiencias en las máquinas de vapor.	Hirn.	420-432
Dilatación y contracción de metales.	Edlund.	428-444
Frotamiento del mercurio en un calorímetro.	Joule.	425
Frotamiento de dos piezas de hierro en un calorímetro.	Joule.	425
Percusión.	Hirn.	425
Calor desarrollado por una corriente en un hilo.	Quintus-Icilius.	400
El mismo.	Weber.	428
Frotamiento del agua en un calorímetro.	Rowland.	426-430

El número que se ve en la columna Resultados es el número de kilográmetros que en cada experimento se obtuvo como equivalente á una caloría.

3. CONSTANCIA DEL EQUIVALENTE MECÁNICO DEL CALOR.— Examinando en el anterior cuadro los resultados de las experiencias realizadas con el mismo objeto, se encuentran sólo ligeras diferencias entre ellos. Y teniendo en cuenta que

toda operación práctica de índole cuantitativa se presta á multitud de errores, por mucho que sea el cuidado con que se verifique, se puede desde luego afirmar como principio ó verdad de origen empírico, legítimamente demostrada, la invariabilidad de relación entre el calor que se transforma en trabajo y este trabajo, ó entre el trabajo que se convierte en calor y el calor obtenido.

Así, pues, siempre que se verifique una de estas dos transformaciones, en cualquier circunstancia y sirviendo de intermedio cualquier cuerpo, si el fenómeno es simple, es decir, si el calor ó el trabajo se convierten respectiva y *exclusivamente* en trabajo y calor, á un cierto número de calorías corresponderá otro constante de kilográmetros, y á uno de kilográmetros otro invariable de calorías.

Este es el primer principio de Termodinámica, debido á Mayer, como en otro lugar expusimos. Su importancia se ve inmediatamente al considerar que, demostrado este principio, el calor y el trabajo pueden ser medidos con la misma unidad.

Llámase equivalente mecánico del calor al número de kilográmetros que equivalen á una caloría. Se le representa por la letra *E* ó la *J*, inicial de Joule—nosotros lo representaremos por la primera.—El número recíproco de éste se le representa por *A*, llamándosele equivalente calorífico del trabajo por ser la fracción de caloría que equivale á un kilográmetro.

Aunque la demostración puramente empírica que acabamos de dar parece prevalecer hoy, no debemos prescindir de otra prueba encaminada á lo mismo, que parte de la imposibilidad del movimiento continuo ó del principio su equivalente «De nada, nada viene,» considerado al efecto como axiomático, demostración que fué ya planteada por Mayer (1).

(1) El principio «*Ex nihilo nihil fit*,» es sólo aceptado en parte por algunos autores, distinguiendo para ello el proveniente en substancial y formal y concluyendo es solo cierto para el primero. Esta distinción no afecta, sin embargo, en gran manera á la demostración. Más extremado nos parece el temperamento que adopta Bertrand, como puede deducirse de sus palabras: «Los principios y leyes de la Mecánica no descansan sobre la evidencia. En la división, en otro tiempo célebre, de las verdades, en

Supongamos que el equivalente mecánico del calor no sea constante, y operemos con dos fenómenos de naturaleza distinta, pero que sean reversibles. Como el equivalente es distinto en cada uno de ellos, podemos representar el que corresponde á uno por  $E$  y el del otro, mayor, por  $E(1+\Delta)$  siendo  $\Delta$  una cantidad positiva. Supongamos ahora que las dos transformaciones se verifican en sentido inverso; que la primera, de equivalente  $E$ , sea transformación de trabajo en calor y la segunda, de equivalente  $E(1+\Delta)$ , de calor en trabajo.

Empleando en la primera el trabajo  $T$  obtenemos una cantidad de calor

$$Q = \frac{T}{E}$$

y si operamos en la segunda con este calor obtenido, nos dará un trabajo

$$QE(1+\Delta)$$

que en virtud de la anterior

$$QE(1+\Delta) = T(1+\Delta).$$

Luego por el solo efecto de las dos operaciones, sin gasto alguno hemos pasado del trabajo  $T$  que empleamos en la primera al  $T(1+\Delta)$  que obtenemos en la segunda. Es decir, que hemos creado trabajo, absurdo que proviene de haber supuesto que el equivalente mecánico del calor no es constante.

4. EXPRESIÓN ANALÍTICA DEL PRINCIPIO DE MAYER. — Conociendo y demostrado el principio de la equivalencia entre el calor y el trabajo mecánico, es fácil establecer la expresión analítica de este principio, merced á que, mediante el factor  $E$  ó el  $A$ ,

---

necesarias y contingentes, la Mecánica pertenece á la segunda clase. Se puede, sin caer en lo absurdo, imaginar un mundo en que las máquinas crearan fuerza. El movimiento continuo sería allí posible. No existe ninguna prueba á *priori* que lo contradiga.» Y luego, al tratar de la demostración dada por Mayer á su principio, que, como hemos manifestado, se apoya en el dicho axioma, la califica de divagación.

pueden considerarse aquellas cantidades como homogéneas.

Quando á un cuerpo se le comunica una cantidad cualquiera de calor, tres fenómenos en general se producen en él:

a). Se aumenta el calor sensible que posee, ó, lo que es lo mismo, se eleva su temperatura.

b). El cuerpo verifica un trabajo exterior, por efecto de su aumento de volumen.

c). Debido al mismo aumento de volumen tiene lugar un trabajo interior, originado por la separación de las moléculas, á lo que se oponen las fuerzas moleculares (1).

Representemos por  $Q$  la cantidad de calor comunicada al cuerpo; por  $K$  el aumento de calor sensible, por  $I$  el trabajo interno y por  $W$  el externo verificado. En virtud del principio de equivalencia, podemos escribir

$$Q = K + AI + AW \quad (I)$$

en la que el segundo y tercer términos del segundo miembro llevan el coeficiente  $A$ , cuyo significado conocemos (equivalente calorífico del trabajo), para que así resulten todos los términos medidos con unidades de calor.

Claro es, que la misma cantidad de calor aplicada á cuerpos diferentes producirá efectos distintos en cuanto á su intensidad, y que, por tanto, los valores de los términos del segundo miembro de la ecuación anterior serán diferentes para los diversos cuerpos. Asimismo, fácilmente se comprende que estos términos pueden ser nulos ó negativos; adquiriendo entonces la ecuación formas particulares. Tal sucede en los cambios de estado físico y en algún otro caso especial de la Termodinámica, cuyo estudio no es de este lugar.

Ocupémonos ahora de expresar todos los términos del segundo miembro en función de las variables fundamentales,

(1) Al cambiar el cuerpo de volumen y las moléculas de lugar, por consiguiente, adquieren éstas en su movimiento cierta fuerza viva, á expensas del calor  $Q$ . Habría, pues, que añadir á la ecuación (I) un cuarto término; representando esta fuerza viva, si no mediase la consideración de ser despreciable su valor, por efecto de la lentitud con que el cuerpo cambia de volumen.



lo cual, como fácilmente se deduce, será origen de todo el desenvolvimiento matemático de la Termodinámica.

En primer lugar, el trabajo interno efectuado en la transformación depende sólo de los estados inicial y final del cuerpo. Supongamos, en efecto, que el cuerpo sufre una transformación en ciclo; como el cuerpo ha vuelto al final de ella al mismo estado inicial, si se tiene en cuenta el origen del trabajo interno, que no es otro que el desarreglo molecular, dedúcese que no habrá quedado nada de este trabajo, compensándose el de dilatación con el de contracción. Si hacemos ahora que el cuerpo se transforme según ciclos diferentes, pero que tengan una parte común, el trabajo interior efectuado en esta parte común debe compensarse, según lo dicho, con cada una de las otras partes diferentes, y, por consiguiente, el que corresponde á cada una de estas partes será igual al que corresponde á cada una de las otras; luego dependerá sólo de los estados inicial y final, y, por tanto, dicho trabajo interior, será

$$I = F(p, v)$$

si  $p$  y  $v$  son las variables que elegimos como independientes (1).

De manera análoga llegaremos á esta otra

$$K = \varphi(p, v)$$

Teniendo en cuenta esta propiedad común que poseen el incremento de calor sensible y el trabajo interno, se les suele expresar reunidos de esta suerte

$$U = f(p, v)$$

donde  $U$  representa, en realidad, un incremento de una cierta función; mas como ésta será función de las mismas variables, convendremos en representar por  $U$  una función del estado del cuerpo, suma del trabajo interior y del calor sensi-

---

(1) Se ha demostrado también esta propiedad partiendo de una hipótesis acerca del modo de actuar las fuerzas moleculares. Mas, como observa Bertrand, ninguna demostración es mejor que la comprobación que ella ha recibido de la experiencia.

ble, sin que su valor, para un estado dado, deje de ser un incremento, desde el punto elegido como de partida al estado actual. Dase á esta función el nombre de *energía interna*, ó simplemente *energía* de un cuerpo (1).

La ecuación (I) se escribirá, pues,

$$Q = U + AW \quad (II)$$

en la cual el coeficiente  $A$  sólo afecta al trabajo externo, porque se supone que el interno entra en  $U$ , medido ya con unidades de calor. También debe observarse, para aclarar lo expuesto anteriormente, que la expresión de  $U$  en esta ecuación será, si suponemos que el cuerpo pasa por efecto de  $Q$  del estado  $(v_0, p_0, t_0)$  al  $(v_1, p_1, t_1)$ ,

$$U_1 - U_0 = f(p_1, v_1) - f(p_0, v_0).$$

La forma  $Q = U + AW$  de la ecuación fundamental es la más usada cuando se emplean términos finitos; pero la forma diferencial es mucho más ventajosa, pudiendo en ella (número 7, Preliminares) expresar á  $Q$  en función de los coeficientes específicos y variables fundamentales, y al trabajo exterior (número 4, Preliminares) en función de éstas.

Basta para obtenerla diferenciar la ecuación (II), ó bien considerar que la cantidad de calor comunicada al cuerpo es elemental, y, por tanto, diferenciales también las cantidades expresadas por los términos del segundo miembro. Tendremos, por consiguiente,

$$dQ = dU + A p dv$$

ó bien  $dU = dQ - A p dv \quad (\alpha)$

donde  $dU$  expresa la diferencial de la función que antes escribimos.

El significado analítico del principio de Mayer es, pues,

---

(1) Este nombre fué propuesto por W. Thomson; también se la ha llamado *función de actividad* (Kirchhoff), *calor interior* (Zeuner) y *calor disponible*. El nombre más aceptado es el de Thomson, porque entiéndese por energía en general la capacidad de producir trabajo, y sabemos que el calor tiene esta capacidad.

éste: *La diferencia entre el calor comunicado al cuerpo y el trabajo exterior es una cierta función, U, de las variables fundamentales.*

El primer miembro de ( $\alpha$ ) será integrable, por consiguiente; pero el segundo miembro exige para serlo, por contener el término  $A p d v$ , que  $p$  pueda ser expresada en función de  $v$  solamente, ó de otro modo se necesita conocer todos los estados sucesivos del cuerpo que forman la transformación. Esto mismo dijimos al tratar en el número 4 de los Preliminares del trabajo exterior: que esto no depende únicamente de los estados inicial y final del cuerpo.

Dedúcese también de lo dicho, y así confirmaremos una observación hecha en el número 7 de los Preliminares, que  $dQ$  no es una diferencial total de las variables independientes, y que, por consiguiente, no existe una función que exprese la cantidad de calor que contiene un cuerpo en un estado dado. Ambas consecuencias son de suma importancia.

*Casos particulares de la ecuación ( $\alpha$ ).* Si el cuerpo no ejecuta trabajo exterior en la transformación, la ecuación se reduce á

$$dU = dQ$$

de donde

$$U = \int dQ$$

caso que se verifica aproximadamente en los líquidos, por su pequeña dilatabilidad.

Si el cuerpo verifica sus transformaciones sin dar ni recibir calor del exterior, la ecuación será

$$dU = -A p d v$$

y

$$U = -A \int p d v$$

Y, por último, si suponemos que el cuerpo sufre una transformación en ciclo, la ecuación ( $\alpha$ ), integrada para toda la transformación, será, según ya sabemos,

$$Q = A W$$

donde  $Q$  representa el total de calor ganado ó perdido por el cuerpo en la transformación, y  $W$  el trabajo exterior total producido ó gastado en ella. Esta es la fórmula que ha servido en los experimentos de Joule, Hirn, etc., para la determinación de  $E$ , conforme ya expusimos.

III

**SEGUNDO PRINCIPIO FUNDAMENTAL**

(PRINCIPIO DE CLAUSIUS.)

---

Expuesto en el anterior capítulo el principio de Mayer, síguese inmediatamente el de Clausius ó de Carnot (con ambos nombres es designado), como segundo principio fundamental de la Termodinámica, y es del que ahora vamos á tratar. Debe advertirse, antes de entrar en su exposición, que, como dice Echegaray, tanto como el primero es claro, natural y sencillo, es abstracto, obscuro é indirecto el segundo. Solamente el análisis matemático ha podido deducir y aclarar su verdadero sentido y constituirle en segunda base de la Termodinámica.

Para exponerle, siguiendo un orden lógico trataremos primero de un postulado que le sirve de fundamento indispensable; después expondremos á manera de lema el teorema de Carnot; y, por último, demostraremos el de Clausius, verdadera generalización de aquél y tan universal como necesita ser un principio de la ciencia.

1. POSTULADO DE CLAUSIUS.—Esta proposición, enunciada por Clausius por vez primera, es la siguiente: *El calor no puede pasar por sí mismo de un cuerpo á otro más caliente que el primero.* Para aclarar su significado, que quizá pudiera parecer algo obscuro, copiamos del mismo Clausius (1) la siguiente explicación:

---

(1) Clausius: Un axioma de la teoría mecánica del calor.—1863.

«Existe una diferencia esencial entre el transporte de calor de un cuerpo caliente á un cuerpo frío y el transporte inverso; el primero puede efectuarse en circunstancias en que el segundo es imposible.... diferencia que debe atribuirse indudablemente á la misma esencia del calor, puesto que éste, por su naturaleza, tiende á equilibrar las temperaturas. El calor, por consiguiente, propende á pasar de un cuerpo caliente á un cuerpo frío; y el paso inverso no puede tener lugar si al mismo tiempo no es transportada una cantidad de calor de un cuerpo á otro menos caliente, ó si no se efectúa una modificación que tenga la propiedad de no poder ser destruida sin ocasionar un transporte análogo. En este caso, la modificación simultánea debe ser considerada como equivalente del paso de calor de un cuerpo á otro más caliente, y este paso no se habrá efectuado por sí mismo.»

En cuanto al valor científico de la proposición de Clausius, contrarias se han manifestado las opiniones. Al paso que Zeuner, Thomson y otros la consideraron desde luego como verdadero axioma, los más no fueron de este parecer, é Hirn principalmente la atacó con rudeza, tratando de probar, por medio de una serie de experimentos, que podía caer en defecto. Sin embargo, examinado atentamente el proceso de ellos, fácilmente se advirtió que nada en contra probaban.

Por otro lado, posteriormente se ha tratado de demostrar la proposición, sin haber obtenido nada concluyente, por lo que en la actualidad se la admite como verdadero postulado, en vista de la necesidad que de ella se tiene para dar fundamento al segundo principio de Termodinámica.

2 CICLO DE CARNOT.— El ciclo de Carnot, figura 4, está formado por dos líneas isotermas  $MM'$  y  $M''M'''$  y dos adiabáticas  $M'M''$  y  $M'''M$  comprendidas entre aquellas. Las transformaciones que experimenta un cuerpo para que su punto representativo engendre este ciclo, son las siguientes:

El cuerpo, cuyo estado inicial es, por ejemplo  $(p_0, v_0, t_0)$ , representado por el punto  $M$  como se ve en la figura, experimenta la transformación que indica la línea  $MM'$  aumentando de volumen y disminuyendo de presión; mas como su tempe-

ratura permanece constante, y al mismo tiempo, por efecto del cambio de volumen, verifica un trabajo, necesita tomar una cantidad de calor, que llamaremos  $Q_1$ , de un foco que esté á la misma temperatura  $t_0$  del cuerpo, durante toda la transformación isoterma.

Á partir del punto  $M'$  la línea que representa la transformación es una adiabática, la  $M'M''$ , de modo que el cuerpo pasa del estado  $(p_1, v_1, t_0)$  que representa el  $M'$  al  $(p_2, v_2, t_2)$  que indica el  $M''$ , sin dar ni tomar calor del exterior.

La isoterma  $M''M'''$  es recorrida de análoga manera que la  $MM'$  pasando el cuerpo del estado  $(p_2, v_2, t_2)$  al  $(p_3, v_3, t_3)$ , y así como en la primera isoterma el cuerpo tomaba calor, en ésta, puesto que disminuye de volumen, lo cederá; representemos á esta cantidad de calor, que es cedida á un foco de temperatura  $t_2$ , por  $Q_2$ .

Por último, el cuerpo, según la adiabática  $M'''M$  vuelve á su primitivo estado  $(p_0, v_0, t_0)$  desde el  $(p_3, v_3, t_3)$  completando así el ciclo.

En resumen: anteponiendo el signo  $+$  á las cantidades de calor tomadas por el cuerpo, y por consiguiente el  $-$  á las cedidas por él, y considerando únicamente las temperaturas extremas de las adiabáticas, tendremos en un ciclo de Carnot.

LÍNEAS	TEMPERATURAS	CANTIDADES DE CALOR
1. <sup>a</sup> isoterma.	$t_0$	$+Q_1$
1. <sup>a</sup> adiabática.	$\left\{ \begin{matrix} t_0 \\ t_2 \end{matrix} \right.$	0
2. <sup>a</sup> isoterma.	$t_2$	$-Q_2$
2. <sup>a</sup> adiabática.	$\left\{ \begin{matrix} t_2 \\ t_0 \end{matrix} \right.$	0

Los ciclos de Carnot se suponen descritos por cuerpos cuya temperatura y presión difieren infinitamente poco de la temperatura y presión de los que sobre ellos actúan ó están en su contacto, llenando, por tanto, las condiciones de reversibilidad.

La energía interna del cuerpo no sufre en ellos variación por ser la transformación en ciclo, y por tanto, la ecuación

que corresponde á ellos será, como vimos en el principio de Mayer (página 39).

$$Q = AW$$

Pero como el cuerpo por una parte toma la cantidad de calor  $Q_1$ , y por otra cede la  $Q_2$ , queda, en resumen, como transformada en trabajo la diferencia de ellas, y por consiguiente

$$Q_1 - Q_2 = AW$$

Este trabajo exterior á que equivale el calor transformado por el cuerpo es proporcional ó está representado por la parte de superficie que encierra el contorno del ciclo, ó sea el área de este ciclo. Sábese, en efecto, que el trabajo exterior en una transformación reversible (número 6, Preliminares) está representado por el área del cuadrilátero formado por la línea, las dos ordenadas de sus extremos y la parte del eje  $OV$  que éstas interceptan. Así, pues, aplicando esto á cada línea del ciclo de Carnot, tendremos para el trabajo que corresponde á la primera isoterma y 1.ª adiabática:

$MM'm'm + M'M''m''m'' = MM'M''m''m''$ , y para las otras dos.

$M''M''m''m'' + M''M''m''m'' = M''M''m''m''$ ; mas como este trabajo, por corresponder á una disminución de volumen del cuerpo, es negativo, el trabajo total se obtendrá restando éste del primero, quedando entonces el área del ciclo, como queríamos demostrar. Hecho este estudio preliminar del ciclo de Carnot, pasemos á exponer su teorema.

3. TEOREMA DE CARNOT.— El teorema de Carnot, reformado con arreglo al principio de Mayer, es el siguiente: *En todos los casos en que un cuerpo sufre las transformaciones representadas por un ciclo de Carnot, se verifica que*

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = F(t_1, t_2)$$

es decir, que la relación entre  $Q_1 - Q_2$ , que, como sabemos, equivale al trabajo del ciclo, y la cantidad de calor tomada á un



foco es una función de las temperaturas, y únicamente de ellas (1).

Sea  $A$  un cuerpo que recorre un ciclo de Carnot, cuyas isothermas corresponden á las temperaturas  $t_1$  y  $t_2$ , y sea  $A'$  otro cuerpo diferente que recorre también otro ciclo de la misma especie que el primero, diferente de él, aunque con isothermas á las mismas temperaturas  $t_1$  y  $t_2$ . Recorriendo ambos cuerpos sus ciclos respectivos en sentido directo: el primero toma de un foco á temperatura  $t_1$  una cantidad de calor que llamaremos  $Q_1$  y el segundo otra  $Q'_1$ , de otro foco á la misma temperatura; el primero cede á un foco á temperatura  $t_2$  una cantidad de calor que llamaremos  $Q_2$  y el segundo otra  $Q'_2$ , de otro foco á la misma temperatura. Claro es que si suponemos recorrido en sentido inverso cualquiera de los ciclos, la cantidad de calor que tomaba el cuerpo de uno de los focos ahora la cederá al mismo, y á la inversa sucederá con el otro foco.

Expuesto esto, vamos á demostrar que

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q'_1 - Q'_2} = \frac{Q_1}{Q'_1}$$

como primera parte del teorema.

Hagamos

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q'_1 - Q'_2} = m$$

---

(1) Carnot enunció este teorema en su obra *Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego*, suponiendo que el calor tomado por el cuerpo en un foco era devuelto íntegro al otro, lo que es incompatible con el principio de Mayer. De este modo escribía  $G = QF(t_1, t_2)$  ó sea que el trabajo obtenido dependía del calor puesto en juego (tomado de un foco y cedido al otro) y de una función de las temperaturas. De esta forma se pasó á la otra, en que lo hemos enunciado, fácilmente, una vez conocido el principio de Mayer. Esta segunda forma suele conocerse con el nombre de principio de igual rendimiento, llamando rendimiento á la relación  $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$  ó relación entre el trabajo obtenido y el que pudiera obtenerse si todo el calor tomado del foco  $t_1$  se convirtiera en trabajo.

siendo  $m$  un número cualquiera. De aquí deducimos

$$Q_1 - Q_2 = m(Q'_1 - Q'_2)$$

mas como sabemos que  $Q_1 - Q_2$  y  $Q'_1 - Q'_2$  representan con el factor  $E$  el trabajo desarrollado ó consumido en cada ciclo respectivamente, en virtud de esta igualdad, y suponiendo asociados los ciclos, recorrido el primero una vez en un sentido y  $m$  veces el segundo en sentido contrario, el trabajo que de uno se obtenga lo consumirá por entero el otro.

Supongamos conforme á esto que el primer ciclo es recorrido por el cuerpo  $A$  una vez en sentido directo, y que el segundo es recorrido por el  $A'$   $m$  veces en sentido inverso, y supongamos además (en lo que no puede haber inconveniente) que los cuerpos utilizan los mismos focos. Al cabo de estas operaciones, el trabajo exterior de un ciclo se habrá compensado con el del otro; la energía interna, como se sabe, tampoco habrá sufrido variación en cada uno de ellos. No habrá ocurrido modificación, por consiguiente, sino en los focos.

El foco á temperatura  $t_1$  ha dado al cuerpo  $A$  una cantidad  $Q_1$  y ha tomado del  $A'$   $mQ'_1$ , y el foco á temperatura  $t_2$  ha tomado del cuerpo  $A$  la cantidad  $Q_2$  y ha cedido al  $A'$  la  $mQ'_2$ . En resumen, un foco ha ganado

$$mQ'_1 - Q_1,$$

y el otro

$$Q_2 - mQ'_2.$$

De estas dos cantidades, puesto que si un foco gana calor el otro pierde, una es positiva y la otra será negativa. Examinemos los casos que pueden ocurrir con la primera de ellas.

Serán

$$\left. \begin{array}{l} mQ'_1 - Q_1 > 0 \\ mQ'_1 - Q_1 < 0 \\ mQ'_1 - Q_1 = 0 \end{array} \right\}$$

Si ocurre lo primero será  $mQ'_1 > Q_1$ , y por tanto,  $Q_2 < mQ'_2$ , es decir, que el foco á temperatura más alta ha ganado calor y el otro ha perdido. Y como esto ocurre sin modificación alguna, el calor, por sí mismo, habrá pasado de un cuerpo á otro más caliente, contra el postulado de Clausius.

En el caso de ser  $mQ'_1 - Q_1 < 0$ , llegaremos á idéntica conclusión con sólo suponer que los ciclos son recorridos en inverso sentido del antes considerado.

No queda, pues, como admisible sino el caso tercero, es decir,

$$m'Q_1 = Q_1 \text{ y } mQ'_2 = Q_2$$

de las que se deducen, como queremos demostrar,

$$\frac{Q_1}{Q'_1} = m = \frac{Q_1}{Q'_2}$$

y

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q'_1 - Q'_2} = \frac{Q_1}{Q'_1}$$

ó esta otra

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1}$$

Luego sea cualquiera el cuerpo que funciona en ciclos de Carnot, y sea cualquiera el ciclo de esta especie recorrido, con tal que las temperaturas de las isothermas sean las mismas, la relación

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

permanece constante. Por consiguiente, dicha relación ha de depender únicamente ó ha de ser función solamente de las temperaturas.

Así

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = F(t_1, t_2) \quad (1)$$

De este modo queda demostrado el teorema de Carnot en la forma más parecida á aquella en que él lo enunció. Antes de

(1) Esta fórmula puede escribirse

$$Q_1 - Q_2 = Q_1 F(t_1, t_2)$$

forma que corresponde al teorema de Carnot tal como él lo enunció, siendo el primer miembro el trabajo obtenido y representando  $Q_1$  en el segundo, no el calor puesto en juego, sino el tomado del foco á temperatura más elevada.

entrar en la demostración del teorema de Clausius, es de importancia investigar la forma de la función de las temperaturas, que entra en el de Carnot.

4. INVESTIGACIÓN DE LA FORMA DE LA FUNCIÓN F.—La deducción directa de la forma de esta función es imposible en el estado actual de la Termodinámica, siendo necesario para llegar á su conocimiento, apelar al estudio particular de un cuerpo de cuyas propiedades se tenga completo conocimiento.

Llenan estas condiciones los gases ideales ó perfectos, que son aquellos que obedecen en absoluto á las leyes de Mariotte y Gay-Lussac.

La ecuación característica de estos cuerpos es

$$pv = RT \quad (1)$$

(1) Para llegar á esta fórmula puede seguirse el siguiente camino: Sean  $v_0$  y  $v'_0$  los volúmenes de un kilogramo de gas á  $0^\circ$  y á la presión  $p$  el primero y  $p'$  el segundo. Según la ley de Mariotte, tendremos

$$v_0 p = v'_0 p'$$

Si continuando á la misma presión  $p$  hacemos pasar el volumen  $v_0$  de  $0^\circ$  á  $t$  grados de temperatura, obtendremos un nuevo volumen, que llamaremos  $v$ , y si de una manera análoga elevamos la temperatura de  $v'_0$  desde  $0$  á  $t'$ , sin cambiar su presión  $p$ , resultará un volumen  $v'$ , y podremos escribir, conforme á la ley de Gay-Lussac,

$$v = v_0(1 + \alpha t); \quad v' = v'_0(1 + \alpha' t')$$

en las que  $\alpha$  representa el coeficiente de dilatación de todos los gases, cuyo valor es, según varios experimentos  $\alpha = \frac{1}{273}$ . Introduciendo ahora los valores de  $v_0$  y  $v'_0$  que obtienen de estas ecuaciones en la  $v'_0 p = v_0 p$ , resultará

$$\frac{pv}{1 + \alpha t} = \frac{p'v'}{1 + \alpha' t'}$$

ó bien, colocando en ella el valor numérico de  $\alpha$

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

siendo  $R$  una constante para cada gas y  $T=273+t$ , conocida con el nombre de *temperatura absoluta*, que no es, como se ve, sino la misma temperatura, contada en la escala termométrica á partir de los 273° bajo cero como origen.

Además, los gases ideales están sujetos á la llamada ley de Joule, comprobada por él y por Thomson principalmente, á saber: que en estos cuerpos la energía interna sólo depende de la temperatura de ellos, y que otro tanto ocurre con los llamados calores específicos. Conocida, pues, para estos cuerpos la ecuación característica, y además esta propiedad de su energía interna, fácil nos será determinar la forma de la función de las temperaturas, que entra en el teorema de Carnot.

La fórmula de Carnot es, según vimos,

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = F(t_1, t_2)$$

determinemos los valores de  $Q_1$  y  $Q_2$  cuando un gas recorre el ciclo de Carnot, y de este modo llegaremos á conocer el valor y forma de  $F(t_1, t_2)$ , para cualquier cuerpo y cualquier ciclo de aquella especie.

representemos esta relación constante por  $R$  y tendremos, como ecuación general,

$$pv = R(273+t)$$

y haciendo á  $273+t = T$ , se tiene, por último,

$$pv = RT$$

que, por unir á las tres variables fundamentales, es la ecuación característica de los gases.

Como

$$\frac{vp}{273+t} = R$$

para cualquier estado del cuerpo, haciendo  $t=0$  y llamando  $p_0$  y  $v_0$  á la presión y volumen correspondientes, será

$$vp_0v_0 = R$$

donde aparece claro la constancia de  $R$  para cada gas y la escasa dificultad de su determinación.

Puesto que en los gases la energía interna sólo depende de la temperatura, en el caso de una transformación isoterma no variará; y, por consiguiente, en esta transformación el calor tomado ó cedido por el cuerpo equivaldrá al trabajo exterior positivo ó negativo efectuado en esta operación.

Por lo tanto,

$$Q_1 = \int_{v_0}^{v_1} p dv \quad Q_2 = \int_{v_2}^{v_3} p dv$$

Estas integrales se calculan con la ecuación  $pv=RT$ ; pues llevando el valor de  $p$  que de ella se obtiene á la  $p dv$ , obtenemos

$$p dv = RT \frac{dv}{v}$$

y así,

$$\int p dv = \int RT \frac{dv}{v}$$

que es integrable, porque  $T=273+t$ , por corresponder á una isoterma, es constante. Así,

$$Q_1 = RT_0 \int_{v_0}^{v_1} \frac{dv}{v} = RT_0 \lg \frac{v_1}{v_0}$$

y

$$Q_2 = RT_2 \int_{v_2}^{v_3} \frac{dv}{v} = RT_2 \lg \frac{v_3}{v_2}$$

Por consiguiente,

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_0 \lg \frac{v_1}{v_0} - T_2 \lg \frac{v_3}{v_2}}{T_0 \lg \frac{v_1}{v_0}}$$

El segundo miembro aun puede simplificarse, haciéndolo independiente de los volúmenes, como vamos á ver.

En el número 7 de los Preliminares vimos que la cantidad

de calor absorbida en una transformación elemental podía expresarse por

$$dQ = C_p^t \frac{\partial t}{\partial v} dv + C_v^t \frac{\partial t}{\partial p} dp$$

que, aplicada á un elemento de adiabática, da

$$0 = C_p^t \frac{\partial t}{\partial v} dv + C_v^t \frac{\partial t}{\partial p} dp$$

De la ecuación característica  $pv = RT$  deducimos

$$\frac{\partial t}{\partial v} = \frac{p}{R} \quad \frac{\partial t}{\partial p} = \frac{v}{R}$$

que, llevadas á la anterior, la transforman en

$$0 = C_p^t p dv + C_v^t v dp$$

Pero, como dijimos al principio,  $C_p^t$  y  $C_v^t$  sólo dependen de la temperatura, siendo, por tanto, posible separar las variables en esta ecuación. Tendremos, dividiéndola por  $C_v^t pv$ ,

$$0 = \frac{dp}{p} + \frac{C_p^t}{C_v^t} \frac{dv}{v}$$

la cual integrada, definida entre los estados  $(p_1, v_1, t_1)$  y  $(p_2, v_2, t_2)$ , siendo  $t_1 = t_0$ , y puesta en forma exponencial, da

$$\frac{p_1}{p_2} = \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^{\frac{C_p^t}{C_v^t}}$$

y definida entre los otros dos estados extremos de la otra adiabática;  $(p_3, v_3, t_3)$  y  $(p_0, v_0, t_0)$ , siendo  $t_3 = t_2$ , da . . .

$$\frac{p_0}{p_3} = \left( \frac{v_3}{v_0} \right)^{\frac{c_p}{c_v}}$$

mas las ecuaciones  $pv = RT$ , correspondientes á cada uno de los estados dichos, dan

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \frac{v_2}{v_1}; \quad \frac{p_0}{p_3} = \frac{T_0}{T_3} \frac{v_3}{v_0}$$

que, combinadas con las dos anteriores, producen

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^{\frac{c_p}{c_v} - 1} \quad \frac{T_0}{T_3} = \left( \frac{v_3}{v_0} \right)^{\frac{c_p}{c_v} - 1}$$

de donde se deduce, puesto que  $T_0 = T_1$  y  $T_2 = T_3$ ,

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_0}$$

Y, por consiguiente,

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

que era la fórmula apetecida. En ella aparece explícita la función de las temperaturas y se ve la sencillez de su forma.

De la misma se deducen

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

y

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

que son otras de las varias formas en que suele enunciarse el teorema de Carnot.

5. TEOREMA DE CLAUZIUS. Con ser el teorema de Carnot de una importancia capital, la restricción que se impone de ser únicamente aplicable al ciclo del mismo nombre, es causa de que no pueda ser base de una ciencia como la Termodinámica. Clausius extendió dicho teorema á un ciclo cualquiera que llene la



única condición de ser reversible. Sin embargo, la fórmula expresada por el teorema de Carnot no puede servir para un ciclo cualquiera, pues, fuera de las líneas isoterma, la temperatura varía continuamente, como sabemos, y, por tanto, en el caso general de un ciclo la fórmula carecería de significado. Clausius llenó este vacío por medio de su teorema, que puede enunciarse así: En todo ciclo reversible

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

en la cual  $dQ$  representa la cantidad infinitesimal de calor que el cuerpo da ó recibe en una variación elemental, y  $T = 273 + t$  indica la temperatura absoluta del cuerpo cuando da ó recibe  $dQ$ ; teniendo en cuenta que cuando el calor es cedido por el cuerpo, su expresión analítica estará afectada del signo  $-$ .

Traducida esta fórmula del lenguaje matemático, dice: En todo ciclo reversible, la suma de las cantidades infinitamente pequeñas de calor, positivas ó negativas, que el cuerpo toma, dividida cada cual por la temperatura absoluta que le corresponde, es en todo caso nula.

Veamos, en primer lugar, que dicha fórmula corresponde á un ciclo de Carnot, ciclo reversible. Apliquémosla, en efecto, á cada una de las transformaciones adiabáticas é isoterma que lo componen. Para las primeras el valor de la integral es nulo, puesto que, no habiendo en ellas cambio de calor  $dQ = 0$ , para las segundas la temperatura es constante, y, por consiguiente, para ellas y para todo el ciclo

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}$$

que será nula en virtud de la fórmula ya demostrada

$$\frac{Q_1 - Q_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Visto, pues, que dicha fórmula es cierta para un ciclo de Carnot, demostremos que también se verifica para un ciclo cualquiera, con tal de que sea reversible.

Consideremos un ciclo cerrado reversible tal como el  $ABCD$  (fig. 5); tracemos una línea que corte el ciclo dado en dos puntos cualesquiera y que llene la condición de corresponder á una transformación reversible del mismo cuerpo. Estas condiciones no envuelven imposibilidad, pues que cualquier punto del plano corresponde á un estado posible del cuerpo, y la línea, además, puede ser considerada como reversible, sin que á ello se oponga, sino al contrario; el que corte al ciclo propuesto, puesto que los puntos de intersección pertenecen ya á una transformación de aquel carácter. Sea la línea la  $BD$ .

Hagamos ahora que el cuerpo, partiendo del estado que representa el punto  $B$ , recorra en sus transformaciones la parte de ciclo  $BAD$ , y que al llegar al punto  $D$  siga la  $DB$  hasta el punto  $B$ . Tendremos de este modo un ciclo  $BADB$  reversible, en el cual, cuando haya sido recorrido por el cuerpo, se habrá producido ó consumido un trabajo representado por su área, y el mismo cuerpo habrá dado ó tomado calor, en parte durante el recorrido de  $BAD$ , y en parte durante el de  $DB$ . Llegado el cuerpo al estado que representa  $B$ , hagamos que describa un nuevo ciclo; el  $BDCB$ , tal como indican las letras, ciclo formado por la línea auxiliar y por la parte  $DCB$  del primitivo, y respecto del cual haremos análogas consideraciones á las hechas en el ciclo parcial anterior.

Considerando á ambos ciclos parciales recorridos en las direcciones indicadas, observemos que el trabajo exterior del ciclo primitivo es exactamente la suma del exterior que corresponde á los dos ciclos parciales, y que las cantidades de calor cedidas ó tomadas por el cuerpo en el recorrido total son iguales también á las dadas y recibidas por él en los recorridos parciales sumados, porque, como la línea auxiliar es recorrida dos veces en opuestos sentidos, la cantidad tomada en el uno será devuelta en el otro.

Dedúcese de esto que la introducción de la línea auxiliar en nada altera la operación, y la suma de los ciclos parciales equivale al primitivo; conclusión que puede extenderse, sin entrar en nuevas consideraciones, al caso en que se introduzca más de una línea, supuesto siempre que los ciclos son re-

corridos en el mismo sentido, con lo cual cada línea auxiliar lo será dos veces en opuestas direcciones.

Expuesto lo anterior, descompongamos el ciclo dado en un número infinito de ciclos elementales por medio de una serie de líneas adiabáticas y otra de isotermas infinitamente próximas entre sí, de tal suerte trazadas, que, dos á dos de clase distinta se corten en un punto del ciclo primitivo, como indica la figura 6. De esta manera queda descompuesto el ciclo primitivo en una serie de ciclos de Carnot como el *acdh*, y en otra serie de ciclos triangulares como el *abc*, cuyo contorno está formado por un arco de isoterma, otro de adiabática y otro del ciclo primitivo. Para cada uno de los ciclos de Carnot, antes hemos visto que verifica la fórmula de Clausius; en cuanto á los ciclos triangulares fácil nos será demostrar que para ellos también es aplicable.

En efecto, en cada uno de los ciclos triangulares, por ser reversibles, el trabajo exterior será igual al área de su figura, por consiguiente

$$E(dQ' - dQ'') = \text{área } abc$$

siendo  $dQ'$  y  $dQ''$  las cantidades de calor cambiadas por el cuerpo en los arcos *ab* y *ac*, respectivamente, y figurando en el primer miembro  $dQ'$  y  $dQ''$  con signos contrarios, pues si en recorrido *ab* toma calor el cuerpo, en el *ac* lo cederá, dado que la *bc* es isoterma. Pero el área *abc* es un infinitamente pequeño de segundo orden si se toman como de primero los arcos elementales; luego  $dQ'$  y  $dQ''$  difieren entre sí infinitamente poco. En cuanto á las temperaturas que el cuerpo en este ciclo puede tener, recordemos que *bc* es isoterma, y que, por tanto, los puntos *b* y *c* representan la misma temperatura, y veamos que el punto *a* es común á las dos *ab* y *ac*, y además tengamos en cuanto que cada una de estas líneas representa una variación elemental del cuerpo, de todo lo cual dedúcese que las temperaturas del cuerpo que más difieren en *ab* y *ac*, diferirán infinitamente poco. Por consiguiente, para un ciclo triangular

$$\frac{dQ'}{T} - \frac{dQ''}{T} = 0$$

ó bien

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

Probado ya que para cada uno de los ciclos elementales (triangulares y de Carnot) se verifica el teorema de Clausius, y visto en párrafo anterior que la división de un ciclo reversible por medio de líneas auxiliares en nada altera las propiedades del primitivo, con tal que estas líneas sean recorridas dos veces en opuestos sentidos, está demostrado que en todo ciclo reversible

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

6. COROLARIOS DEL TEOREMA DE CLAUSIUS.—ENTROPÍA.—Del teorema demostrado se deducen consecuencias de verdadera importancia; tales son las siguientes: Puesto que

$$\int \frac{dQ}{T}$$

para cualquier ciclo reversible es igual á cero, si consideramos dos ciclos que tengan una parte común, como en cada uno de ellos ha de verificarse esta propiedad, resulta que la integral expuesta, que corresponde á la parte común de los ciclos, sumada algebraicamente con cada una de las que corresponden á las partes diferentes, han de dar una suma nula. Es preciso, por lo tanto, que las integrales de la forma expresada, que corresponden á las partes diferentes de ambos ciclos, sean iguales, con lo que queda demostrado que dependen sólo de los estados inicial y final que afecta el cuerpo en una transformación cualquiera; ó lo que es lo mismo

$$\int \frac{dQ}{T} = S$$

cuando el cuerpo sufre una transformación reversible cualquiera, siendo  $S$  una función del estado del cuerpo, ó sea de

las variables fundamentales. Esta función ha sido designada por Clausius con el nombre de *entropía*.

De la expresión anterior también se saca

$$\frac{dQ}{T} = dS$$

en donde se ve que  $T$  es la función de integrabilidad de  $dQ$  que, como vimos en los Preliminares y ahora confirmamos, no es integrable.

Por último, adviértase que ésta última ecuación liga la temperatura y la cantidad de calor, siendo, por tanto, de importancia en todo estudio térmico.

IV

**RESUMEN ANALÍTICO**

---

Como en varias partes de este trabajo hemos hecho observar, el notable desenvolvimiento de la teoría del calor es debido casi por completo á la aplicación del análisis matemático, á los principios empíricos de esta Ciencia.

Traducidos ya cada uno de los principios fundamentales de la Termodinámica por una ecuación, estamos en el caso de plantear analíticamente el problema general de ella, estableciendo las varias relaciones necesarias para enlazar el trabajo mecánico y el calor.

La ecuación característica

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

El principio de Mayer

$$dU = dQ - A p dv$$

Y el de Clausius

$$T dS = dQ$$

forman un sistema de tres ecuaciones.

En ellas tenemos, además de las características  $p, v$  y  $t$ , las funciones  $U$  y  $S$  y la cantidad elemental de calor  $dQ$ . Como ya sabemos,  $U$  y  $S$  dependen ó son funciones de las mismas variables fundamentales ó características, y en cuanto á  $dQ$ , en los Preliminares expusimos cómo podía ser expresada en función

de dos de los coeficientes específicos, los cuales también dependen del estado del cuerpo.

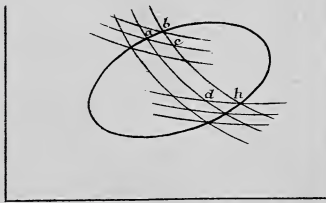
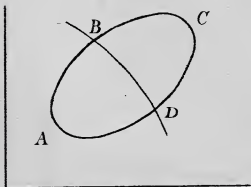
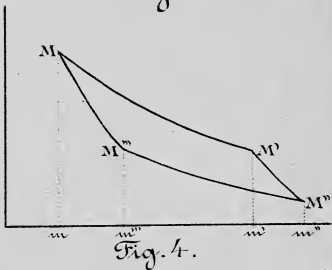
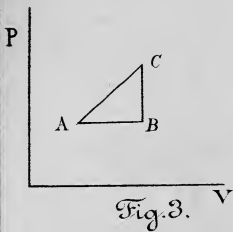
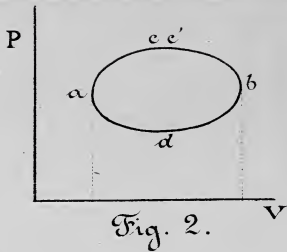
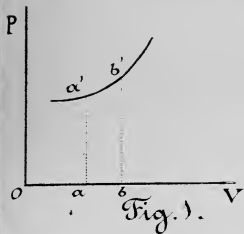
En resumen: cinco son las variables que entran en estas tres ecuaciones; las tres características y dos de los coeficientes específicos; mas como dos de ellas han de tomarse como datos en cualquier problema, éste resultará determinado, por lo menos analíticamente, quedándole, sin embargo, no pequeñas dificultades de índole puramente físicas.













# Índice.

**Página.**

PRÓLOGO. . . . . 5

## I.—PRELIMINARES

1.—Objeto y definición de la Termodinámica. . . . . 9  
2.—Variables fundamentales ó características. . . . . 10  
3.—Cantidades de calor. . . . . 11  
4.—Trabajo desarrollado en la dilatación y contracción de un cuerpo. 13  
5.—Ecuación característica. . . . . 15  
6.—Líneas de transformación.-Ciclos de calor.-Reversibilidad. . . 17  
7.—Coeficientes específicos.-Sus relaciones. . . . . 21

## II.—PRIMER PRINCIPIO FUNDAMENTAL

### (PRINCIPIO DE MAYER)

1.—Transformación del calor en trabajo y viceversa. . . . . 29  
2.—Equivalencia del calor y del trabajo. . . . . 30  
3.—Constancia del equivalente mecánico del calor. . . . . 33  
4.—Expresión analítica del principio de Mayer. . . . . 35

## III.—SEGUNDO PRINCIPIO FUNDAMENTAL

### (PRINCIPIO DE CLAUSIUS)

1.—Postulado de Clausius. . . . . 41  
2.—Ciclo de Carnot. . . . . 42  
3.—Teorema de Carnot. . . . . 44  
4.—Investigación de la forma de la función  $F$ . . . . . 48  
5.—Teorema de Clausius. . . . . 52  
6.—Corolarios del teorema de Clausius—Entropía. . . . . 56

IV.—RESUMEN ANALITICO 58





500888183

EUP T A 536.7 ABA

ESCUELA TÉCNICA DE PERITOS INDUSTRIALES  
DE SEVILLA

---

ESTANTE..... 2

T A B L A..... 5

NÚMERO..... 462

~~9~~  
A-  
E

S  
A  
N