

APUNTES DE ENERGETICA ELEMENTAL

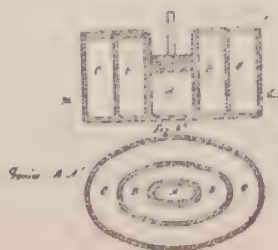
POR

DON MANUEL VELASCO DE PANDO
INGENIERO INDUSTRIAL, C. DE LA R. ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES DE MADRID, NUMERARIO
DE LA R. ACADEMIA SEVILLANA DE BUENAS LETRAS, ETC.

(Continuación)

19.º Construcción de un entropiómetro

Propongámonos construir un *entropiómetro*, es decir, un aparato capaz de medir la entropía de un fluido dado, suponiendo que se desconoce en absoluto la ecuación característica y toda otra propiedad del fluido considerado.



Sean v y t el volumen y la temperatura del cuerpo y v_0 , t_0 los valores iniciales convenidos como correspondientes a entropía nula.

Si hacemos sufrir a una porción del cuerpo una transformación adiabática hasta que t pase a t_0 y luego una transformación isoterma hasta que tenga el volumen v_0 , la variación de entropía será

$$\gamma_1 = \frac{Q_0}{t_0}$$

siendo Q_0 la cantidad de calor absorbida por el cuerpo durante la transformación isotérmica.

Basta, pues, medir Q_0 para calcular η .

El aparato constará (fig. 6.^a) de un cilindro A, un pistón D y una doble envolvente que pueda ser sucesivamente aislante o llenarse de agua a temperatura fija.

Para mantener esta constancia de t , precisará ir añadiendo, mientras se corre el pistón, cantidades medidas de agua caliente o fría a temperatura también medida.

La operación se realizará de la manera siguiente.

Se comenzará por hacer el vacío en las envolventes B y C del cilindro a fin de conseguir la mayor adiabaticidad posible. Enseguida se llenará el cilindro A con el fluido cuya entropía se busca. Un manómetro y un termómetro convenientemente dispuestos deben darnos la presión y la temperatura del fluido, al mismo tiempo que la altura del pistón nos puede indicar el volumen mediante una conveniente graduación. Fácil es también medir el peso para calcular el volumen específico.

Conocidos p v t , supongamos, para fijar las ideas, que sea $t > t_0$. Entonces hay que abandonar suavemente el pistón de modo que el fluido realice un trabajo a expensas de su energía interna y su temperatura irá disminuyendo. Alcanzada la temperatura t_0 , inmovilizaremos el pistón. Si en este momento el fluido ocupase el volumen v_0 , la operación estaría terminada. El estado v t de que hemos partido y el v_0 t_0 correspondiente a la entropía nula, estarían sobre una misma adiabática, lo cual indicaría que era también nula la entropía del cuerpo dado. Si no, tendríamos que llenar la cámara B de agua a la temperatura t_0 . Supongamos que el volumen del fluido sea en tal momento $> v_0$, precisaría entonces comprimir lentamente el fluido hasta que alcanzase el volumen v_0 . Pero a cada avance del pistón, hay aumento de calor en el cuerpo a causa del trabajo mecánico desarrollado. Este calor pasa al agua de la envolvente B, en la cual añadiremos cantidades medidas de agua fría para conservar la temperatura constante.

La cámara C sirve para evitar las pérdidas de calor al exterior.

Por la temperatura y peso del agua fría añadida, podemos deducir Q_0 y, por tanto, η .

Fácil es ver cómo se procedería si $t < t_0$. Habría entonces que comenzar por una compresión adiabática que elevase la temperatura. Y si terminada ésta, fuese el volumen $< v_0$, entonces realiza-

ríamos una dilatación isoterma durante la cual habría que añadir agua caliente a la cámara B.

El *Entropiómetro ideal*, sería el que aplicado al cuerpo, sin hacerle sufrir transformación alguna, permitiera medir su entropía, como se mide la temperatura con un termómetro, o bien por propiedades independientes, como se mide un volumen.

Lo primero es imposible para la entropía, porque ésta no tiende a igualarse, como la temperatura. Lo segundo resulta también hoy imposible, porque la entropía no se nos ha manifestado hasta ahora por propiedades intrínsecas especiales, distintas de los tránsitos de calor entre los cuerpos. En cambio, el volumen, no sólo interviene en los cambios de trabajo elástico, sino que se puede medir geométricamente por propiedades completamente independientes.

Ariés (*) ha propuesto otro sistema de entropiómetro, el cual comprende una máquina reversible de Carnot, y creo resultará mucho más complicado que el imaginado por mí y descrito en las líneas que preceden. Sin embargo, no niego que la aplicación práctica del mismo, exigiría precauciones grandes para aproximarse suficientemente a las condiciones teóricas. No creo, por las razones ya expuestas, que pueda llegarse a la construcción de entropiómetros verdaderamente prácticos.

20.º Determinación analítica de la entropía

Descartado el procedimiento de medición directa, lo que se hace en la práctica es calcular analíticamente el valor de η .

Esto es posible siempre que se pueda expresar dQ en función de las variables independientes, para una transformación elemental cualquiera.

El problema puede, según los casos, plantearse de diversos modos; pero lo más general es que sea conocida la relación que liga a las tres cantidades p , v , t y el valor de su calor específico a volumen constante, k , o el de su calor específico a presión constante k' .

Suponiendo que se tomen dos de las cantidades p v t por variables independientes, se obtienen, como es sabido, diferentes expresiones para dQ (**).

(*) E. Ariés.—Chaleur et Énergie.

(**) Véase Bertrand.—Thermodynamique.

Variables independientes	Valor de dQ	Ecuación de integrabilidad
1.º p, v	$dQ = k \frac{\partial t}{\partial p} dp + k' \frac{\partial t}{\partial v} dv$	$(k' - k) \frac{\partial t}{\partial p} \frac{\partial t}{\partial v} = At$
2.º v, t	$dQ = k dt + At \frac{\partial p}{\partial t} dv$	$\frac{\partial k}{\partial v} = At \frac{\partial^2 p}{\partial t^2}$
3.º p, t	$dQ = k' dt - At \frac{\partial v}{\partial t} dp$	$\frac{\partial k'}{\partial p} = -At \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$

En este cuadro, la primera columna representa los diferentes grupos de variables independientes que pueden adoptarse. En la segunda columna hemos puesto los valores correspondientes de dQ . La tercera columna indica la ecuación correspondiente de integrabilidad, o sea la condición que se obtiene expresando que dQ se hace integrable cuando se divide su valor por t .

Según la forma de la ecuación característica del cuerpo $\varphi(p, v, t) = 0$ y el calor específico que se suponga conocido, puede resultar más cómodo el empleo de una u otra de estas expresiones, resultando para $d\eta$ las siguientes:

$$(I) \quad d\eta = \frac{dQ}{t} = \frac{k}{t} \frac{\partial t}{\partial p} dp + \frac{k'}{t} \frac{\partial t}{\partial v} dv$$

$$(II) \quad d\eta = \frac{dQ}{t} = k \frac{dt}{t} + A \frac{\partial p}{\partial t} dv$$

$$(III) \quad d\eta = \frac{dQ}{t} = k' \frac{dt}{t} - A \frac{\partial v}{\partial t} dp$$

En virtud del párrafo 13.º, capítulo I, sabemos que estas expresiones son integrables.

Claro está que los valores de $d\eta$, como los de dQ , se refieren a la unidad de masa.

21.º Caso de los gases reales

Obedecen con mucha exactitud a la notabilísima ecuación de Van der Waals

$$(IV) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = Rt$$

Aplicaremos en este caso la ecuación (II) porque la $\frac{\partial p}{\partial t}$ es, en este caso, más sencilla que la $\frac{\partial v}{\partial t}$ que figura en la (III).

Se obtiene por diferenciación parcial de la (IV) respecto a t

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{R}{v-b}$$

y por tanto

$$(V) \quad \eta - \eta_0 = \int_{t_0}^t k \frac{dt}{t} + A \int_{v_0}^v \frac{R}{v-b} dv = \int_{t_0}^t k \frac{dt}{t} + AR \lg \frac{v-b}{v_0-b}$$

Debemos estudiar el valor de k . La experiencia nos enseña que k es muy aproximadamente constante, pero es preciso ver si esta hipótesis es compatible con la ecuación (IV).

Para ello aplicaremos la condición de integrabilidad

$$(VI) \quad \frac{\partial k}{\partial v} = At \frac{\partial^2 p}{\partial t^2}$$

que en el caso presente nos da

$$\frac{\partial k}{\partial v} = 0$$

Por tanto, como la ecuación (VI) supone que las variables independientes son v y t , k debe ser o constante o función de t . La hipótesis $k = \text{constante}$ es, pues, admisible y la expresión de la entropía será

$$(VII) \quad \eta - \eta_0 = k \lg \frac{t}{t_0} + AR \lg \frac{v-b}{v_0-b}$$

Experiencias minuciosas, han hecho ver que la constancia de k no es exacta a temperaturas elevadas. Esta cantidad contendría un término constante y otro proporcional a la temperatura. Es muy sencillo hacer en el cálculo que precede la modificación conveniente (*).

(*) Boulvin (J.)—Cours de Mécanique appliquée. Théorie des Machines Thermiques.—E. Bernard. Paris.

22.º Entropía de los líquidos

Apliquemos la expresión

$$d\eta = k' \frac{dt}{t} - A \frac{\partial v}{\partial t} dp$$

En rigor, el volumen de un líquido varía con la presión (experiencias clásicas de Amagat) y con la temperatura (coeficientes de dilatación absoluta); pero las variaciones son tan insignificantes respecto a las que toman los gases, que se puede, con bastante aproximación considerar $v = \text{constante}$, dentro de las temperaturas y presiones ordinarias.

Se tiene, pues,

$$\frac{\partial v}{\partial t} = 0$$

y la expresión anterior se reduce a

$$d\eta = k' \frac{dt}{t}$$

El calor específico k' es sensiblemente constante; y por tanto, resulta sencillamente

$$\eta - \eta_0 = k' \lg \frac{t}{t_0}$$

Para mayor exactitud (*), se pueden emplear valores de k' desarrollados por las potencias ascendentes de t . El cálculo no es, apenas, más complicado, porque la integración sigue siendo inmediata.

23.º Entropía de los vapores

Si habiendo tomado la unidad de masa de un líquido, elevamos su temperatura de t_0 a t , la fórmula anterior nos da el incremento de su entropía. Alcanzada la temperatura t , supongamos que una parte m de su peso se vaporiza. Siendo r el calor de vaporización, el aumento de entropía será

$$\int \frac{rdm}{t}$$

(*) Boulvín.—Obra citada.

Como la vaporización se realiza a presión constante y r lo es también

$$\int \frac{rdm}{t} = \frac{rm}{t}$$

Tendremos, en resumen, el aumento de entropía

$$\eta - \eta_0 = k \lg \frac{t}{t_0} + \frac{rm}{t}$$

Completada la vaporización, será $m = 1$. A partir de este momento, el vapor pasará a ser recalentado y se le podrá considerar como un gas, si se le sigue aplicando calor.

24.º La entropía en los sistemas heterogéneos

Hasta ahora, hemos considerado sólo cuerpos *homogéneos*, es decir; cuerpos cuya temperatura tenía igual valor en todos los puntos del espacio ocupado.

Consideremos ahora un sistema heterogéneo.

Siempre se le podrá descomponer en partes, *si es preciso* infinitamente pequeñas, en cada una de las cuales, la presión y la temperatura sean aproximadamente constantes.

Para cada parte, la entropía tiene un sentido preciso.

Y podemos decir, *por definición* que la entropía del sistema es igual a la suma de las entropías de las partes.

Expliquemos las palabras *si es preciso infinitamente pequeñas*.

Consideremos un recipiente de paredes impermeables al calor y dividido en dos por un tabique.

Un cuerpo ocupa una de las partes del recipiente a temperatura y presión dadas, y un segundo cuerpo la otra.

Para cada cuerpo, la entropía es calculable; la suma de las dos nos da la entropía del sistema. Aquí no ha habido que recurrir a la división en partes infinitamente pequeñas.

Pero cuando t varía en el interior del cuerpo según una ley continua, es claro que habrá que dividirlo en partes infinitamente pequeñas para aplicar a cada uno la expresión

$$\int \frac{dQ}{t}$$

Y entonces la entropía total se expresará por una integral múltiple.

25.º Variación de entropía en el conjunto formado por un cuerpo que recorre un ciclo de Carnot y sus dos focos térmicos correspondientes.—Aplicación a un ciclo cualquiera

Consideremos, como ejemplo, el conjunto formado por un cuerpo que recorre un ciclo de Carnot, un cuerpo que sirve de foco de calor y un cuerpo que sirve de refrigerante.

Supongamos sucesivamente que el ciclo sea reversible o irreversible y veamos la variación que experimenta la entropía del conjunto.

I.—CIRCO DE CARNOT REVERSIBLE.

Sea t_1 la temperatura del hogar, t_2 la del refrigerante, Q_1 la cantidad de calor cedida por aquél al cuerpo, Q_2 la recogida por el condensador.

Los aumentos de entropía de los cuerpos actuantes son

$$1.º \text{ Del hogar} \quad -\frac{Q_1}{t_1}$$

$$2.º \text{ Del fluido} \quad \frac{Q_1}{t_1} - \frac{Q_2}{t_2}$$

$$3.º \text{ Del refrigerante} \quad \frac{Q_2}{t_2}$$

El aumento de entropía del sistema es, pues,

$$E - E_0 = -\frac{Q_1}{t_1} + \frac{Q_1}{t_1} - \frac{Q_2}{t_2} + \frac{Q_2}{t_2} = 0$$

Vemos que el aumento de entropía es nulo, independientemente de que

$$\frac{Q_1}{t_1} - \frac{Q_2}{t_2} = 0$$

(Continuará)