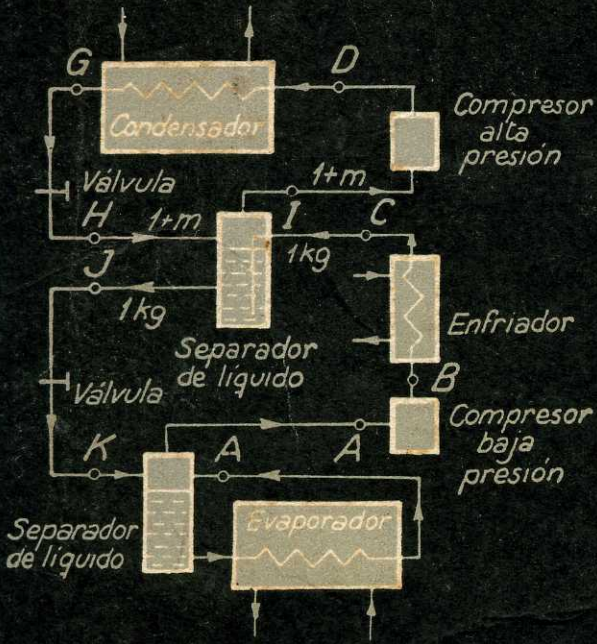


L. A. FACORRO RUIZ



8.<sup>o</sup> EDICION

# curso de termodinámica

con 310 problemas

Este libro, ampliamente conocido por los varios millares de ejemplares que se han impreso en las siete primeras ediciones, se presenta ahora aumentado y actualizado. Con ello el autor corresponde a la confianza que ha merecido esta obra en un vasto campo de actividades docentes y aplicadas, tales como escuelas técnicas, institutos superiores, universidades y oficinas técnicas de la especialidad, de este país y del exterior.

Es con legítimo orgullo que EDICIONES MELIOR tiene el honor de presentar esta 8ª edición, indispensable para la formación de los estudiantes de las escuelas industriales y que por su ampliación constituye un libro recomendado para los estudiantes universitarios de ciencias y de ingeniería, para el técnico industrial y para el profesional.

#### NOTA IMPORTANTE

Con cada ejemplar de esta obra se suministra sin cargo un sobre que contiene los ocho diagramas de Termodinámica que se detallan en este libro.

Comprado 5-1-78

150  
Carlos de  
MIGUEL

**CURSO DE TERMODINAMICA**

*con 310 problemas*

LORENZO A. FACORRO RUIZ

*Ingeniero Civil*

Profesor adjunto en la Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas de la Universidad Nacional de La Plata. Profesor titular en la Facultad Regional de Buenos Aires y en la Facultad Regional de Avellaneda de la Universidad Tecnológica Nacional.

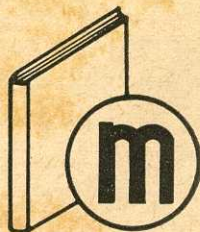
# CURSO DE TERMODINAMICA

*con 310 problemas*

Responde a los programas de los ciclos superiores de las escuelas nacionales de educación técnica

Obra ampliada para uso del estudiante universitario de ciencias y de ingeniería, del técnico industrial y del profesional

OCTAVA EDICIÓN  
CORREGIDA Y ACTUALIZADA



EDICIONES MELIOR

Pedro Echagüe 1489

Buenos Aires

1976

8ª edición, presentada por EDICIONES MELIOR,  
Pedro Echagüe 1489, Capital.  
Cantidad: 3.500 ejemplares.

© Copyright 1976 por Lorenzo A. Facorro Ruiz,  
Pozos 47, Buenos Aires. Reservados todos los  
derechos. Reproducción prohibida. Hecho el  
depósito que marca la ley 11.723.

*IMPRESO EN LA ARGENTINA*

---

Ilustración gráfica y presentación tapa: Lorenzo A. Facorro (h.). Composición mecánica  
y tipografía: Linotipia "Alfa", Luca 1354, Capital Federal. Impresión: Se terminó  
en enero de 1976 en los Talleres Gráficos Buschi, SAICI, Cochabamba 2271, Capital.

## PROLOGO DE LA TERCERA EDICION

*Este libro cumple ya sus diez años de vida. Debe adquirir, por lo tanto, la madurez y la rigurosidad propia de su edad, sin olvidar su misión esencial formativa.*

*Por esta causa, seguimos manteniendo la orientación inicial. Conservamos la mayor claridad y didáctica posible en la exposición de todos sus capítulos, completamos la obra con un número mayor de tablas y diagramas puestos al día, y suministramos numerosos problemas de aplicación, una parte de ellos resueltos y los otros con la respuesta a la vista, para la ejercitación del lector.*

*Hemos simplificado muchas demostraciones en forma de hacer la enseñanza más ágil y de aprovechar ese espacio para ampliar conceptos e información. No hemos olvidado a los estudiantes universitarios que emplean esta obra, y a través de la ampliación de la misma se han completado muchos temas para uso de los alumnos de ciencias y de ingeniería.*

*Las novedades que presentamos con respecto a las anteriores ediciones son, entre otras, las siguientes: a) se refieren las propiedades extensivas de los cuerpos a la masa de los mismos, y no al peso, que, aunque se especifique producido por la aceleración gravitatoria normal, particulariza la exposición y puede llevar a errores dimensionales; b) se amplía el estudio de los sistemas abiertos, tan útil para el desarrollo integral de la materia; c) se trata en un capítulo el tema gases reales destinado a los cursos de los institutos superiores; d) se explican los conceptos de energía utilizable y efectividad térmica imprescindibles para la enseñanza universitaria; e) se realiza una completa revisión y ampliación actualizada de los temas de Termodinámica aplicada.*

L. F. R.

Buenos Aires, noviembre de 1964.

## PROLOGO DE LA PRIMERA EDICION

*La importancia de la Termodinámica es indudable como materia previa fundamental y teórica al estudio de las máquinas de vapor, compresores, motores de combustión interna, máquinas frigoríficas, turbinas de vapor, turbinas de gas y en los procesos de acondicionamiento de aire. No se limita esta materia a las vastas aplicaciones técnicas mencionadas, sino que, estructurada mediante dos principios fundamentales de carácter universal, las conclusiones que de ellos surgen constituyen importantes temas de orden físico.*

*A pesar de lo que antecede, lo fundamental e interesante de sus temas no logra ser apreciado por muchos estudiantes, aun cuando hoy en día, con los continuos adelantos de la técnica, es imprescindible el conocimiento y dominio de esta materia.*

*En nuestro idioma existen excelentes obras, pero su consulta inicial y asimilación constituye muchas veces un escollo difícil de salvar, por las profundidades de ciertos temas y el uso del análisis matemático superior. No conocemos, en cambio, un texto medio similar al presente, de verdadera necesidad en la enseñanza y punto de partida para adquirir una buena base inicial.*

*Este libro es el resultado de varios años de experiencia en la cátedra de Hidráulica y Termodinámica en el ciclo superior de la Escuela Industrial de la Nación de Paraná, Entre Ríos, y se ha confeccionado desarrollando los distintos capítulos en la forma más clara y didáctica posible, completando la obra con las tablas y gráficos necesarios para que el lector pueda desenvolverse sólo con el texto, e incluyendo numerosos problemas de aplicación seleccionados y resueltos, que aclaran los distintos conceptos y permiten al estudioso adquirir una inmediata ejercitación práctica, fundamental en esta materia.*

*La obra responde, en general, a los programas de enseñanza técnica media, siendo recomendable para el uso de los alumnos de las escuelas industriales o aquellos que cursen ciclos técnicos similares. Pero no se limita a este objetivo, sino que, como puede apreciarse, ha sido ampliada en forma que pueda ser útil al técnico industrial a su egreso, lo mismo que al estudiante universitario y profesional en los temas y aplicaciones*

*que ella encara. Con lo cual creemos haber llenado un vacio en nuestra literatura técnica, que en Termodinámica no presenta cursos de esta indole.*

*No podemos silenciar nuestro reconocimiento a la Librería y Editorial "Alsina" por su meritoria labor en la realización de la presente edición, en la cual no ha escatimado ningún esfuerzo para su mejor presentación.*

L. F. R.

Paraná, Entre Ríos, noviembre de 1954.

## PROLOGO DE LA SEGUNDA EDICION

*El entusiasmo, cariño y sinceridad didáctica que se han puesto en este libro han sido apreciados por profesores, profesionales, técnicos, alumnos y estudiosos, a quienes ha resultado útil esta obra; ello explica su difusión amplia y en un vasto campo de distintas actividades docentes y prácticas, ya sea en las escuelas industriales como en los institutos superiores, universidades y oficinas técnicas de la especialidad, ya sea de este país o del exterior. Por ello el autor se hace un deber el agradecer a todas aquellas personas que han ponderado, recomendado o adoptado este trabajo.*

*Al presentar la segunda edición se ha mantenido en principio la primera orientación dada al libro, reafirmando su concepción original. Se ha efectuado una intensa y prolija revisión del mismo, en forma de salvar algunas erratas que en él existían y aclarar también algunos conceptos. Se han agregado algunas notas adicionales concordantes con el espíritu práctico de la obra, destinadas a aquellos que la empleen en institutos superiores y universitarios; se han actualizado algunos datos y se han ampliado algunas tablas, con lo cual se estima que el libro saldrá ganando en su conjunto y cumplirá aún mejor los fines indicados en su primer prólogo.*

L. F. R.

Buenos Aires, septiembre de 1959.

## CONTENIDO

|  |    |
|--|----|
| <i>Prólogos</i> .....  | v  |
| <i>Bibliografía</i> .....  | xv |
| <i>Capítulo I: CONCEPTOS FÍSICOS INICIALES</i> .....   | 1  |
| 1. Sistemas de unidades absolutos y gravitacionales. 2. Sistema de unidades empleado en Termodinámica técnica. 3. Formas de la energía. 4. Temperatura. 5. Conversión de escalas de temperaturas. 6. Calor. 7. Calor específico de sólidos y de líquidos. 8. Calorimetría. Ecuación fundamental. Balance térmico. 9. Equivalente mecánico del calor. 10. Problemas.  |    |
| <i>Capítulo II: PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA</i> .....   | 22 |
| 11. Sistema. Medio exterior. Clasificación de los sistemas. Parámetros. Equilibrio termodinámico. 12. Transformaciones. Ciclos. 13. Trabajo. 14. Antecedentes históricos del primer principio de la Termodinámica. 15. Primer principio de la Termodinámica. Sistemas cerrados. 16. Móvil perpetuo de primera especie. 17. Problemas.  |    |
| <i>Capítulo III: PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA (cont.)</i> .....  | 39 |
| 18. Primer principio de la Termodinámica. Sistemas abiertos con movimiento permanente. 19. Sistemas abiertos con movimiento permanente en los cuales no existe diferencia apreciable de energía cinética y potencial. Entalpía. 20. Aplicación del primer principio para los sistemas abiertos con movimiento permanente. 21. Movimiento permanente con dos o más masas que circulan. 22. Aplicación del primer principio de la Termodinámica para los sistemas abiertos con movimiento no permanente. 23. Aplicación del primer principio para sistemas abiertos con movimiento no permanente. 24. Propiedades de la función entalpía. 25. Problemas. |    |
| <i>Capítulo IV: GASES PERFECTOS</i> .....  | 55 |
| 26. Leyes de Boyle-Mariotte y de Charles - Gay Lussac. 27. Ecuación de estado de los gases perfectos. 28. Ley de Joule. 29. Calores específicos a presión y a volumen constante. Fórmula de Mayer. 30. Expresión de la   |    |

función entalpía para un gas perfecto. 31. Ley de Avogadro. El mol. Constante molar o universal de los gases perfectos. Calores molares a presión y a volumen constantes. 32. Mezcla de gases. Leyes de Dalton. Leyes de Amagat. 33. Masa molecular de una mezcla de gases. Constante *R*. 34. Conversión de la composición volumétrica de una mezcla gaseosa en composición gravimétrica y viceversa. 35. Calores específicos a presión y a volumen constante de una mezcla gaseosa. Energía interna. Entalpía. 36. Notas sobre las tablas 8 a 11. 37. Problemas.

**Capítulo V: GASES REALES** ..... 90

38. Generalidades. 39. Representación espacial de la ecuación de estado para gases perfectos y para sustancias reales. 40. Ecuación de Van der Waals. 41. Ecuaciones de Clausius, Wohl, Berthelot y Dieterici. 42. Ecuación de Beattie-Bridgeman. 43. Ecuación de estado general. 44. Coordenadas reducidas. Ley de los estados correspondientes. Ecuación de estado reducida. 45. Ley modificada de los estados correspondientes. 46. Coeficientes de compresibilidad. 47. Gráficos de compresibilidad. 48. Mezclas de gases reales. 49. Coeficientes fundamentales que se obtienen de la ecuación de estado. 50. Generalización de la noción de calor específico. Ecuaciones de Clausius. 51. Primer principio de la Termodinámica para las transformaciones de un gas real. Calores específicos. 52. Estrangulación de un gas real. Coeficiente de Joule-Thomson. 53. Punto de inversión. 54. Problemas.

**Capítulo VI: TRANSFORMACIONES DE UN SISTEMA GASEOSO** ..... 113

55. Curvas de expansión. 56. Curvas de compresión. 57. Transformaciones a volumen constante. 58. Transformaciones a presión constante. 59. Transformaciones isotérmicas. 60. Transformaciones adiabáticas. 61. Transformaciones politrópicas. Trazado de curvas isotérmicas y politrópicas. 62. Transformaciones adiabáticas considerando la variación de los calores específicos con la temperatura. 63. Análisis de curvas de expansión y de compresión en el plano presión-volumen. 64. Relación entre el trabajo mecánico y la energía de un gas. 65. Relación entre el trabajo de circulación y la entalpía de un gas. Transformaciones adiabáticas irreversibles. 66. Problemas.

**Capítulo VII: SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA** ..... 153

67. Rendimiento térmico. 68. Segundo principio de la Termodinámica. 69. Ciclo de Carnot. 70. Teorema de Carnot. 71. Ciclos y procesos reversibles e irreversibles. 72. Degradación de la energía. 73. Temperatura termodinámica. 74. Móvil perpetuo de segunda especie. 75. Problemas.

**Capítulo VIII: CICLOS IDEALES DE LAS MÁQUINAS QUE USAN GAS** ..... 168

76. Ciclo de la máquina de combustión externa. Ciclo Stirling. 77. Ciclo Ericsson. 78. Ciclos de la máquina de combustión interna. Ciclo Lenoir. 79. Ciclo Otto. 80. Ciclo Diesel. 81. Ciclo semidiesel. 82. Ciclo Joule o

Brayton. 83. Ciclo regenerativo de la turbina de gas. 84. Rendimiento térmico. Rendimiento indicado. Rendimiento mecánico. Rendimiento económico o total. 85. Problemas.

*Capítulo IX: VAPORIZACIÓN* ..... 190

86. Vaporización. 87. Calores en la vaporización. 88. Diagramas de vaporización. 89. Tablas del vapor de agua. Constantes características. 90. Entalpía del líquido y del vapor. 91. Vapor húmedo. 92. Vapor sobrecalentado. 93. Determinación de la humedad de un vapor. Calorímetro de estrangulación. 94. Vapores usados en las máquinas refrigerantes. 95. Problemas.

*Capítulo X: ENTROPÍA* ..... 212

96. Equivalencia de una transformación reversible con una isotérmica y dos adiabáticas. 97. Teorema de Clausius para un ciclo reversible. 98. Entropía. Concepto y analogía de Zeuner. 99. Diagrama entrópico  $T-S$ . 100. Variaciones de la entropía en las transformaciones de un gas. 101. Diagrama entrópico de gases. 102. Diagramas entrópicos de gases para calores específicos variables con la temperatura. 103. Representación de ciclos en el diagrama entrópico. 104. Ciclo frigorífico de Carnot en el diagrama entrópico. Coeficiente de efecto frigorífico. 105. Teorema de Clausius para un ciclo irreversible. 106. Variación de la entropía en las transformaciones de un sistema aislado. Degradación de la energía. 107. Trabajo en las transformaciones irreversibles. 108. Calor utilizable y energía no utilizable de una fuente térmica. 109. Energía utilizable de un sistema. 110. Efectividad térmica. 111. Nociones sobre energía libre y vinculada. 112. Potencial termodinámico. 113. Funciones de Massieu. 114. Problemas.

*Capítulo XI: ENTROPÍA (cont.)* ..... 269

115. Diagrama entrópico para el vapor de agua y para los flúidos condensables. 116. Diagrama entálpico entrópico o de Mollier. 117. Representación en el diagrama entrópico del trabajo externo y de la variación de energía interna y de entalpía. 118. Representación de una transformación politrópica en un diagrama entrópico. 119. Problemas.

*Capítulo XII: TERMODINÁMICA APLICADA. COMPRESORES* ..... 282

120. Compresores sin espacio nocivo. Potencia necesaria. 121. Compresor monocilíndrico considerando el espacio nocivo. 122. Cálculo de las dimensiones del cilindro de un compresor. 123. Aire libre. 124. Rendimientos. 125. Compresores de dos y de múltiples etapas. 126. Problemas.

*Capítulo XIII: CICLOS DE LAS MÁQUINAS Y TURBINAS DE VAPOR* ..... 301

127. Ciclo de Rankine. 128. Máquina de Rankine. 129. Diagrama del indicador. 130. Mejoras en los ciclos y en las instalaciones de vapor. 131. Ciclo

compound. 132. Ciclos con sobrecalentamiento. 133. Ciclos regenerativos con múltiples extracciones de vapor. 134. Ciclos regenerativos con múltiples extracciones de vapor y dos sobrecalentamientos. 135. Ciclos binarios con dos flúidos. 136. Problemas.

*Capítulo XIV: CICLOS DE LAS MÁQUINAS FRIGORÍFICAS* ..... 325

137. Generalidades. 138. Ciclos frigoríficos con régimen húmedo. 139. Ciclos frigoríficos con régimen seco. 140. Consumo de refrigerante. 141. Mejoras de los ciclos frigoríficos de compresión. 142. Ciclo frigorífico con doble compresión, subenfriamiento y doble estrangulación. 143. Ciclos con dos evaporadores. Ciclos con triple compresión. Ciclos binarios. 144. Ciclo inverso para la calefacción. Bomba de calor. 145. Ciclos de absorción. 146. Problemas.

*Capítulo XV: CIRCULACIÓN DE GASES Y DE VAPORES EN TUBERÍAS* ..... 342

147. Generalidades. 148. Ecuación general de la energía de gases y vapores en la circulación con movimiento permanente. Teorema de Bernoulli. 149. Régimen laminar y turbulento. Número de Reynolds. Velocidad crítica. 150. Pérdidas de carga por rozamiento. Factor de fricción. 151. Pérdidas de carga por variaciones de sección, cambios de dirección y singularidades. Longitud equivalente. 152. Criterio para dimensionar tuberías. 153. Problemas.

*Capítulo XVI: TOBERAS, DIFUSORES Y ORIFICIOS* ..... 360

154. Derrame por toberas. 155. Gasto o caudal. Determinación de las secciones de la tobera. 156. Influencia de la velocidad inicial. Rendimiento de una tobera. 157. Difusores. 158. Eyector. 159. Orificios. 160. Problemas.

*Capítulo XVII: AIRE HÚMEDO* ..... 383

161. Humedad absoluta y relativa. 162. Volumen específico y densidad del aire húmedo. 163. Tablas con las constantes características del aire húmedo saturado. 164. Punto de rocío. 165. Temperatura de saturación adiabática. 166. Psicrómetro. Temperatura de bulbo húmedo. 167. Transformaciones del aire húmedo. 168. Diagramas de calor del aire húmedo. 169. Mezclas de dos o más masas de aire húmedo. 170. Mezcla de una masa de aire húmedo con agua o vapor de agua y cambio de calor. 171. Mezcla de una masa de aire húmedo con vapor de agua. 172. Mezcla de una masa de aire húmedo con agua. 173. Secado de productos industriales mediante circulación de aire. 174. Tablas y diagramas psicrométricos. 175. Problemas.

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| <i>Notas adicionales</i> ..... | 415 |
|--------------------------------|-----|

176. Nociones sobre transmisión del calor. 177. Ecuación de Clapeyron.  
178. Mezcla de gases y vapores. 179. Problemas.

*Indice de tablas.*

|  |     |
|--|-----|
| Nº 1. Conversión de escalas termométricas .....  | 421 |
| Nº 2. Equivalencia entre la kilocaloría y la British Thermal Unit (Btu) .....  | 422 |
| Nº 3. Calores específicos de algunos metales y sustancias simples según la NBS (National Bureau Standards) .....     | 423 |
| Nº 4. Expresión del calor molar en función de la temperatura para algunos metales .....                              | 424 |
| Nº 5. Calores específicos medios entre 0 y 100° C de algunos cuerpos sólidos y líquidos .....                        | 425 |
| Nº 6. Calor específico verdadero del agua, exenta de aire, a la presión constante de 1 atm .....                     | 426 |
| Nº 7. Factores de conversión para las distintas unidades de energía .....  | 427 |
| Nº 8. Equivalencia de las unidades de presión .....  | 428 |
| Nº 9. Constantes características de los gases .....  | 429 |
| Nº 10. Calores molares a presión constante de algunos gases entre 0 y $t^{\circ}$ C .....                            | 430 |
| Nº 11. Calores molares a presión constante de algunos gases .....  | 431 |
| Nº 12. Constantes críticas y de van der Waals .....  | 432 |
| Nº 13. Constantes de la ecuación de Beattie y Bridgeman .....  | 433 |
| Nº 14. Valores del coeficiente de compresibilidad para el aire .....   | 435 |
| Nº 15. Valores del coeficiente de compresibilidad para el anhídrido carbónico .....                                  | 435 |
| Nº 16. Valores del coeficiente de compresibilidad para el hidrógeno .....  | 436 |
| Nº 17. Valores del coeficiente de compresibilidad para el nitrógeno .....  | 436 |
| Nº 18. Valores del coeficiente de compresibilidad para el oxígeno .....  | 437 |
| Nº 19. Variaciones politrópicas de los gases .....   | 438 |
| Nº 20. Tablas del vapor de agua. Constantes características .....  | 440 |
| Nº 21. Vapor de agua sobrecalentado .....  | 442 |
| Nº 22. Características del vapor saturado de amoníaco .....  | 448 |
| Nº 23. Presión del aire, temperatura media y volumen específico en función de la altura sobre el nivel del mar ..... | 449 |

|  |     |
|--|-----|
| Nº 24. Viscosidad dinámica de los flúidos .....  | 450 |
| Nº 25. Viscosidad cinemática de los flúidos .....  | 451 |
| Nº 26. Constantes características del aire húmedo saturado a la presión<br>de 760 mm de mercurio .....   | 452 |
| Nº 27. Tablas psicrométricas para la determinación de la humedad relativa<br>con una presión atmosférica de 755 mm de mercurio .....   | 453 |
| <i>Notas adicionales de la quinta edición</i> .....  | 454 |
| 180. Energía utilizable de un vapor. 181. Diagramas energía utilizable-<br>entropía. 182. Energía utilizable de un combustible. 183. Análisis exergetico<br>de un ciclo.   |     |
| <i>Notas adicionales de la sexta edición</i> .....   | 460 |
| <i>Al capítulo I:</i> 184. Casos particulares del primer principio de la Termodi-<br>námica para las transformaciones abiertas de un sistema cerrado. 185. Pro-<br>blemas. <i>Al capítulo VI:</i> 186. Problemas. <i>Al capítulo VII:</i> 187. Teorema<br>de Carnot y consecuencias. 188. Problemas. <i>Al capítulo X:</i> 189. Problemas. |     |
| <i>Detalle de diagramas</i> (fuera del texto, en sobre adjunto) .....  | 465 |
| Del autor .....  | 467 |

## BIBLIOGRAFIA

- American Institute of Physics Handbook*. Nueva York, 1963.
- Bados, J. M.: "Resolución de la ecuación de estado de Beattie-Bridgeman". *Ciencia y Técnica*, n° 525, Buenos Aires, marzo de 1946.
- Batana, J. P.; Galloni, E.: *Física Experimental. Calor*. Buenos Aires, 1931.
- Castiñeiras, J. R.: *Termodinámica*. C. E. I., Buenos Aires, 1931.
- Crowther, J. G.: *J. Prescott Joule, William Thomson y J. Clerk Maxwell*. Buenos Aires, 1945.
- Darmois, E.: *El estado líquido de la materia*. Buenos Aires, 1947.
- Dodge, B. F.: *Chemical Engineering Thermodynamics*. Nueva York, 1944.
- Dubbel, H.: *Manual del constructor de máquinas*. Buenos Aires, 1945.
- Emswiler, J.: *Termodinámica*. Buenos Aires, 1947.
- Estrada, A. de: *Termodinámica Técnica*. Buenos Aires, 1951.
- Faires, V. M.; Brewer, A. V.; Simmang, C. M.: *Problems on Thermodynamics*, Nueva York, 1957.
- Faires, V. M.: *Thermodynamics*. Nueva York, 1962.
- García, C. A.: "Sobre los conceptos de energía utilizable de un sistema y de efectividad térmica de un ciclo o de una transformación". *Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas de La Plata*, 1954.
- Glasstone, S.: *Termodinámica para químicos*. Madrid, 1955.
- Hütte: *Manual del Ingeniero*. Buenos Aires, 1948.
- Keenan, J. H.; Keyes, F. G.: *Thermodynamics properties of steam*. Nueva York, 1937.
- Komarov, N. S.: *Tratado de refrigeración*. Buenos Aires, 1958.
- Lee, J. F.; Sears, F. W.: *Thermodynamics*. Nueva York, 1963.
- Lucini, M.: *Termodinámica aplicada*. Barcelona, 1945.
- Nelson, L. C.; Obert, E. F.: "Generalized compressibility charts". *Chemical Engineering*, vol. 61, julio de 1964, Nueva York.
- Obert, E. F.: *Concepts of Thermodynamics*. Nueva York, 1960.
- Palacios, Julio: *Termodinámica aplicada*. Madrid, 1951.
- Perry, J. N.: *Chemical Engineer's Handbook*. Nueva York, 1963.
- Perucca, E.: *Física general y experimental*. Barcelona, 1953.
- Prelat, C. E.: *Los fenómenos térmicos*. Buenos Aires, 1951.
- Quinterno, E. A.: "Diagrama entrópico, energético y entálpico para los gases perfectos". *Ciencia y Técnica*, n° 449, Buenos Aires, noviembre de 1943.
- Rogers, G. F. C.; Mayhew, Y. R.: *Engineering Thermodynamics, Work and Heat Transfer*. Londres, 1957.
- Schüle, W.: *Termodinámica Técnica*. Turín, 1925.
- Servicio Meteorológico Nacional: *Tablas Psicrométricas*. Buenos Aires, 1947.
- Stradelli, A.: *Aire acondicionado*. Buenos Aires, 1946.
- Vukalovitch, M. P.: *Thermodynamic properties of water and steam*. Berlín, 1958.

## CAPÍTULO I

### CONCEPTOS FISICOS INICIALES

1. SISTEMAS DE UNIDADES ABSOLUTOS Y GRAVITACIONALES. Para la medición de las magnitudes físicas se emplean dos clases de sistemas de unidades. Los primeros son los *absolutos* y tienen como unidades fundamentales la masa, la longitud y el tiempo (MLT), y los segundos son los *gravitacionales*, que tienen como unidades fundamentales la fuerza, la longitud y el tiempo (FLT).

Dentro de los primeros recordaremos al *sistema absoluto CGS*, cuyas iniciales corresponden, respectivamente, al *centímetro*, al *gramo masa* y al *segundo*.

El *centímetro* corresponde a la centésima parte de la unidad llamada *metro*, la cual ha sido últimamente precisada por la Undécima Conferencia Internacional de Pesas y Medidas, reunida en París en octubre de 1960. El metro corresponde a una longitud igual a 1 650 763,73 longitudes de onda en el vacío de la radiación correspondiente a la transición entre los niveles  $2p_{10}$  y  $5d_5$  del átomo de krypton 86. Esta nueva unidad permite obtener observaciones con una precisión de  $10^{-9}$  m.

El *segundo* se define como la  $1/86\,400$  parte del día solar medio, tal como ha sido actualmente calculado por la Oficina Internacional del Servicio de la Hora, bajo el control de la Unión Astronómica Internacional, y el *gramo masa* es igual a la milésima parte del kilogramo masa, cuyo prototipo internacional de platino iridio, sancionado por la Conferencia Internacional de Pesas y Medidas reunida en París en 1889, se encuentra depositado en el pabellón de Breteuil, en Sèvres.

La *unidad de fuerza* resulta derivada y es la *dina*, la cual comunica al gramo masa una aceleración de un centímetro por segundo por segundo. Por lo tanto, de acuerdo con la ecuación de Newton  $F = m \cdot a$ , resulta

$$1 \text{ dina} = 1 \text{ g} \times 1 \text{ cm/seg}^2,$$

o sea, en forma dimensional,

$$[F] = M \cdot L \cdot T^{-2} = \text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{seg}^{-2} = \text{dina}.$$

La *unidad derivada de trabajo es el ergio*, que equivale al trabajo realizado por la fuerza de una dina cuyo punto de aplicación se desplaza de un centímetro en la dirección de la fuerza; por lo tanto,

$$1 \text{ ergio} = 1 \text{ dina} \times 1 \text{ cm},$$

y en forma dimensional,

$$[W] = M \cdot L \cdot T^{-2} \cdot L = M \cdot L^2 \cdot T^{-2} = g \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-2} = \text{erg}.$$

Como las unidades de este sistema son pequeñas, su utilidad se limita a la Física Experimental, y para su mejor aplicación en la técnica debemos considerar el *sistema absoluto MKS*, cuyas iniciales corresponden a las unidades fundamentales *metro, kilogramo masa y segundo*. También en este sistema la unidad de fuerza resulta derivada y es el *newton*, que comunica al kilogramo masa una aceleración de un metro por segundo por segundo. Por lo tanto, de acuerdo con el segundo principio de la Dinámica, resulta

$$1 \text{ newton} = 1 \text{ kg} \times 1 \text{ m/seg}^2. \quad [1-I]$$

La *unidad derivada de trabajo es el joule*, que es igual al trabajo realizado por la fuerza de 1 newton cuyo punto de aplicación se desplaza de un metro en la dirección de la fuerza; por lo tanto,

$$1 \text{ joule} = 1 \text{ newton} \times 1 \text{ m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{seg}^2. \quad [2-I]$$

Dentro de los sistemas gravitacionales mencionaremos el *práctico o técnico*. Sus unidades fundamentales son las de longitud, de peso y de tiempo, adoptándose el *metro*, el *kilogramo fuerza* y el *segundo*. El *kilogramo fuerza*, unidad todavía no definida, equivale al peso del prototipo de platino iridio, depositado en el pabellón de Breteuil, cuando dicha masa es atraída por la tierra mediante la *aceleración normal gravitatoria*:

$$g_n = 9,80665 \text{ m/seg}^2,$$

valor establecido por la Comisión Internacional de Pesas y Medidas.

Según esta definición, si consideramos un kilogramo masa sometido a la aceleración normal de la gravedad, este kilogramo masa pesará un kilogramo fuerza, pero no constituirá la unidad de masa de este sistema. Para establecerla consideraremos que en la fórmula  $m = P/g$ , para una masa  $m = 1$ , debe ser  $P = g$ ; por lo tanto, la unidad técnica de masa estará dada por la masa de un cuerpo cuyo peso es igual a la aceleración de la gravedad en el lugar en que se encuentra. Su ecuación de dimensión será

$$[M] = \frac{\text{kg}'}{\text{m/seg}^2} = \frac{\text{kg}' \cdot \text{seg}^2}{\text{m}} = \text{UTM};$$

por lo tanto, de acuerdo con el segundo principio, podemos escribir

$$1 \text{ kg}' = 1 \text{ UTM} \times 1 \text{ m/seg}^2.$$

Obsérvese que para diferenciar las unidades de fuerza de las de masa se ha agregado un apóstrofe a los símbolos de las primeras; así,  $g$  y  $\text{kg}$  indican gramos masa y kilogramos masa, mientras que  $g'$  y  $\text{kg}'$  se refieren, respectivamente, al gramo fuerza y al kilogramo fuerza.

En este sistema la unidad derivada de trabajo será el kilográmetro, que indicaremos con la notación  $\text{kgm}$ , y equivale al trabajo realizado

por la fuerza de un kilogramo cuyo punto de aplicación se desplaza de un metro en la dirección de la fuerza, o sea,

$$[W] = F \cdot L = 1 \text{ kg}' \times 1 \text{ m} = 1 \text{ kgm.}$$

2. SISTEMA DE UNIDADES EMPLEADO EN TERMODINÁMICA TÉCNICA. El Instituto Argentino de Racionalización de Materiales ha publicado su norma Iram 2 estableciendo las unidades más usuales, que en principio se adaptan al sistema absoluto MKS, y acepta como unidades mecánicas provisionales al kilogramo fuerza y a varias otras que se derivan de él (kilográmetro, kilogramo fuerza por centímetro cuadrado, kilocaloría, etc.). Se observa la ventaja de ir olvidando estas últimas para entrar definitivamente en el sistema absoluto MKS, una vez que ellas queden desplazadas.

La Termodinámica técnica y la aplicada, lamentablemente, emplean un *sistema mixto de unidades*. Bien es cierto que existen fundadas razones para que ello suceda, motivadas por la bibliografía existente, las tablas y el uso diario de magnitudes que resultan sumamente familiares medidas en este sistema. Ello es motivo para que el mismo se mantenga con la denominación *FMLT*, pues emplea como unidad de fuerza el kilogramo fuerza, de masa el kilogramo masa, de longitud el metro y de tiempo el segundo.

La sustitución del kilogramo fuerza por el newton nos llevaría inmediatamente al MKS, y esta observación permite emplear las fórmulas generales de la Mecánica agregando a las mismas un simple *factor de conversión dimensional* que relaciona el newton con el kilogramo fuerza o, lo que es lo mismo, el joule con el kilográmetro. Para establecerlo consideraremos, de acuerdo con el segundo principio de la dinámica, que

$$1 \text{ kg}' = 1 \text{ kg} \times g_n \text{ m/seg}^2$$

y

$$1 \text{ newton} = 1 \text{ kg} \times 1 \text{ m/seg}^2.$$

Dividiendo miembro a miembro se halla

$$\frac{1 \text{ kg}'}{1 \text{ newton}} = \frac{g_n}{1} = g_c,$$

o sea,

$$1 \text{ kg}' = g_c \text{ newton};$$

[3-I]

entonces se observa que la relación entre el  $\text{kg}'$  y el newton está dada por la cantidad  $g_c$ , que es una constante dimensional, y que en la [3-I] nos indica que cada kilogramo fuerza equivale a  $g_c$  newton; por lo tanto, hay

$$g_c \text{ newton/kg}' = 9,80665 \text{ newton/kg}'.$$

[4-I]

Esta constante dimensional  $g_c$  tiene el mismo valor que la aceleración normal gravitatoria  $g_n$ , pero observamos que responde a otro concepto y dimensionalmente tiene una unidad distinta. Si multiplicamos

los dos miembros de la [3-I] por 1 metro y tenemos presente la [2-I], resulta  $1 \text{ kgm} = g_c \text{ joule}$ . Podemos entonces escribir

$$g_c = 9,80665 \text{ joule/kgm.} \quad [5-I]$$

3. FORMAS DE LA ENERGÍA. La *energía* es la capacidad que posee un cuerpo o un sistema de cuerpos para poder desarrollar un trabajo; se presenta en la naturaleza bajo muchas formas diferentes.

La *energía potencial* es la de un cuerpo o de un sistema en reposo; es energía de posición, energía estática o energía que valora la posibilidad de la realización de un trabajo con respecto a un nivel determinado. Así, posee este tipo de energía un objeto colocado a una cierta altura sobre el suelo, un embalse de agua, un resorte comprimido, una banda de goma estirada, etc.

Esta energía supone, por lo tanto, la capacidad de poder desarrollar un trabajo, y al efectuarlo, ella disminuye de una cantidad igual al trabajo realizado y se obtiene otra forma de energía equivalente. Al actuar fuerzas elásticas, como en el ejemplo del resorte comprimido o de la banda de goma extendida, la energía potencial se obtiene calculando la integral

$$E_p = \int_0^h F \cdot dh, \quad [6-I]$$

siendo  $F$  la intensidad instantánea de la fuerza que se aplica y  $dh$  el desplazamiento elemental que se produce bajo la acción de  $F$ . La [6-I] puede resolverse al conocer la ley de variación de  $F$  entre 0 y  $h$ ; así, por ejemplo, si  $F$  es constante, la [6-I] se transforma en  $E_p = F \cdot h$ , y si  $F$  varía proporcionalmente con los desplazamientos efectuados desde 0 hasta  $F$ , la [6-I] da  $E_p = F \cdot h/2$ .

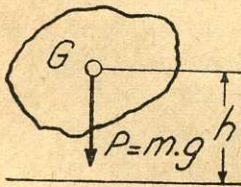


FIG. 1

La energía potencial de un cuerpo o de un sistema de cuerpos con respecto a un nivel determinado (fig. 1) se expresa por la fórmula

$$E_p = m \cdot g \cdot h = P \cdot h, \quad [7-I]$$

en la cual  $P$  es el peso del cuerpo o sistema,  $m$  su masa,  $g$  la aceleración de la gravedad del lugar y  $h$  la altura del centro de gravedad sobre el nivel de comparación. Si tomamos  $m$  en kilogramos,  $g$  en  $\text{m/seg}^2$  y  $h$  en metros, obtenemos, en el sistema MKS,  $P$  en newton y  $E_p$  en joule; por lo tanto, en dicho sistema

$$E_p = m \cdot g \cdot h \quad \text{en joule.}$$

Para pasar al kilográmetro consideramos la [5-I], y entonces resulta

$$E_p = \frac{m \cdot g \cdot h}{g_c} \quad \text{en kgm,} \quad [8-I]$$

pues la unidad de la anterior es joule/(joule/kgm) = kgm. Si en la [8-I] suponemos que  $m = 1$ , obtendremos la energía por unidad de masa:

$$E_p = \frac{g \cdot h}{g_c} \quad \text{en} \quad \frac{\text{kgm}}{\text{kg}} \quad [9-I]$$

y, evidentemente, la dimensión de la anterior no puede simplificarse, pues el numerador (kgm) es igual al producto del kilogramo fuerza por el metro y en el denominador aparece el kilogramo masa.

En Termodinámica muy frecuentemente deben emplearse unidades térmicas, y entonces debemos pasar del kilográmetro a la kilocaloría, para lo cual, mediante la equivalencia

$$1 \text{ kcal}_{\text{NBS}} = 426,66 \text{ kgm}, \quad [10-I]$$

se expresa la relación entre la kilocaloría definida (National Bureau of Standards) y el kilográmetro. Llamando  $A$  al equivalente térmico del trabajo,

$$A = \frac{1 \text{ kcal}_{\text{NBS}}}{426,66 \text{ kgm}} = 0,0023438 \text{ kcal}_{\text{NBS}}/\text{kgm}, \quad [11-I]$$

podremos escribir las [8-I] y [9-I] así:

$$E_p = A \frac{m \cdot g \cdot h}{g_c} \quad \text{en} \quad \text{kcal} \quad [12-I]$$

y

$$E_p = A \frac{g \cdot h}{g_c} \quad \text{en} \quad \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}. \quad [13-I]$$

Como la variación de la aceleración local de la gravedad  $g$  sobre la superficie de la tierra es pequeña, pues oscila entre unos  $9,83 \text{ m/seg}^2$  en el polo y  $9,78 \text{ m/seg}^2$  en el ecuador, la relación  $g/g_c$  da valores comprendidos entre 1,002 y 0,997. Ello justificaría considerar que  $g \approx g_c$  y simplificar estas fórmulas cuando se trabaja con regla de cálculo, lo cual equivale a suponer que el kilogramo masa de sustancia pesa en cualquier lugar de la tierra un kilogramo fuerza. Para la latitud de la ciudad de Buenos Aires el valor de  $g$  es  $9,79669 \text{ m/seg}^2$ , y entonces la relación  $g/g_c$  resulta 0,99898.

La *energía cinética* es la que posee un cuerpo o un sistema en movimiento en virtud de su masa y de la velocidad que lleva. Así, presenta esta forma de la energía un cuerpo que cae, un caudal de agua, el viento, etc. Se expresa por la fórmula

$$E_c = \frac{1}{2} m \cdot V^2. \quad [14-I]$$

Tomando  $m$  en kilogramos y  $V$  en m/seg, la anterior queda definida en

$$\text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{seg}^2 = \text{newton} \cdot \text{m} = \text{joule},$$

y para pasar al kgm, la aplicación de la [5-I] nos conduce a

$$E_c = \frac{m \cdot V^2}{2 g_c} \quad \text{en kgm.} \quad [15-I]$$

Para  $m = 1$  la energía cinética por unidad de masa resulta

$$E_c = \frac{V^2}{2 g_c} \quad \text{en } \frac{\text{kgm}}{\text{kg}}, \quad [16-I]$$

y expresando estas dos últimas fórmulas en unidades térmicas,

$$E_c = A \frac{m \cdot V^2}{2 g_c} \quad \text{en kcal} \quad [17-I]$$

y

$$E_c = A \frac{V^2}{2 g_c} \quad \text{en } \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \quad [18-I]$$

para cualquier lugar de la tierra en que, evidentemente, la masa  $m$  es independiente del valor de la aceleración local de la gravedad  $g$ . En cambio,  $E_c$  puede depender de  $g$  por intermedio de la velocidad si el cuerpo modifica su nivel.

Existen muchas otras formas de la energía. La almacenada en el carbón o en otros combustibles se llama *energía química*, la transportada por un rayo de luz o por las ondas de un transmisor de telefonía es *energía radiante*, en la región que rodea a un imán existe *energía magnética* y la corriente eléctrica produce *energía eléctrica*.

Las experiencias de James Prescott Joule, efectuadas en la década 1840-1850, midieron la cantidad de calor producida por un trabajo mecánico, siendo ello la base que permitió confirmar que el calor era una forma de la energía, oponiéndose a la teoría que hasta entonces existía y que consideraba al mismo como un fluido imponderable. El calor o *energía térmica* es otra forma de la energía.

4. TEMPERATURA. La temperatura de un cuerpo es su *estado térmico* considerado con referencia a su posibilidad de transmitir calor a otros cuerpos. Nuestro sentido del tacto nos da una indicación imprecisa de este estado, y en esta forma diremos que un cuerpo está frío, otro tibio, un tercero caliente, pero indudablemente no es posible conformarse con una referencia tan incompleta.

Por esta causa, mediante el empleo de distintas sustancias termométricas, se puede individualizar el estado térmico de una sustancia con la indicación de un número relacionado con una determinada escala de temperatura. Lógicamente, para estados térmicos iguales este número debe tener siempre el mismo valor.

Las *escalas de temperaturas* se han establecido asignando los números mayores a los estados térmicos superiores, que son los que producen en los cuerpos la sensación de más calientes, y estableciendo los números menores para los estados térmicos inferiores, que corresponden a los

cuerpos más fríos. Toda escala debe referirse a puntos fijos, los cuales deben corresponder a estados térmicos perfectamente definidos, como el del hielo en fusión a la presión atmosférica normal (1,03323 kg'/cm<sup>2</sup>), o también el de los vapores de agua en ebullición sometidos a dicha presión.

Las distintas escalas termométricas son:

1) *La escala centígrada o de Celsius*, que asigna el cero al estado térmico correspondiente al hielo en fusión a la presión atmosférica normal, y la temperatura de cien grados a la de los vapores de agua en ebullición sometidos a dicha presión. Las temperaturas de esta escala las designaremos con la letra  $t$  y la abreviatura °C (grado centígrado).

2) *La escala Reaumur*, que asigna los grados cero y ochenta, respectivamente, a los estados térmicos anteriores. Expresando la temperatura en esta escala con la designación °R (grados Reaumur), se tendrán las siguientes equivalencias:

$$0^{\circ} \text{C} = 0^{\circ} \text{R} \quad \text{y} \quad 100^{\circ} \text{C} = 80^{\circ} \text{R}.$$

3) *La escala Fahrenheit*, que establece los grados 32 y 212 para los estados térmicos mencionados. Designando la temperatura en esta escala con la abreviatura °F, se pueden establecer las siguientes equivalencias:

$$0^{\circ} \text{C} = 0^{\circ} \text{R} = 32^{\circ} \text{F} \quad \text{y} \quad 100^{\circ} \text{C} = 80^{\circ} \text{R} = 212^{\circ} \text{F}.$$

4) *La escala centígrada absoluta o de Lord Kelvin*, a la cual corresponden los grados 273,16 y 373,16 para los estados térmicos mencionados. Expresando las temperaturas medidas en esta escala con la letra  $T$  y la abreviatura °K, puede expresarse en general que

$$T^{\circ} \text{K} = t^{\circ} \text{C} + 273,16 \approx t^{\circ} \text{C} + 273,$$

por lo que el punto cero de esta escala absoluta corresponderá a la temperatura centígrada  $t = -273,16^{\circ} \text{C}$ .

5) *La escala Fahrenheit absoluta o de Rankine*, para la cual corresponden los grados 491,69 y 671,69, respectivamente, para los estados térmicos mencionados. Ello equivale a establecer que el cero absoluto se halla a la temperatura de  $-459,69^{\circ} \text{F}$ , pudiendo escribir, además,

$$T^{\circ} \text{F abs} = t^{\circ} \text{F} + 459,69 \approx t^{\circ} \text{F} + 460.$$

5. CONVERSIÓN DE ESCALAS DE TEMPERATURAS. En las indicaciones de esta obra utilizaremos la escala centígrada, ya sea de Celsius o absoluta. Las fórmulas de conversión son muy simples, pues

$$T = t + 273,16 \quad \text{y} \quad t = T - 273,16.$$

De esta manera, tenemos que una temperatura de 40°C equivale a  $T = 40 + 273,16 = 313,16^{\circ} \text{K}$ , y una temperatura de 513,16°K es igual a  $t = 513,16 - 273,16 = 240^{\circ} \text{C}$ .

Para convertir grados centígrados en Reaumur o en Fahrenheit, o recíprocamente, consideraremos, de acuerdo con la figura 2, que debemos establecer la equivalencia de temperaturas para un mismo estado térmico; por ejemplo, el *A*. La variación de temperatura entre el punto fijo inferior y *A* es igual a *t*, *R* y *F* - 32 para cada escala. La relación entre esta cantidad y la variación total de temperatura entre los puntos fijos debe darnos el mismo valor en cualquier escala, por cuanto el punto *A* nos está indicando un mismo estado térmico; por lo tanto, puede escribirse que

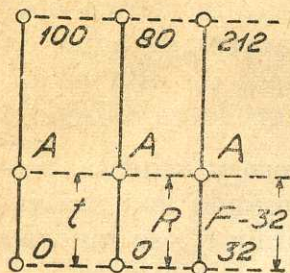


FIG. 2

$$\frac{t}{100} = \frac{R}{80} = \frac{F - 32}{180} \quad [19-I]$$

fórmula que se aplica para la conversión de escalas de temperaturas. Del primero y segundo miembro resulta

$$t = \frac{5}{4} R \quad \text{y} \quad R = \frac{4}{5} t,$$

lo cual nos permite reducir grados Reaumur a centígrados y recíprocamente. Del primero y del tercer miembro de la [19-I] se obtiene

$$t = \frac{5}{9} (F - 32) \quad \text{y} \quad F = \frac{9}{5} t + 32,$$

con lo cual se puede establecer la equivalencia entre los grados centígrados y los Fahrenheit. Si finalmente consideramos el segundo y el tercer miembro de la [19-I], se llega a

$$R = \frac{4}{9} (F - 32) \quad \text{y} \quad F = \frac{9}{4} R + 32,$$

fórmulas que se emplean para convertir grados Fahrenheit en Reaumur y recíprocamente.

Para las aplicaciones prácticas, con ayuda de las expresiones obtenidas se ha preparado la tabla 1, la cual permite conocer las equivalencias entre las temperaturas de estas escalas termométricas.

6. CALOR. El calor es una forma de la energía y no debe confundirse su concepto con el de temperatura, la cual constituye sólo uno de sus posibles efectos. Al suministrar calor a un gas se emplea parte en dilatarlo, efectuando entonces el gas un trabajo mecánico, y parte en aumentar la energía interna del fluido, que para el gas perfecto equivale a un incremento de temperatura. En la vaporización de un líquido la temperatura y la presión permanecen constantes mientras se efectúa este proceso, y se observa que el líquido sigue recibiendo calor sin que aumente su temperatura, razón por la cual esta energía se llama calor latente de vaporización. El mismo produce la vaporización del líquido con un considerable aumento de volumen a presiones corrientes. Así,

por ejemplo, el agua que a la presión de  $1 \text{ kg}'/\text{cm}^2$  ocupa un volumen de  $1 \text{ dm}^3$  por kg, al vaporizarse a la temperatura de  $99,1^\circ \text{C}$ , que corresponde a dicha presión, se transforma en vapor saturado seco, que ocupa un volumen de  $1725 \text{ dm}^3$  por kg.

Para medir esta energía térmica se utilizan como unidades de cantidad de calor la *caloría* y un múltiplo de esta unidad denominado *kilocaloría*, verificándose que

$$1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal.}$$

La *kilocaloría* es la cantidad de calor necesaria para elevar en un grado centígrado la temperatura de un kilogramo de agua sometido a la presión atmosférica normal. Esta cantidad de calor varía según la temperatura inicial que posee el agua, por lo cual nos referiremos a las unidades más empleadas.

Un primer criterio consiste en definir la *kilocaloría tipo* para la temperatura de  $15^\circ \text{C}$ ; según los experimentos más recientes, esta unidad equivale a

$$1 \text{ kcal}_{15} = 4185,8 \text{ joule} = 1/860,21 \text{ kW} \cdot \text{h} = 426,83 \text{ kgm.}$$

Un segundo criterio consiste en definir el calentamiento del kilogramo de agua, siempre a la presión atmosférica normal, entre  $0$  y  $100^\circ \text{C}$ , y tomar la centésima parte de la cantidad de calor necesaria para ello. Esta *kilocaloría media* vale, según el *National Bureau of Standards*,

$$1 \text{ kcal}_{\text{NBS}} = 4184,09 \text{ joule} = 1/860,56 \text{ kW} \cdot \text{h} = 426,66 \text{ kgm.}$$

Mencionaremos finalmente la *kilocaloría internacional*, establecida y confirmada por conferencias internacionales de los años 1929 y 1930. Esta unidad fue elegida sobre la base de su equivalencia con el kilowatt-hora y resulta

$$1 \text{ kcal}_{\text{int}} = 1/860 \text{ kW} \cdot \text{h} = 4186,85 \text{ joule} = 426,94 \text{ kgm.}$$

La diferencia entre los tres valores definidos es pequeña, y para las aplicaciones de la técnica que no requieran suma precisión se puede considerar que los tres resultados concuerdan. La *caloría* produce la fusión de aproximadamente  $1/80$  gramos de hielo, y la *kilocaloría*,  $1/80$  kilogramos. Se requieren entonces 80 *calorías* para producir la fusión de un gramo de hielo y 80 kcal para fundir un kilogramo.

En unidades inglesas se utiliza como unidad de cantidad de calor la *British Thermal Unit* o Btu. Es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de una libra de agua en un grado Fahrenheit, equivalente a 0,252 *kilocalorías*. Para las aplicaciones prácticas hemos preparado la tabla 2 con las equivalencias entre la Btu y la *kilocaloría*.

7. CALOR ESPECÍFICO DE SÓLIDOS Y DE LÍQUIDOS. Cuando se suministra o se toma calor de un cuerpo sólido o líquido, éste varía su temperatura, e interesa conocer la relación que existe entre las cantidades de calor extraídas o suministradas y la variación de temperatura. Para

ello, la Física experimental estudia los procesos de calentamiento o de enfriamiento de estos cuerpos cuando en ellos no se producen modificaciones químicas ni cambios de estado físico. La primera condición es evidente; al realizarse una transformación química entre cuerpos, la reacción se produce con desprendimiento de calor (exotérmica) o con absorción de calor (endotérmica), y entonces esta circunstancia debe evitarse. Tampoco podemos experimentar con cuerpos que cambien de estado físico, pues el calor latente de la transformación no modifica la temperatura, y entonces no puede estudiarse la relación buscada.

Si un cuerpo de masa  $m$  recibe o entrega una cantidad de calor  $Q$ , refiriendo la misma a la unidad de masa se verifica que

$$q = \frac{Q}{m} \quad \text{en} \quad \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}. \quad [20-I]$$

Si deseamos que la sustancia sólo experimente una variación de temperatura infinitamente pequeña,  $dt$ , debemos limitar la cantidad de calor recibida (calentamiento) o entregada (enfriamiento) a un valor elemental:

$$dq = \frac{dQ}{m} \quad \text{en} \quad \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}. \quad [21-I]$$

Con este cambio de calor que efectúa el cuerpo, experimenta una variación de temperatura  $dt$ , y podemos escribir

$$dq = c \cdot dt, \quad [22-I]$$

siendo  $c$  un coeficiente de proporcionalidad que, despejado de la anterior, vale

$$c = \frac{dq}{dt} \quad \text{en} \quad \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}} \quad \text{o} \quad \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{K}} \quad [23-I]$$

y se llama *calor específico verdadero*, pues, como  $dt$  es pequeño, se refiere a una determinada temperatura. *Representa la cantidad de calor que para esa temperatura debe recibir o entregar la sustancia por cada unidad de masa para variar en un grado su temperatura.* Como cualquier intervalo de temperaturas medido en grados centígrados o Kelvin está indicado por un mismo número, ello explica la igualdad de las dos unidades colocadas frente a la fórmula [23-I].

De la [23-I] obtenemos  $dq = c \cdot dt$ , y reemplazando el valor de  $dq$  dado por la [21-I] se llega a la expresión

$$dQ = m \cdot c \cdot dt, \quad [24-I]$$

fórmula que nos relaciona la cantidad de calor suministrada o extraída a un cuerpo sólido o líquido con la variación de su temperatura. Hemos limitado la misma a un valor de  $dt$  infinitamente pequeño, en el cual podemos suponer que el calor específico verdadero permanece constante; si, en cambio, integramos la [24-I], se obtiene

$$Q = m \int_{t_1}^{t_2} c \cdot dt, \quad [25-I]$$

y el valor de  $Q$  dependerá de la ley de variación de  $c$  con la temperatura. Conocida ésta, la [25-I] queda resuelta. Supongamos, por ejemplo, que  $c = a + b \cdot t$ , siendo  $a$  y  $b$  dos constantes que nos indican cómo varía  $c$  en forma lineal con respecto a  $t$ . La [25-I] se transforma en

$$Q = m \int_{t_1}^{t_2} (a + b \cdot t) dt = m \left[ a (t_2 - t_1) + \frac{b}{2} (t_2^2 - t_1^2) \right].$$

Conocer la función  $c = f(t)$  significa poder representarla como se indica en la figura 3; en ella el área elemental sombreada vale  $dq = c \cdot dt$ , y entonces la cantidad de calor  $q$  está expresada por la integral

$$q = \int_{t_1}^{t_2} c \cdot dt = \text{Area } ABB'A' \quad \text{en } \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \quad [26-I]$$

y se calcula por el área indicada y sombreada, resolviendo el problema gráficamente.

La [25-I] puede integrarse considerando un *calor específico medio*  $c_m$ , que puede suponerse constante entre las temperaturas  $t_1$  y  $t_2$ ; entonces se obtiene

$$Q = m \cdot c_m (t_2 - t_1), \quad [27-I]$$

fórmula muy empleada en las aplicaciones prácticas. En ella, tomando la masa del cuerpo  $m$  en kg, el calor específico medio  $c_m$  en kcal/kg · °C y la variación de temperatura  $t_2 - t_1$  en °C, se calcula  $Q$  en kcal.

Si igualamos el valor de  $Q/m = q$  de las fórmulas [25-I] y [27-I], y consideramos la [26-I], resulta

$$q = \frac{Q}{m} = c_m (t_2 - t_1) = \int_{t_1}^{t_2} c \cdot dt = \text{Area } ABB'A' \quad [28-I]$$

y se observa en la figura 3 que  $c_m$  está representado por la ordenada media de la función  $c = f(t)$  entre los límites  $t_1$  y  $t_2$ , por cuanto tomando en dicha figura el área  $A''B''B'A'$  igual al área  $ABB'A'$ , ello equivale a

$$c_m (t_2 - t_1) = \int_{t_1}^{t_2} c \cdot dt$$

o, lo que es igual, a

$$c_m = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c \cdot dt}{t_2 - t_1}, \quad [29-I]$$

lo cual implica que las áreas  $AA''C$  y  $BB''C$  deben tomarse iguales para trazar  $c_m$ . Se observa, además, que este calor específico medio que nos da una simplificación evidente de la integral [25-I] no constituye un valor arbitrario, sino que depende, como se observa en la

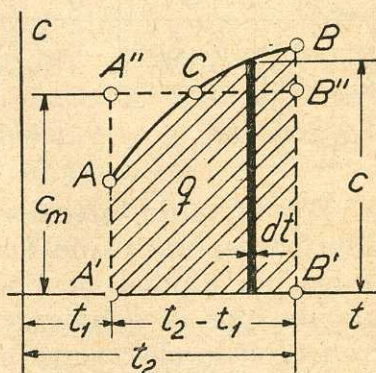


FIG. 3

fórmula anterior, de la ley de variación del calor específico  $c$  entre las temperaturas  $t_1$  y  $t_2$ .

Una segunda representación gráfica que podríamos obtener surge del gráfico del calentamiento o enfriamiento de un líquido. Así, en la figura 4 se llevan las cantidades de calor  $q$  por unidad de masa en kcal/kg como ordenadas y las temperaturas  $t$  en °C como abscisas. Entre dos temperaturas cualesquiera el calor específico medio está expresado por

$$c_m = \frac{q_2 - q_1}{t_2 - t_1} = \frac{q}{t_2 - t_1} = \operatorname{tg} \beta,$$

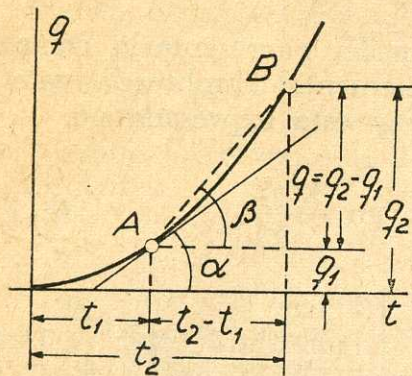


FIG. 4

pues  $q = q_2 - q_1$  es la cantidad de calor que la sustancia recibe o cede entre las temperaturas  $t_1$  y  $t_2$ . En cambio, el calor específico verdadero para la temperatura  $t_1$  está dado por

$$c = \lim_{t_2 - t_1 \rightarrow 0} \frac{q_2 - q_1}{t_2 - t_1} = \frac{dq}{dt} = \operatorname{tg} \alpha.$$

Por lo tanto, el calor específico verdadero está dado en cualquier punto por el valor que toma la derivada de la cantidad de calor que se cambia por unidad de masa con respecto a la temperatura, o sea, gráficamente, por la pendiente de la tangente geométrica en el punto a la curva. Puede observarse entonces gráficamente la diferencia que existe entre los calores específicos verdaderos, representados por las pendientes de las sucesivas tangentes a la curva, y los calores específicos medios entre dos temperaturas, representados por la pendiente de la cuerda que forman dos puntos.

Para la mayoría de los cuerpos la variación del calor específico concuerda con la forma de las curvas de las figuras 3 y 4, es decir que aumenta con la temperatura, como puede comprobarse con el examen de la tabla 3, en la cual hemos convertido para nuestro sistema de unidades los calores específicos de algunos metales y sustancias simples según los datos suministrados por el NBS (National Bureau of Standards). En general, debe tenerse presente que: *a*) para pequeñas variaciones de temperatura la diferencia entre los valores medios y verdaderos es pequeña, y *b*) los calores específicos verdaderos y medios deben aplicarse para la temperatura, o entre los límites de ella, para los cuales han sido establecidos, pues si no los resultados son aproximados.

La magnitud de esta aproximación varía esencialmente con la sustancia, pero depende también del salto térmico con el cual se trabaja. En la práctica, para temperaturas corrientes estas diferencias son pequeñas, pero para mayores estados térmicos ello no sucede, y es menester recurrir a las fórmulas que nos dan la ley de variación de  $c$  con la temperatura, proporcionando algunas de ellas en la tabla 4. Además, en la 5 hemos incluido valores de los calores específicos medios de algunos cuerpos sólidos y líquidos entre 0 y 100° C, los cuales son de utilidad para muchas aplicaciones. Para el agua la curva representativa de la variación de  $q$  en función de  $t$  es sensiblemente una recta; ello indica que sus calores específicos se mantienen, dentro de ciertos límites, prácticamente constantes, como puede apreciarse en la tabla 6.

Puede observarse que en ella se ha tomado como unidad para la medición de la cantidad de calor la  $\text{kcal}_{\text{NBS}}$ , que es ampliamente usada en Estados Unidos de Norte América y en muchos otros países. El calor específico verdadero del agua vale la unidad a unos  $17^\circ\text{C}$ , y como su variación es pequeña, éste es el valor que suele tomarse para las aplicaciones prácticas.

La [24-I] puede escribirse

$$m \cdot c = \frac{dQ}{dt} \quad \text{en kcal/grado,}$$

y entonces el producto  $m \cdot c$  nos da una relación entre la cantidad de calor y la variación de temperatura que se obtiene al enfriar o calentar una determinada masa de una sustancia. Este producto se denomina *capacidad calorífica*.

8. CALORIMETRÍA. ECUACIÓN FUNDAMENTAL. BALANCE TÉRMICO. La calorimetría tiene por objeto la medición de las cantidades de calor que un cuerpo o un sistema de cuerpos reciben o entregan en un determinado proceso. La fórmula [27-I] nos establece que la cantidad de calor recibida o cedida por un cuerpo es igual al producto de su masa por la variación de temperatura y por el calor específico medio del cuerpo entre los estados térmicos considerados. Esta fórmula constituye la *ecuación fundamental de la calorimetría*.

Cuando varios cuerpos se encuentran a distintas temperaturas, se produce una *transmisión del calor en el sentido de los estados térmicos decrecientes*, las sustancias más calientes se enfrían y las más frías se calientan, hasta que todos adquieren una temperatura común de equilibrio al no producirse ningún suministro externo de energía. Si para un sistema de cuerpos en estas condiciones establecemos una ecuación que iguale las cantidades de calor que ceden los cuerpos calientes con las que reciben los fríos, habremos efectuado un *balance térmico* que no es más que una aplicación del principio de conservación de energía.

Consideremos, por ejemplo, un *calorímetro de mezclas* cuya forma se croquiza en la figura 5; el mismo es un aparato que permite efectuar determinaciones del calor específico de los cuerpos, calores latentes de fusión, de vaporización, etc. La parte principal del instrumento es un recipiente de latón de paredes muy delgadas y pulidas, sostenidas por soportes malos conductores del calor, y colocado dentro de otro con el fin de reducir al mínimo la acción de la transmisión del calor hacia el medio exterior. Este aparato consta, además, de un termómetro sensible, un agitador y una masa conocida de agua.

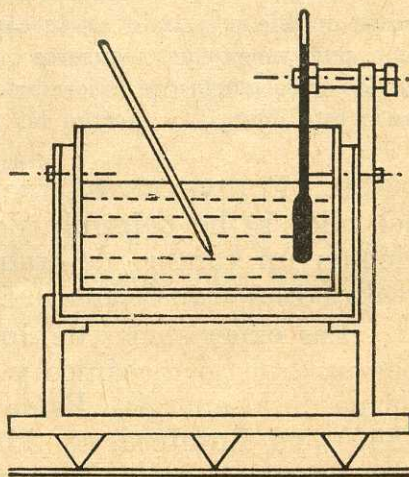


FIG. 5

Llamaremos  $t_1$  a la temperatura inicial del agua,  $t_2$  a la final del agua y del cuerpo, y  $t$  a la temperatura del cuerpo cuya masa es  $M$  y cuyo calor específico se desea determinar. Al colocar el sólido en el calorímetro, éste, que se ha calentado previamente, cede una cantidad de calor

$$Q = M \cdot c_m (t - t_2), \quad [30-I]$$

la cual, de no haber pérdidas hacia el exterior, la recibe íntegramente el agua, el recipiente, el agitador y el termómetro, cuyas masas son  $m_a$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$ , y sus calores específicos,  $c_a$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  y  $c_3$ , respectivamente. Para el agua podemos tomar  $c_a \approx 1$ , y entonces resulta

$$Q = m_a (t_2 - t_1) + m_1 \cdot c_1 (t_2 - t_1) + m_2 \cdot c_2 (t_2 - t_1) + m_3 \cdot c_3 (t_2 - t_1). \quad [31-I]$$

Iguando las [30-I] y [31-I], y sacando  $t_2 - t_1$  factor común,

$$M \cdot c_m (t - t_2) = (m_a + m_1 \cdot c_1 + m_2 \cdot c_2 + m_3 \cdot c_3) (t_2 - t_1). \quad [32-I]$$

En la práctica no es conveniente determinar la suma  $m_1 \cdot c_1 + m_2 \cdot c_2 + m_3 \cdot c_3$  con ayuda de una balanza y de una tabla de calores específicos, pues se obtendría un resultado impreciso dada la inseguridad en la exactitud de los valores  $c_1$ ,  $c_2$  y  $c_3$ . Se prefiere entonces realizar una experiencia previa y aplicar la [32-I], introduciendo en el calorímetro un cuerpo de masa  $M'$  y calor específico  $c_m'$  conocidos, y calculando el término  $e = m_1 \cdot c_1 + m_2 \cdot c_2 + m_3 \cdot c_3$ , llamado *equivalente en agua del calorímetro*.

Reemplazando este valor así establecido en la [32-I] y despejando  $c_m$ , se obtiene, para cualquier otra experiencia,

$$c_m = \frac{(m_a + e) (t_2 - t_1)}{M (t - t_2)}, \quad [33-I]$$

fórmula que nos permite determinar el calor específico medio  $c_m$  del cuerpo entre las temperaturas  $t_2$  y  $t$ .

El cálculo que antecede resulta correcto en condiciones ideales. En la realidad no es posible prescindir de la cantidad de calor que se transmite hacia el medio exterior, pues no puede asegurarse que el calorímetro esté perfectamente aislado. Por ello, en las experiencias de laboratorio la Física Experimental introduce en el balance térmico esta energía y efectúa las correcciones correspondientes.

9. EQUIVALENTE MECÁNICO DEL CALOR. El equivalente mecánico del calor se ha determinado por distintas experiencias, en las cuales se efectúa un cambio de trabajo en calor sin alteración del sistema que realiza esta transformación.

Las experiencias de Joule midieron la cantidad de calor producida por un trabajo mecánico y permitieron confirmar que el calor era una forma de la energía. Es de considerar que anteriormente a ellas (1840-1850), ya Rumford, en 1798, y Davy, en 1812, habían establecido la idea de que el calor desarrollado por el rozamiento procedía de la transformación del trabajo, y en 1842 Mayer sostuvo la posibilidad de que el trabajo se transformaba en calor.

Los distintos dispositivos empleados por Joule, o en posteriores determinaciones de otros físicos, se basaban en el principio de entregar un trabajo mecánico determinado al agua contenida en un calorímetro, la cual, junto con los implementos del mismo, no sufría otra alteración.

La cantidad de calor producida por la entrega de este trabajo podía medirse por la elevación de temperatura que acusaba el termómetro del calorímetro.

En el dispositivo de Joule (fig. 6) las masas  $m$  y  $m'$ , que se elegían iguales, al caer producían un trabajo mecánico haciendo girar, mediante las poleas  $P$  y  $P'$ , el eje  $E$ , que en el interior del calorímetro estaba rígidamente unido a unas paletas. Haciendo descender una serie de veces las masas  $m$  y  $m'$ , las cuales de subida se desconectaban del eje  $E$ , podía medirse el trabajo producido o trabajo motor  $W_M$ , del cual se descontaba el resistente debido a los rozamientos y el correspondiente a la energía cinética que las masas habían adquirido al final de su descenso. En esta forma se obtenía el trabajo útil  $W_U$  que las paletas recibían calentando el agua del calorímetro por rozamiento.

El trabajo útil puede obtenerse mediante una fórmula única, determinando experimentalmente las resistencias. Para ello se separa el eje de las paletas y se arrollan en el cilindro  $C$  las cuerdas en forma tal que cuando una masa suba la otra baje; se agrega una masa adicional  $p$ , que se varía hasta tener un movimiento que al final del descenso tenga

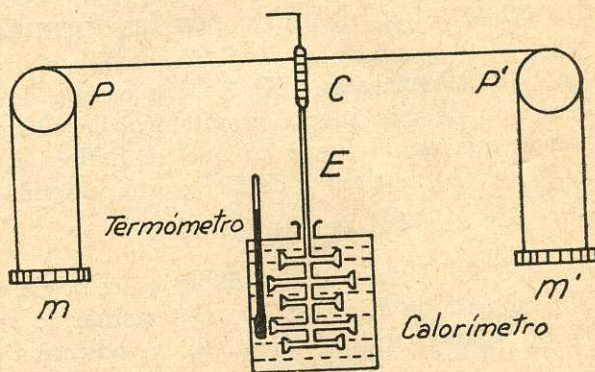


FIG. 6

la misma velocidad que la constatada en la experiencia. Entonces el valor de  $p \cdot g \cdot h$  corresponde, al ser  $p$  pequeña, al trabajo resistente de los rozamientos exteriores y a la energía cinética de las masas  $m$  y  $m'$ . Por ello, el trabajo útil entregado al calorímetro en  $n$  descensos de las masas valdrá

$$W_U = 2m \cdot g \cdot h \cdot n - p \cdot g \cdot h \cdot n = (2m - p) g \cdot h \cdot n \quad \text{en joules,}$$

tomando  $m$  y  $p$  en kilogramos masa, la altura de caída  $h$  en metros y siendo  $g$  la aceleración local de la gravedad. Si deseáramos expresarlo en kilográmetros, emplearíamos el factor dimensional  $g_c$  del título 2, y entonces

$$W_U = \frac{(2m - p) g \cdot h \cdot n}{g_c} \quad \text{en kgrm.}$$

Mediante el calorímetro podríamos determinar la cantidad de calor producida:

$$Q = (m_a + e) c_m (t_2 - t_1),$$

y estableciendo la relación entre un valor y otro calcularíamos el equivalente mecánico del calor.

Llegó Joule a determinar que una kilocaloría equivalía a 425 kilográmetros, cifra que se acerca mucho a la que hoy se establece luego

de una serie de determinaciones de otros físicos, tales como Rowland, Callendar y Barnes, Dieterici, Hirn, Violle y D'Arsonval, etc. Mediante dichas experiencias, que se efectuaron por métodos mecánicos, eléctricos u otros procedimientos, se establecieron finalmente las equivalencias indicadas en el título 6. Para las aplicaciones prácticas, y cuando se trabaja con regla de cálculo, muchas veces no es necesario diferenciar las distintas unidades de cantidad de calor, resultando suficiente considerar que una kilocaloría equivale a 427 kilográmetros.

Establecida la relación que antecede, puede calcularse la equivalencia de esta unidad térmica con cualquier otra unidad de trabajo. Estas equivalencias se han calculado en la tabla 7, en la cual, para vincular las unidades absolutas con las gravitacionales, se ha tomado el factor dimensional  $g_c$  definido por las fórmulas [4-I] y [5-I].

10. PROBLEMAS. N° 1. Un cuerpo de una determinada masa está sometido a la acción de una fuerza gravitatoria de 62 kg'. Calcular la masa de este cuerpo sabiendo que en el lugar en que se halla: a) una masa de 20 kg acusa un peso de 19,90 kg', b) una masa de 20 kg está sometida a una fuerza gravitacional de 20,08 kg'.

R. a) 62,31 kg, b) 61,75 kg.

N° 2. Una masa de 50 kg es colocada en una balanza de resortes y acusa en ella un peso de 49,90 kg'. a) Determinar la aceleración de la gravedad en este lugar. b) Efectuar el mismo cálculo si la indicación de peso fuera de 50,12 kg'.

R. a)  $g = 9,787 \text{ m/seg}^2$ , b)  $g = 9,830 \text{ m/seg}^2$ .

N° 3. Un cuerpo cuya masa vale 100 kg está sobreelevado, con respecto a un nivel de comparación, de 5 metros. El valor de la aceleración local es el que corresponde a la ciudad de Buenos Aires ( $g = 9,79669 \text{ m/seg}^2$ ). Calcular su peso: a) en newton, b) en kilogramos fuerza; y su energía potencial: c) en joules, d) en kgm.

Para el lugar elegido la relación  $g/g_c$  vale

$$\frac{g}{g_c} = \frac{9,79669}{9,80665} = 0,99898 \frac{\text{m/seg}^2}{\text{newton/kg}'} \quad \text{o} \quad \frac{\text{m/seg}^2}{\text{joule/kgm}}$$

a) Evidentemente,

$$G = m \cdot g = 100 \text{ kg} \times 9,79669 \text{ m/seg}^2 = 979,669 \text{ kg} \cdot \text{m/seg}^2 = 979,669 \text{ newton.}$$

b) Partiendo del valor anterior,

$$G = \frac{979,669 \text{ newton}}{9,80665 \text{ newton/kg}'} = 99,898 \text{ kg}'$$

o también, aplicando la fórmula,

$$G = m \frac{g}{g_c} = 100 \text{ kg} \times 0,99898 \frac{\text{m/seg}^2}{\text{newton/kg}'} = 99,898 \text{ kg}'$$

pues  $1 \text{ kg} \cdot \text{m/seg}^2 = 1 \text{ newton}$ .

c) La energía potencial valdrá

$$E_p = m \cdot g \cdot h = 100 \text{ kg} \times 9,79669 \text{ m/seg}^2 \times 5 \text{ m} = 4 898,345 \text{ joules.}$$

d) Partiendo del valor anterior,

$$E_p = \frac{4\,898,345 \text{ joules}}{9,80665 \text{ joule/kgm}} = 499,49 \text{ kgm}$$

o también, aplicando la [8-I],

$$E_p = m \frac{g}{g_c} h = 100 \text{ kg} \times 0,99898 \frac{\text{m/seg}^2}{\text{newton/kg'}} \times 5 \text{ m} = 499,49 \text{ kgm.}$$

Nº 4. Un cuerpo cuya masa vale 10 kg tiene una velocidad de 2 m/seg. Calcular su energía cinética: a) en joules, b) en kgm, c) en kgm/kg.

R. a) 20 joules, b) 2,03943 kgm, c) 0,203943 kgm/kg.

Nº 5. Demostrar que la energía cinética de un cuerpo en kgm/kg' está expresada por la fórmula  $V^2/2g$ , siendo  $g$  el valor de la aceleración local de la gravedad.

Nº 6. El peso específico  $\gamma$  de una sustancia (peso de la unidad de volumen) vale  $\gamma = \rho \cdot g$ , siendo  $\rho$  la densidad (masa de la unidad de volumen) y  $g$  la aceleración local gravitatoria. a) Establecer las unidades de esta magnitud en el sistema MKS. b) Expresar la fórmula anterior en kg'/m<sup>3</sup> en el sistema FMLT.

R. a) newton/m<sup>3</sup>, b)  $\gamma = \rho \cdot g/g_c$ .

Nº 7. Se tienen las temperaturas: a)  $t = 40^\circ \text{C}$ , b)  $t = 64^\circ \text{R}$ , c)  $t = 140^\circ \text{F}$ . Calcular para cada caso las que corresponderían en las demás escalas.

R. a)  $32^\circ \text{R}$  y  $104^\circ \text{F}$ , b)  $80^\circ \text{C}$  y  $176^\circ \text{F}$ , c)  $60^\circ \text{C}$  y  $48^\circ \text{R}$ .

Nº 8. En un fluido refrigerante se colocan dos termómetros que marcan el mismo número de grados en distintas escalas: a) los termómetros indican grados centígrados y grados Fahrenheit, b) ellos indican grados Reaumur y grados Fahrenheit. Calcular para las situaciones a) y b) la temperatura del fluido.

R. a)  $-40^\circ \text{C} = -40^\circ \text{F}$ , b)  $-25,6^\circ \text{R} = -25,6^\circ \text{F}$ .

Nº 9. Un cuerpo cuya masa vale 6 kg recibe 30 kcal y experimenta un aumento de temperatura de  $80^\circ \text{C}$ . Determinar el calor específico medio del cuerpo durante esta transformación.

R.  $c_m = 0,0625 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ \text{C}$ .

Nº 10. Para una sustancia cuya masa vale 40 kg se requiere aplicar una potencia de 2 CV durante un minuto para aumentar su temperatura de  $1^\circ \text{C}$ . Suponiendo que no haya pérdidas de calor, calcular el calor específico de la sustancia en esta transformación.

R.  $c = 0,527 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ \text{C}$ .

Nº 11. Calcular el calor específico medio del hierro entre las temperaturas de 0 y  $400^\circ \text{C}$ , de acuerdo con la ley de variación de los calores molares establecida en la tabla 4.

Este problema tiene gran importancia, pues enseña cómo debe emplearse la tabla 4. De acuerdo con lo establecido en el título 7,

$$\begin{aligned} c_m &= \frac{\int_{T_1}^{T_2} c \cdot dT}{T_2 - T_1} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} (4,13 + 0,00638 T) dT}{T_2 - T_1} = \\ &= \frac{4,13 (T_2 - T_1) + \frac{0,00638}{2} (T_2^2 - T_1^2)}{T_2 - T_1} \end{aligned}$$

Reemplazando valores,

$$c_m = \frac{4,13 (673 - 273) + 0,00319 (673^2 - 273^2)}{673 - 273} = 7,14774 \text{ kcal/mol} \cdot \text{grado.}$$

y como la masa molar del hierro es 55,85 kg/mol, resulta

$$c_m = \frac{7,14774 \text{ kcal/mol} \cdot \text{grado}}{55,85 \text{ kg/mol}} = 0,128 \text{ kcal/kg} \cdot \text{grado.}$$

N° 12. En un calorímetro de las mezclas que contiene una masa de 400 gramos de agua y cuyo equivalente vale  $e = 24,2$  gramos de agua, se introduce un cuerpo cuya temperatura es  $92^\circ \text{C}$ , el cual produce un aumento de temperatura del agua de los  $16$  a los  $18^\circ \text{C}$ . Calcular el calor específico medio del cuerpo suponiendo que no haya pérdidas de calor y sabiendo que la masa del cuerpo es 100 gramos.

Aplicando la [33-I],

$$c_m = \frac{(400 + 24,2) (18 - 16)}{100 (92 - 18)} = 0,1146 \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{grado}} \quad \text{o} \quad \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{grado}}.$$

N° 13. Calcular la cantidad de calor que es necesario suministrar a un depósito de 50 litros de capacidad para aumentar su temperatura desde los  $15$  hasta los  $65^\circ \text{C}$ , en la hipótesis de que el calor suministrado es íntegramente absorbido por el líquido. Calcular el gasto de energía eléctrica que supondría suministrar esta cantidad de calor.

El problema planteado se presenta al calcular el gasto en los calefones eléctricos. Este gasto teórico es superado en la práctica por el hecho de que el calor suministrado no es íntegramente absorbido por el líquido, sino también por el recipiente que lo contiene, y éste, además, transmite calor hacia el medio exterior. Esta pérdida debe reducirse al mínimo mediante una eficiente aislación, pero resulta imposible eliminarla.

Observando la escasa variación del calor específico verdadero del agua con la temperatura (tabla 6), podemos adoptar como calor específico medio entre los  $15$  y  $65^\circ \text{C}$  un valor dado por la ordenada media de la curva  $c = f(t)$ . Hemos calculado, así,  $c_m = 0,9993$ .

La cantidad de calor que debe suministrarse es

$$Q = 50 \text{ kg} \times 0,9993 \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot ^\circ \text{C}} (65 - 15) ^\circ \text{C} = 2\,498 \text{ kcal.}$$

Utilizando ahora la tabla 7, observamos en ella que

$$1 \text{ kcal} = 0,001162 \text{ kW-hora};$$

por lo tanto, la energía eléctrica necesaria será

$$W = 2\,498 \text{ kcal} \times 0,001162 \text{ kW-hora/kcal} = 2,903 \text{ kW-hora.}$$

Esta energía es la mínima, pues se ha supuesto que no hay pérdidas de calor. El valor práctico dado por algunos calefones modernos oscila alrededor de los  $3,25$  kW-hora para las condiciones de este problema.

N° 14. Con ayuda de la tabla 6 calcular el calor específico medio del agua entre las temperaturas de  $15$  y  $65^\circ \text{C}$ , y verificar así el valor indicado en el problema anterior.

*Sugestión:* La ordenada media del diagrama  $c = f(t)$  (ver fig. 3 y título 7) puede calcularse gráfica o analíticamente. En el segundo caso puede procederse aproximadamente sustituyendo la curva por trapecios de ancho  $\Delta t = 5^\circ \text{C}$ .

Nº 15. Se desea obtener 150 litros de agua a la temperatura de 30° C. Se dispone de 100 litros de agua a 15° C. Indicar a qué temperatura es necesario agregar los 50 litros restantes para lograrlo, suponiendo que no haya pérdidas.

En estos problemas de mezclas de líquidos puede tomarse, con buena aproximación práctica, un calor específico medio del agua igual a la unidad; también puede considerarse una densidad igual a uno. Llamaremos  $t$  a la temperatura del líquido más caliente; el calor que el mismo cede será

$$Q = 50 (t - 30), \quad (1)$$

pues se ha supuesto  $c_m = 1$ . Como suponemos que no hay pérdidas, esta cantidad de calor será íntegramente absorbida por el líquido frío, que debe alcanzar la temperatura común 30° de la mezcla. O sea,

$$Q = 100 (30 - 15) \quad (2)$$

es la cantidad de calor absorbida por el líquido más frío, que debe ser igual a la anterior. Por lo que, de (1) y de (2),

$$50 (t - 30) = 100 (30 - 15) = 1\,500 \text{ kcal.}$$

Ecuación de primer grado con una incógnita que resuelve el problema. Despejando  $t$  entre el primero y el tercer miembro, se halla

$$t = \frac{1\,500}{50} + 30 = 60^\circ \text{ C.}$$

En la realidad la temperatura necesaria será algo mayor y dependerá de las pérdidas que se producirán por la absorción del calor por el recipiente, por la transmisión de calor del mismo hacia el medio exterior y por el enfriamiento del líquido con el medio ambiente durante el tiempo que dura la mezcla. Esta última pérdida, que también aparece en un calorímetro de mezclas, es proporcional a la diferencia de temperaturas entre el líquido y el ambiente y al tiempo que dura la operación (ley de enfriamiento de Newton).

Nº 16. Se desea obtener 50 litros de agua a 40° C mezclándola con 20 litros de agua que tienen la temperatura de 10° C. *a)* Determinar la cantidad de calor necesaria para el calentamiento de los 30 litros restantes. *b)* Calcular la temperatura que deben tener inicialmente estos 30 litros. *c)* Establecer la potencia que debe suministrarse en kW-hora suponiendo que no existan pérdidas de calor.

R. *a)* 1 500 kcal, *b)* 60° C, *c)* 1,743 kW-hora.

Nº 17. Calcular la temperatura de la mezcla de 100 litros de agua que están a 15° C con 50 litros de agua cuya temperatura es 60° C y con 75 litros de alcohol que se encuentran a 20° C. Tomar como densidad del alcohol 0,80 kg/dm<sup>3</sup>, y como calor específico medio del mismo,  $c_m = 0,58 \text{ kcal/kg} \cdot \text{grado}$ .

R. 28,1° C.

Nº 18. En un vaso existe un líquido cuya masa es 200 g y de un calor específico  $c = 0,8 \text{ cal/g} \cdot \text{grado}$ . Su temperatura es 25° C y se agregan 10 g de hielo a 0° C. Calcular la temperatura final de la mezcla suponiendo que no haya pérdidas de calor. Calor de fusión del hielo, 80 cal/g.

El líquido se enfría desde los 25° C hasta la temperatura  $t$  final de la mezcla; entrega, por lo tanto, una cantidad de calor que vale

$$Q = 200 \times 0,80 (25 - t). \quad (1)$$

Esta cantidad de calor, no habiendo pérdidas, la recibe íntegramente el hielo, que primero se funde a temperatura constante, requiriendo para ello una cantidad de calor igual al producto de su masa por el calor de fusión, y luego el agua, de calor específico medio  $c_m \approx 1$ , aumenta su temperatura hasta  $t$ ; por lo tanto, puede escribirse

$$Q = (10 \text{ g} \times 80 \text{ cal/g}) + 10 \text{ g} \times 1 \text{ cal/g} \cdot \text{grado} \times t \text{ grados} = 800 + 10 t. \quad (2)$$

Igualando la (1) y la (2),

$$200 \times 0,80 (25 - t) = 800 + 10 t.$$

Resolviendo,

$$4\,000 - 160 t = 800 + 10 t,$$

por lo que

$$t = \frac{4\,000 - 800}{170} = 18,8^\circ \text{C}.$$

Nº 19. ¿Qué masa de vapor de agua saturado seco a  $100^\circ \text{C}$  es necesario agregar a una masa de 150 gramos de un cierto líquido que está a  $20^\circ \text{C}$  y desea calentárselo hasta  $40^\circ \text{C}$ ? Calor específico del líquido,  $0,6 \text{ cal/k} \cdot ^\circ\text{C}$ , y calor de vaporización del agua,  $535 \text{ cal/g}$ .

R. 3,025 g.

Los problemas 20 a 22 se han planteado como aplicación de uso de la tabla 7 de equivalencia de las unidades de trabajo. Se refieren a rendimientos económicos en máquinas térmicas y en motores. Se llama rendimiento económico o total de un motor o de una máquina térmica a la relación que existe entre el trabajo efectivo producido en el eje de la máquina y el trabajo suministrado o consumido. Según convenga, estas energías podremos compararlas en una misma unidad, térmica o mecánica.

Nº 20. Un motor consume 170 gramos de combustible por CV-hora efectivo. El poder calorífico del combustible empleado es  $10\,500 \text{ kcal/kg}$ . ¿Cuál será el rendimiento económico de este motor?

La cantidad de calor suministrada por CV-hora efectivo es

$$Q = 0,170 \text{ kg} \times 10\,500 \text{ kcal/kg} = 1\,785 \text{ kcal},$$

que equivalen a un trabajo suministrado valorado en unidades térmicas. Reduciremos a esta misma unidad el trabajo efectivo producido. De acuerdo con la tabla 7,

$$1 \text{ CV-hora} = 632,6 \text{ kcal}.$$

Por lo tanto, el rendimiento económico será

$$\eta = \frac{632,6}{1\,785} = 0,354.$$

Nº 21. Un motor de alcohol, cuya potencia es de 5 CV, consume 2,3 kg de combustible por hora. ¿Cuál será su rendimiento económico si el poder calorífico del combustible empleado es  $5\,700 \text{ kcal/kg}$ ?

R. 0,241.

Nº 22. Calcular el consumo de combustible por CV-hora efectivo en un motor cuyo rendimiento es 0,28 y emplea un combustible cuyo poder calorífico es  $10\,000 \text{ kcal/kg}$ .

R. 226 gramos de combustible por CV-hora efectivo.

Nº 23. Para determinar el equivalente mecánico del calor se efectúa una experiencia por el método eléctrico, que consiste en medir la cantidad de calor proporcionada por una resistencia a un calorímetro (fig. 7). Los datos de la experiencia han sido: cantidad de agua en el calorímetro, 520 gramos; equivalente en agua, 24,2 gramos; elevación de temperatura en el calorímetro, de 24 a 25,94° C; resistencia, 14 ohm; intensidad de la corriente que pasa por la resistencia interior puesta en el calorímetro, 1 ampere. La experiencia se realiza en un tiempo de 315 segundos. Calcular el valor que se obtendría para el equivalente mecánico del calor.

Según la ley de Joule, al pasar una corriente de intensidad  $i$  por una resistencia  $R$  durante un tiempo  $\tau$ , proporciona una energía dada por la fórmula

$$W = R \cdot i^2 \cdot \tau;$$

en la anterior, expresando  $i$  en amperes,  $R$  en ohmios y  $\tau$  en segundos, se obtiene  $W$  en joules (internacional). Esta unidad, basada en las medidas eléctricas internacionales, difiere en pequeña proporción del joule (absoluto) del sistema MKS, verificándose que

$$1 \text{ joule (internacional)} = 1,00019 \text{ joules absolutos (MKS)},$$

habiendo diferenciado ambas unidades en la tabla 7. Reemplazando valores en la anterior,

$$W = 14 \times 1^2 \times 315 = 4\,410 \text{ joules (internacional)}.$$

De acuerdo con la tabla 7, esta energía equivale a un trabajo de

$$L = 4\,410 \text{ joules (int.)} \times 0,101991 \text{ kgm/joules (int.)} = 449,78 \text{ kgm}.$$

De conformidad con la tabla 6, observamos que podemos aplicar un calor específico  $c_m = 0,999 \text{ kcal/kg} \cdot \text{grado}$  para calcular la cantidad de calor depositada en el calorímetro, que entonces vale

$$Q = 0,5442 \text{ kg} \times 0,999 \text{ kcal/kg} \cdot \text{°C} \times 1,94 \text{ °C} = 1,05469 \text{ kcal}_{\text{NBS}}.$$

Por lo tanto, el equivalente mecánico del calor sería, según esta experiencia,

$$E = \frac{L}{Q} = \frac{449,78 \text{ kgm}}{1,05469 \text{ kcal}_{\text{NBS}}} = 426,5 \text{ kgm/kcal}_{\text{NBS}}.$$

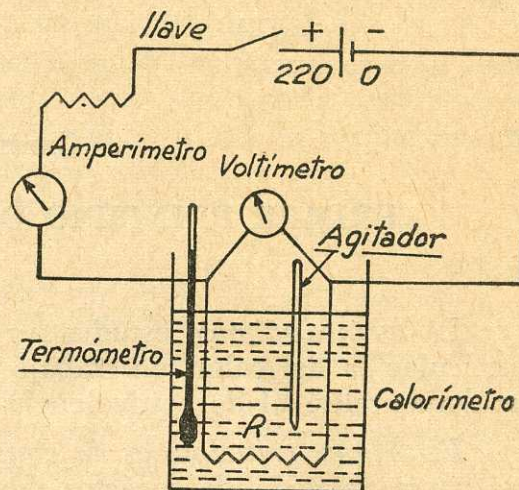


FIG. 7

## CAPÍTULO II

### PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

La *termodinámica* estudia las transformaciones de la energía, y en particular la del calor, en trabajo mecánico. Se basa en dos principios fundamentales: el de equivalencia y el de Carnot-Clausius.

*El primer principio es de conservación de energía* y establece, además, una relación de carácter *cuantitativo* entre el calor y el trabajo mecánico. *El segundo principio, de Carnot-Clausius*, se refiere a la facilidad de la conversión de calor en trabajo o de trabajo en calor. Resulta más fácil la transformación de trabajo en calor que la recíproca, que debe realizarse bajo determinadas condiciones; aparece, por lo tanto, el calor como una forma de energía desorganizada. El segundo principio es entonces de carácter *cualitativo*.

Sobre la base de estos dos principios, se emplea el análisis matemático con el objeto de establecer consecuencias; el razonamiento lógico desempeña, además, un papel extraordinario en este proceso, y en esta forma ha sido posible lograr resultados de gran importancia para la ingeniería, para la física y para la química. Mediante el método experimental es factible confirmar la veracidad de las consecuencias establecidas, y ello confirma la exactitud de los principios sobre los cuales se ha sustentado esta ciencia. Este estudio se realiza con independencia de la consideración de la estructura de la materia y prescindiendo de analizar el comportamiento molecular en escala microscópica. Se trabaja en una extensión más amplia, y por ello las propiedades termodinámicas de estado de cualquier sustancia surgen de observaciones macroscópicas de la misma.

Con un criterio más bien didáctico que diferencial, la extensión de esta materia ha llevado a dividirla en dos ramas: la *Termodinámica Química*, la cual se orienta hacia el estudio de las soluciones y reacciones, y la *Termodinámica Técnica*, que se refiere especialmente a la obtención y al empleo del trabajo, y establece la razón de la existencia de las máquinas térmicas, frigoríficas y de los procesos de acondicionamiento de aire.

11. SISTEMA. MEDIO EXTERIOR. CLASIFICACIÓN DE LOS SISTEMAS. PARÁMETROS. EQUILIBRIO TERMODINÁMICO. Se llama *sistema* a cualquier sustancia o conjunto de sustancias que se suponen limitadas por una envoltura o superficie ideal. O, en forma más simple, está constituido

por cualquier parte del universo material limitado en la forma expresada. Puede ser *homogéneo* si su composición interna es uniforme, como sucedería con un gas, una mezcla de gases, un líquido o un sólido puro, etc., y *heterogéneo* cuando esto no se verifica; por ejemplo, un vapor en presencia de su líquido, con lo cual existen dos *fases*.

La superficie separa el sistema del resto del universo, al cual suele darse el nombre de *medio exterior*, *medio ambiente* o *recipiente térmico*, y entre ambos medios puede pasar la energía, ya sea en forma térmica o mecánica (fig. 8). La superficie límite puede ser cualquiera, y entonces puede hacerse la elección de un sistema según convenga.

Se llama *sistema aislado* a aquel que no cambia energía fuera de sus límites; cualquier sistema unido a su medio exterior constituye en conjunto un nuevo sistema aislado.

Un sistema se denomina *cerrado* o *sin flujo* cuando la misma masa se mantiene al realizarse cambios en el mismo, o sea que no cruza la envoltura de separación con el medio exterior. En cambio, en un *sistema abierto* cierta masa cruza la superficie límite; en este proceso con flujo puede distinguirse aún el *sistema abierto con movimiento permanente* o *estacionario*, en el cual existe una constancia de la masa que circula por el sistema en un tiempo determinado.

En cualquier sistema podemos observar una serie de propiedades o magnitudes físicas características que reciben el nombre de *parámetros*, muchos de ellos evidenciables por instrumentos de medición, y otros no, como veremos oportunamente. De estas propiedades nos son familiares la presión, la temperatura, la viscosidad, las cuales son independientes de la cantidad de sustancia que constituye el sistema, y por ello se llaman *parámetros intensivos*; otras magnitudes, tales como la masa, el volumen, la capacidad calorífica, dependen de la cantidad de materia que existe, y se las denomina *parámetros extensivos*. Estos últimos suelen hacerse intensivos si se refieren a una determinada cantidad de sustancia, como sucede con la densidad, el volumen específico (volumen de la unidad de masa), el volumen molar, el calor específico, el calor molar, que son parámetros intensivos.

*El estado de un sistema* se puede definir por una determinada cantidad de parámetros cuya intensidad puede elegirse en forma independiente. Así, por ejemplo, tratándose de un gas perfecto conocido, resulta suficiente establecer el valor de dos propiedades cualesquiera; elijamos la presión y la temperatura. Supongamos que los parámetros del sistema no varían con el tiempo; se dice entonces que existe un *equilibrio termodinámico*. Este sólo puede obtenerse a través de tres condiciones: a) un *equilibrio químico*, para que la composición no se modifique con el tiempo; b) un *equilibrio mecánico*, para que no existan movimientos macroscópicos dentro del sistema, o entre el mismo y el medio exterior; c) un *equilibrio térmico*, para que la temperatura sea uniforme.

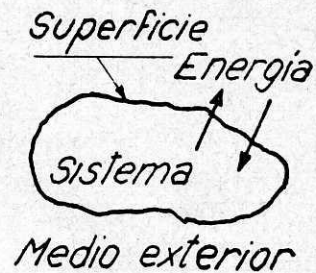


FIG. 8



Consideremos un gas que se expande dentro de un cilindro, cuyas paredes y émbolo son tan perfectamente impermeables que no pueden cambiar calor con la sustancia; no existe rozamiento y la presión del gas sobre el émbolo es mayor que la exterior, pero difiere de una cantidad  $dp$  infinitamente pequeña que tiende a cero, y esta diferencia se mantiene durante toda la expansión. Entonces, en cualquier estado de la misma el medio exterior puede modificar en forma infinitamente pequeña su presión y modificar el sentido de la transformación, que entonces es reversible. Se observa, además, que *el trabajo efectuado por el gas sobre el émbolo es el mayor que puede realizarse por este camino* entre el estado inicial y final, y se ha empleado íntegramente en vencer la mayor resistencia externa, por cuanto al efectuar el movimiento del émbolo en forma sumamente lenta la energía cinética que el mismo adquiere resulta despreciable.

En las mismas condiciones podemos imaginarnos la compresión reversible inversa; la presión exterior sobrepasa a la interior de la cantidad  $dp$  infinitamente pequeña y tendiendo a cero, y entonces puede volverse al estado inicial de la transformación anterior pasando por los mismos estados intermedios y dejando todo igual que al principio, pues el medio exterior devuelve ahora el mismo trabajo que el gas le había entregado al expandirse. Como la fuerza exterior es la menor posible, *este trabajo es el menor que el medio exterior puede entregar* para realizar esta compresión entre los estados mencionados.

Los procesos de *transmisión del calor* deben efectuarse bajo una diferencia finita de temperatura, y entonces no son reversibles, por cuanto no existe equilibrio térmico. Sin embargo, es posible imaginarse el calentamiento o el enfriamiento de una sustancia cambiando calor con el medio exterior *bajo diferencias de temperaturas infinitamente pequeñas*. El proceso sería sumamente lento, pero *podríamos considerarlo reversible si esta diferencia de temperaturas tiende a cero* y se mantiene a medida que avanza la transformación. Por ejemplo, si deseamos calentar un cuerpo entre  $20$  y  $30^\circ\text{C}$  en forma reversible, el medio que le suministra calor debe tener inicialmente la temperatura de  $20^\circ + dt$  y siempre debe exceder en  $dt$  la temperatura de la sustancia; así, cuando el cuerpo alcanza  $21^\circ\text{C}$ , la temperatura de la fuente de calor deberá ser  $21^\circ + dt$ , y así sucesivamente hasta llegar a los  $30^\circ + dt$  cuando el cuerpo alcance los  $30^\circ\text{C}$ .

*Una transformación irreversible* es la que no puede cumplir con la condición de reversibilidad. Toda transformación real supone para ser realizada un desequilibrio termodinámico, y por lo tanto es irreversible. Si consideramos nuevamente el gas colocado en el cilindro, observamos que este desequilibrio produce en las distintas partículas del fluido diferencias de presión y de temperatura, y ellas nos llevan a procesos de *irreversibilidad interna*, tales como turbulencias y fricción del fluido. Además, podríamos notar las siguientes causas de *irreversibilidad externa*: a) cambios de calor entre el sistema y paredes; b) resistencias de rozamiento en el émbolo y en los mecanismos de transmisión del

movimiento. Por todas estas circunstancias que representan resistencias que deben vencerse, *entre dos estados cualesquiera*: a) en una expansión, el trabajo realizado por vía reversible siempre es mayor que el efectuado irreversiblemente; b) en una compresión, el trabajo suministrado en forma reversible siempre es menor que el que debe entregarse mediante un proceso irreversible.

Por lo tanto, la transformación reversible es la más perfecta que puede realizarse y *permite el mejor aprovechamiento de energía*, tal como veremos cuando extendamos este tema al tratar el segundo principio. Aunque ella constituye una *hipótesis ideal* y una transformación real es siempre irreversible, nada le impide, sin embargo, tratar de acercarse a una condición de menor irreversibilidad, y entonces la diferencia con la reversible puede no ser muy notable.

El rozamiento en todos sus aspectos, la elasticidad no perfecta, la transmisión de calor, la estrangulación de flúidos, la mezcla o difusión de gases, etc., son transformaciones esencialmente irreversibles.

13. TRABAJO. Un cuerpo o un sistema de cuerpos realizan un *trabajo* cuando se desplazan venciendo las resistencias o fuerzas exteriores que los contienen. En las máquinas térmicas se consideran los sistemas termoelásticos, llamados así porque efectúan cambios de calor con el medio que los rodea y experimentan variaciones de volumen al modificar su presión o su temperatura; un ejemplo típico son los sistemas gaseosos. En estos sistemas estudiaremos tres clases de trabajos: el trabajo de un sistema cerrado, el trabajo de flujo y el trabajo de circulación.

a) *Trabajo de un sistema cerrado.* Analizaremos el trabajo realizado dentro de un cilindro por un flúido que se expande. Supongamos que el área de la sección del cilindro sea  $s$  y que el émbolo se desplaza de una longitud infinitesimal  $dh$ , en la cual la presión puede suponerse constante. La fuerza que se ejerce es  $p \cdot s$ , y el trabajo elemental resulta

$$dL = p \cdot s \cdot dh.$$

Como  $s \cdot dh$  representa el aumento infinitesimal  $dV$  del volumen del cuerpo, se obtiene

$$dL = p \cdot dV. \quad [2-II]$$

La anterior representa el trabajo elemental suponiendo la transformación *reversible*, pues sólo entonces existe un equilibrio entre el sistema y el medio exterior. El trabajo total para una transformación finita reversible entre un volumen  $V_1$  inicial y otro  $V_2$  final, está dado por

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV, \quad [3-II]$$

expresión del trabajo para un *sistema cerrado que efectúa un proceso reversible*. Si expresamos la presión  $p$  en  $\text{kg}'/\text{m}^2$  y el volumen  $V$  en  $\text{m}^3$ , la unidad de las fórmulas [2-II] y [3-II] será  $\text{kgm}$ . Siendo el volumen

un parámetro extensivo, también  $L$  dependerá de la masa del sistema que evoluciona siendo proporcional a la misma; para las aplicaciones muchas veces conviene referir el trabajo a la unidad de masa, y para ello, en lugar de considerar el volumen  $V$ , tomamos el volumen específico  $v = V/m$  en  $m^3/kg$  de la sustancia; la [2-II] se transforma en

$$dL = p \cdot dv \quad \text{en kgm/kg,}$$

y entonces, al integrar,

$$L = \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv \quad \text{en kgm/kg masa} \quad [4-II]$$

del sistema.

Este trabajo puede referirse ya sea a una expansión o a una compresión reversible teniendo en cuenta el signo establecido por las [3-II] y [4-II]. Llamaremos *positivo* al trabajo realizado por el fluido contra el medio exterior en una expansión, y *negativo* al recibido de dicho medio en una compresión. Vale, entonces, la *convención de signos* de la figura 11.

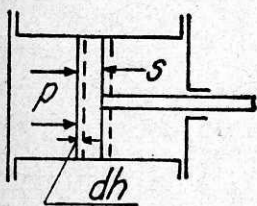


FIG. 10

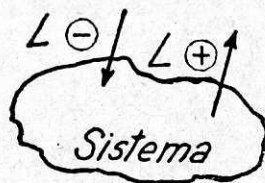


FIG. 11

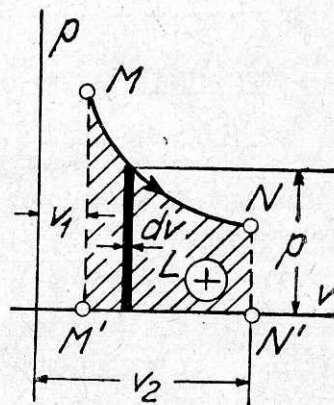


FIG. 12

Si representamos la transformación en un diagrama  $p - v$  (representación de Clapeyron) tomando como abscisas los volúmenes específicos y como ordenadas las presiones, ella estará indicada por una cierta curva tal como la  $MN$  (fig. 12). El área elemental sombreada nos da el trabajo infinitesimal  $dL = p \cdot dv$ , y el trabajo total de la transformación  $MN$  será

$$L = \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv = \text{Area } MNN'M';$$

por lo tanto, *el trabajo se halla representado por la superficie comprendida entre la curva indicativa de la transformación, las ordenadas extremas y el eje de las abscisas*, con la convención de signos ya establecida. Para la expansión  $MN$  el sistema ejecuta trabajo, el cual es positivo. Si imaginamos la operación inversa  $NM$ , que es una compresión, para efectuar la misma, siempre en forma reversible, el sistema recibe un trabajo, el cual es negativo.

El cálculo de las integrales [3-II] y [4-II] depende de la ley de variación de la presión al realizar el proceso, que debe conocerse ya sea analítica o gráficamente. Establecer esta ley o determinar la curva  $MN$

significa definir la marcha de la transformación entre el estado inicial y el final, y entonces *el trabajo dependerá del recorrido efectuado*, y no solamente de los estados iniciales y finales. Por ello suele decirse que el mismo es una *función de línea*, y no una *función de punto* o *función de estado*. Esta última daría un único valor entre los estados iniciales y finales, cualquiera fuese la marcha del proceso.

b) *Trabajo de flujo*. Es un trabajo debido al movimiento del fluido. Para determinarlo de acuerdo con la figura 13 consideremos una masa unitaria del mismo que ingresa al sistema (1 kg masa); si  $p$  es la presión,  $s$  el área de la sección transversal y  $l$  la longitud que ocupa, el trabajo que se requiere para desplazarla será

$$p \cdot s \cdot l = p \cdot v, \quad [5-II]$$

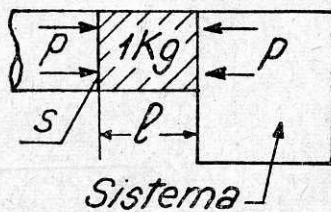


FIG. 13

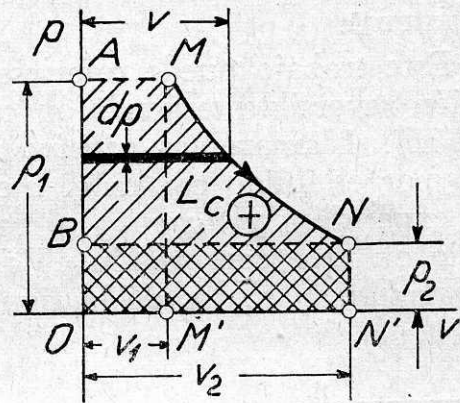


FIG. 14

pues  $p \cdot s$  es la fuerza constante que actúa en el recorrido  $l$ ; además,  $s \cdot l = v$  representa el volumen específico del fluido, o sea el volumen ocupado por la masa unitaria.

La [5-II] nos da el valor del trabajo de flujo, que es igual al producto  $p \cdot v$ ; tomando  $p$  en  $\text{kg}'/\text{m}^2$  y  $v$  en  $\text{m}^3/\text{kg}$ , se lo obtiene en  $\text{kgm}/\text{kg}$  masa de fluido que evoluciona.

c) *Trabajo de circulación*. Se presenta en las máquinas térmicas que funcionan con fluido a flujo continuo (instalaciones de vapor y compresores). En ellas interesa no sólo el trabajo de la expansión o de la compresión en el cilindro, sino también el que realiza la unidad de masa que circula por él. Designando este trabajo, llamado de circulación, por  $L_c$ , se establece su valor sumando al trabajo del sistema cerrado el trabajo de flujo que el fluido suministra al entrar al cilindro y restando el trabajo de flujo que la máquina debe gastar para expulsar el fluido.

Por lo tanto, podremos expresar el trabajo de circulación de una transformación reversible por la fórmula

$$L_c = p_1 \cdot v_1 + \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv - p_2 \cdot v_2 \quad \text{en kgm/kg.} \quad [6-II]$$

De acuerdo con la figura 14,

$$p_1 \cdot v_1 + \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv = \text{Area } AMM'O + \text{Area } MNN'M' = \text{Area } AMNN'O.$$

Además,

$$p_2 \cdot v_2 = \text{Area } BNN'O,$$

y reemplazando en la [6-II] se halla

$$L_c = \text{Area } AMNB = \int_{p_1}^{p_2} v \cdot dp.$$

Como en la expansión dibujada  $L_c$  es un trabajo positivo y el valor de la integral anterior es negativo, pues  $p_2$  es menor que  $p_1$ , es necesario cambiar el signo de la misma para mantener la convención de signos establecida, o sea,

$$L_c = - \int_{p_1}^{p_2} v \cdot dp,$$

por lo que *el trabajo de circulación en una transformación reversible se encuentra representado por el área comprendida entre la curva indicativa de la transformación, las abscisas extremas y el eje de las ordenadas*. La *convención de signos* es similar: en la expansión el trabajo es *positivo*, y en la compresión (fig. 15), como sucede en los compresores, el trabajo es *negativo*.

d) *Trabajo en un ciclo reversible*. Consideremos un sistema que recorre un ciclo reversible como el de la figura 16. En la expansión  $AMB$  el trabajo está representado por el área  $AMBB'A'$  y es positivo; en la

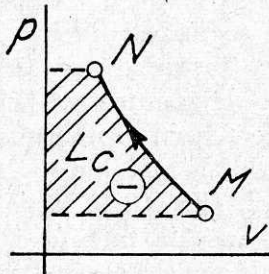


FIG. 15

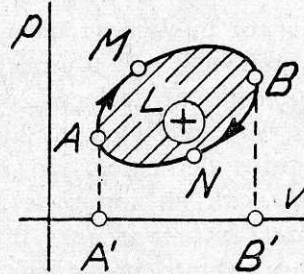


FIG. 16

compresión  $BNA$  el trabajo es negativo y se halla expresado por el área  $BNAA'B'$ . Por lo tanto, el trabajo realizado por el sistema al recorrer el ciclo en forma reversible será

$$L = \text{Area } AMBB'A' - \text{Area } BNAA'B' = \text{Area } AMBN.$$

En consecuencia, *en el diagrama  $p - v$  el trabajo que se efectúa en un ciclo reversible está representado por el área encerrada por la curva indicativa del ciclo efectuado*. Este trabajo será *positivo*, como en la figura, si el ciclo se recorre en el sentido de las agujas de un reloj (ciclo de las máquinas térmicas), y *negativo* cuando el ciclo se recorre en sentido contrario (ciclo de las máquinas frigoríficas).

En las aplicaciones, midiendo las áreas del diagrama  $p - v$  en  $\text{cm}^2$ , se obtiene el trabajo, en  $\text{kgm}$  por  $\text{kg}$  masa de fluido, multiplicando

dicha área por las escalas de presiones y de volúmenes específicos. Llamando  $a$  a esta área resulta

$$L = a \text{ (cm}^2\text{)} p \frac{\text{kg}'/\text{m}^2}{\text{cm}} \cdot v \frac{\text{m}^3/\text{kg}}{\text{cm}}.$$

Se obtiene así  $L$  en kgm por kg masa de fluido, lo cual significa que el trabajo total para  $m$  kg de fluido será  $m \cdot L$  en kgm.

14. ANTECEDENTES HISTÓRICOS DEL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. La naturaleza del calor fue completamente desconocida hasta el siglo XIX. Así, en 1787 el químico francés Antonio Lorenzo Lavoisier (1743-1794) explicaba los fenómenos térmicos mediante la noción sumamente imprecisa del calórico. Según él, el calórico era un fluido imponderable, o sin peso, que pasaba de un cuerpo a otro comunicando temperatura a la materia.

En 1798 Benjamín Thompson, conde de Rumford, observó en Baviera que, al perforar cañones, la cantidad de calor que se obtenía dependía del estado del taladro. Cuando éste se hallaba afilado, la cantidad de calor producida era menor, siendo mayor cuando existía falta de filo en el taladro. Estas experiencias fueron las primeras que llevaron a admitir la idea de que el calor procedía de la transformación del trabajo de rozamiento, pues en las mismas Rumford observó que la cantidad de calor era aproximadamente proporcional al trabajo realizado. En 1812 el químico inglés Humphry Davy confirmó la presunción anterior y estableció una segunda serie de experiencias, que se oponían a la teoría del calórico y que consistían en fundir hielo por el frotamiento de dos trozos del mismo, impidiendo toda llegada de calor al mismo. La cantidad fundida dependía del trabajo realizado por el rozamiento.

En 1824 Carnot publica su obra, precursora del segundo principio de la Termodinámica, a la cual nos referiremos oportunamente, basándose en el concepto del calórico. Sin embargo, al fallecer, en el año 1832, dejó entre sus obras póstumas una memoria, escrita en el año 1828, en la cual efectúa la primera estimación del equivalente mecánico del calor, sin indicar el método de cálculo y llegando a un valor de 370 kgm/kcal, en lugar de los 427 kgm/kcal. En 1839 M. Séguin publica su obra *Etude sur l'influence des chemins de fer*, y en ella intentó calcular aproximadamente el equivalente mecánico del calor considerando la expansión del vapor en un cilindro. Sus cálculos no fueron correctos, pero, por compensación accidental de los errores en que incurrió, pudo llegar a la cifra de 500 kgm/kcal.

De gran importancia fueron las observaciones del médico y físico Julio Roberto Mayer, quien en forma fisiológica entrevió el principio de la conservación de la energía por la coloración que tomaba la sangre de sus pacientes al efectuarles sangrías. En el año 1842 publicó sus *Annalen der Chemie und Pharmacie*, y en ellos, sin mencionar la causa fisiológica que motivara sus observaciones iniciales, enunció en forma general el principio de la equivalencia. Ya en la misma época, el físico inglés James Prescott Joule sostenía este principio, y recién en el año 1850 terminó su experiencia para determinar el equivalente en la forma mencionada en el título 9.

15. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. SISTEMAS CERRADOS. Un principio constituye una proposición evidente; no puede demostrarse, pues ello equivale a fundamentarlo en otra verdad, la cual sería el verdadero principio. Por ello los principios de la Termodinámica simplemente se enuncian.

El primer principio establece que *el calor puede ser transformado en trabajo mecánico, o recíprocamente, y existe una relación constante entre la cantidad de calor desaparecida y el trabajo producido, o vice-versa*. Analizaremos el mismo para los distintos sistemas que hemos considerado.

a) *Sistema cerrado que efectúa un ciclo*. Consideremos un sistema cerrado que sólo cambia calor y trabajo con el medio exterior; cuando el sistema recorre un ciclo, se observa que:

- I) *Si el sistema realiza un trabajo, recibe calor.*
- II) *Si el sistema recibe un trabajo, cede calor.*
- III) *Existe una relación constante, o sea una equivalencia, entre las energías térmicas y mecánicas cambiadas.*

Analicemos, por ejemplo, el ciclo de la figura 17, que correspondería a una máquina térmica; el sistema parte de un estado  $A$  y, luego del recorrido  $AMBNA$ , vuelve a ese primer estado. Es evidente que si ha efectuado un trabajo  $L$  contra el medio exterior, quedando al final igual que al principio, debe recibir de este medio otra forma de la energía, o sea las  $Q$  kcal que indicamos en dicha figura. Además, como el sistema, al finalizar el ciclo, no modifica su estado, ello significa que no ha aumentado ni perdido ninguna energía, y ello exige que las  $Q$  kcal recibidas sean equivalentes al trabajo realizado, o sea que

$$Q = A \cdot L. \quad [7-II]$$

En la misma forma en que  $L$  es el trabajo neto del ciclo, que resulta positivo en una parte del recorrido y negativo en otra, la cantidad de calor  $Q$  es también la cantidad neta que el sistema absorbió al recorrer su ciclo, debiendo en cierta parte del ciclo recibirse calor y en otra entregarse al medio exterior.

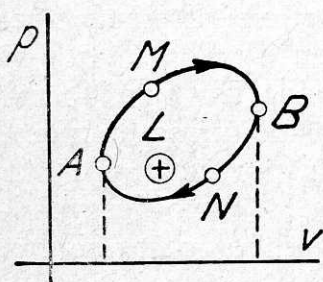


FIG. 17

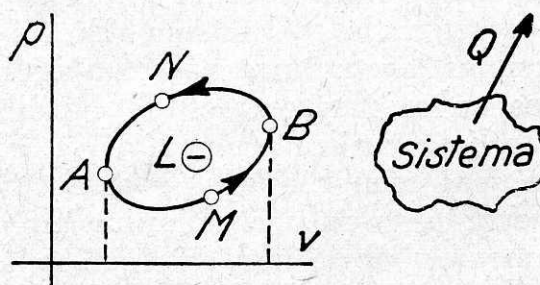


FIG. 18

Si con el mismo criterio estudiamos el ciclo frigorífico de la figura 18, confirmamos la evidencia del punto II). El sistema recibe trabajo al recorrer el ciclo; por lo tanto, para volver a su estado inicial y quedar igual que al principio, debe ceder una cantidad neta equivalente de calor, volviendo a verificarse la [7-II].

En la experiencia de Joule el sistema agua y elementos del calorímetro recibe un trabajo motivado por el descenso de las masas; este sis-

tema recorre un ciclo al volver a su estado inicial, y para ello debe enfriarse, es decir, entregar al medio exterior las  $Q$  kcal que almacenó inicialmente por la transformación del trabajo mecánico en rozamiento.

En la [7-II],  $A$  es el *equivalente térmico del trabajo*, que vale

$$A = \frac{Q}{L} = \frac{1}{426,66} \frac{\text{kcal}_{\text{NBS}}}{\text{kgm}} = 0,0023438 \text{ kcal}_{\text{NBS}}/\text{kgm},$$

tomándose aproximadamente; y cuando se trabaja con regla de cálculo,

$$A \cong 1/427 = 0,00234 \text{ kcal/kgm}.$$

La [7-II] puede escribirse también

$$L = \frac{Q}{A} = E \cdot Q,$$

y el número  $E$ , inverso de  $A$ , se llama *equivalente mecánico del calor*. Su valor es

$$E = \frac{1}{A} = \frac{L}{Q} = 426,66 \text{ kgm/kcal}_{\text{NBS}},$$

pudiendo aproximarse a la cantidad 427 kgm/kcal.

Para cumplir la igualdad [7-II], los signos de  $Q$  y de  $A \cdot L$  deben ser positivos en las condiciones de la figura 17 y negativos para la figura 18; se obtiene entonces la convención que se indica en la figura 19. *Es decir que serán positivas las cantidades de calor recibidas por el sistema y negativas las que el mismo cede al medio exterior.*

La [7-II] puede escribirse

$$Q - A \cdot L = 0, \quad [8-II]$$

*válida al recorrer el ciclo ya sea en forma reversible o irreversible*, por cuanto al desarrollar este tema no se ha hecho ninguna limitación sobre la característica del mismo. En las transformaciones y en los ciclos irreversibles los trabajos no están indicados por áreas en el diagrama  $p-v$ , pues no existen estados de equilibrio; pero establecido en otra forma el trabajo realizado en el ciclo irreversible de una máquina térmica, éste será menor que el que se obtendría para el mismo ciclo por vía reversible, y en una máquina frigorífica, al recorrer el ciclo irreversiblemente, habría que entregar más trabajo, pero en ambos casos siguen siendo aplicables la [7-II] y la [8-II].

b) *Sistema cerrado que realiza una transformación abierta.* La [8-II] puede escribirse estableciendo que la integral

$$\int_c d(Q - A \cdot L) = 0 \quad [9-II]$$

al recorrer un ciclo vale cero. Llamando  $U$  a la función  $Q - A \cdot L$ , será

$$d(Q - A \cdot L) = dU. \quad [10-II]$$

Reemplazando en la [9-II] y considerando la transformación cerrada de la figura 17,

$$\int_c dU = \int_{AMB} dU + \int_{BNA} dU = 0. \quad [11-II]$$

Por una propiedad de las integrales,

$$\int_{BNA} dU = - \int_{ANB} dU,$$

y reemplazando en la [11-II],

$$\int_{AMB} dU - \int_{ANB} dU = 0, \quad [12-II]$$

lo cual equivale a

$$\int_{AMB} dU = \int_{ANB} dU. \quad [13-II]$$

La variación de la función  $U$  es la misma yendo por el camino  $AMB$  de la figura 20 o por el recorrido  $ANB$ ; además, como podía inicialmente elegirse cualquier ciclo, los puntos  $M$  y  $N$  pueden ser cualesquiera, y entonces *el valor que toma la función  $U$  al pasar de  $A$  a  $B$  depende de los estados inicial y final, y no del camino seguido en la transformación*; es decir que  $U$  es *función de estado o función de punto*, y la anterior resulta



FIG. 19

$$\int_{AMB} dU = \int_{ANB} dU = U_B - U_A;$$

en consecuencia, integrando la [10-II] entre los estados  $A$  y  $B$  se llega al valor que toma la expresión  $Q - A \cdot L$  para una transformación abierta, que es

$$Q - A \cdot L = U_B - U_A. \quad [14-II]$$

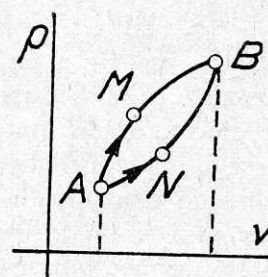


FIG. 20

Esta función  $U$ , para cumplir la anterior, tiene que tener la unidad de  $Q$  y de  $A \cdot L$ , es decir que corresponde a una energía. Como depende del estado del sistema, se la llama *energía interna*. La energía interna es una forma de la energía que poseen las sustancias en virtud de su actividad molecular. Designando con el subíndice 2 al estado final y con el 1 al inicial, la [14-II] puede escribirse despejando  $Q$ :

$$Q = U_2 - U_1 + A \cdot L = \Delta U + A \cdot L, \quad [15-II]$$

*fórmula del primer principio de la Termodinámica aplicado a una transformación abierta* de un sistema cerrado. Según ella, al cambiar una cantidad de calor  $Q$  el sistema con el medio exterior, ella es igual a la variación de energía interna del sistema más el trabajo realizado o recibido en la transformación. En la [15-II] los valores de  $Q$  y de  $A \cdot L$  pueden ser positivos o negativos, de acuerdo con la convención de signos

de la figura 19, y entonces la variación de energía interna  $\Delta U = U_2 - U_1$  puede ser positiva o negativa, es decir que  $U$  puede aumentar o disminuir. Para un proceso elemental la [15-II] se transforma en

$$dQ = dU + A \cdot dL. \quad [16-II]$$

En la anterior,  $dU$  es una *diferencial total exacta*, por cuanto al integrarla, la variación de energía interna sólo depende de los estados inicial y final. En cambio, los términos  $dQ$  y  $dL$  deben ser interpretados como cantidades infinitesimales de calor y de trabajo, las cuales, para ser integradas, requieren el conocimiento de la marcha seguida en la transformación. En la figura 20 se observa que, siendo idénticos los estados  $A$  y  $B$ , los trabajos en las transformaciones  $AMB$  y  $ANB$  (representados por áreas) son distintos; de la misma manera, siendo  $Q$  suma de  $A \cdot L$  y de  $\Delta U$ , la cantidad de calor cambiada con el medio exterior será distinta en el recorrido  $AMB$  o en el  $ANB$ , es decir que el calor específico del proceso variará según se vaya por un camino o por otro. *La cantidad de calor entonces no es función de estado, sino función de línea*, y resulta equivocado pretender expresar "el calor contenido en un cuerpo o en un sistema", pues el mismo no puede depender de su estado y no existe. El valor de  $Q$  establecido en las fórmulas anteriores debe interpretarse siempre como una cantidad de calor cambiada por un sistema al modificarse su estado.

16. **MÓVIL PERPETUO DE PRIMERA ESPECIE.** Se entiende por móvil perpetuo de primera especie a un dispositivo que produjera trabajo sin consumir ninguna clase de energía. Ello es imposible, de acuerdo con el primer principio de la Termodinámica; en efecto, desde que el sistema no recibe ninguna clase de energía, puede considerarse como aislado, y en tal hipótesis su energía total debe permanecer constante, debiendo efectuarse la realización del trabajo a costa de otra transformación de energía, pues si no la energía total del sistema variaría, oponiéndose al primer principio de la Termodinámica. Por lo tanto, la realización de un móvil perpetuo de primera especie es prácticamente irrealizable, ni tampoco es posible concebirlo idealmente, pues se opondría al primer principio.

17. **PROBLEMAS.** Mientras no se indique lo contrario, en las aplicaciones se toma como valor de los equivalentes térmico y mecánico  $A \approx 0,00234$  kcal/kgm y  $E \approx 427$  kgm/kcal.

Nº 24. En un sistema cerrado, un fluido realiza una expansión a la presión constante de  $1 \text{ kg}'/\text{cm}^2$  en forma reversible, aumentando su volumen desde los  $0,12$  a los  $0,30 \text{ m}^3$ . La masa es de  $3 \text{ kg}$ . Calcular: *a*) el trabajo realizado, *b*) el trabajo por unidad de masa, *c*) el volumen específico inicial, *d*) el volumen específico final.

Siendo  $p$  constante, puede extraerse fuera de la integral de la [3-II], y el trabajo vale

$$L = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p (V_2 - V_1) = 10\,000 \frac{\text{kg}'}{\text{m}^2} (0,30 - 0,12) \text{ m}^3 = 1\,800 \text{ kgm},$$

correspondiendo a la masa de  $3 \text{ kg}$ . Entonces, por unidad de masa,

$$L = 1\,800/3 = 600 \text{ kgm/kg}.$$

Los volúmenes específicos inicial y final valdrán

$$v_1 = \frac{V_1}{m} = \frac{0,12}{3} = 0,04 \text{ m}^3/\text{kg} \quad \text{y} \quad v_2 = \frac{V_2}{m} = \frac{0,30}{3} = 0,10 \text{ m}^3/\text{kg}.$$

Nº 25. Dibujar la transformación anterior en los diagramas  $p-V$  y  $p-v$ . Indicar los trabajos con el signo correspondiente.

Nº 26. En un tanque ingresan 5 kg de un gas a la presión de 4 kg/cm<sup>2</sup>, ocupando un volumen de 0,2 m<sup>3</sup>. Calcular el trabajo de flujo: a) en kgm, b) en kgm/kg.

R. a)  $p_1 \cdot V_1 = 8\,000 \text{ kgm}$ , b)  $p_1 \cdot v_1 = 1\,600 \text{ kgm/kg}$ .

Nº 27. En un compresor de aire se mide en el diagrama indicado de la compresión un trabajo  $L = -18\,620 \text{ kgm/kg}$ . El aire entra a 1 kg'/cm<sup>2</sup>, con un volumen específico de  $v_1 = 0,843 \text{ m}^3/\text{kg}$ , y sale a 9 kg'/cm<sup>2</sup>, con un volumen  $v_2 = 0,134 \text{ m}^3/\text{kg}$ . Dibujar el área indicativa del trabajo de circulación en el diagrama  $p-v$ , con indicación y signo de los trabajos que se han sumado y restado para obtenerlo. Calcular: a) el trabajo de circulación, b) la potencia teórica que requiere el compresor para dar por hora 100 kg de aire.

R. a) Aplicando la [6-II],  $L_c = -22\,250 \text{ kgm/kg}$ ; b)  $N = 8,24 \text{ CV}$ .

Nº 28. Una bala de plomo de 10 gramos sale de un fusil con una velocidad de 600 m/seg y encuentra un block de acero fijo sobre el cual se aplasta. Calcular la cantidad de calor desarrollada y la temperatura que alcanza la bala. Su temperatura inicial es 15° C, la temperatura de fusión del plomo es 327° C, su calor de fusión es de 5,5 kcal/kg, el calor específico medio del plomo sólido es de 0,0325 kcal/kg · °C y el del plomo líquido 0,034 kcal/kg · °C.

Una vez que por enfriamiento el plomo vuelve a sus condiciones iniciales, habrá recorrido un ciclo en el cual ha recibido un trabajo en forma de energía cinética y ha entregado en el ciclo al medio exterior  $Q$  kcal. De acuerdo con el primer principio,

$$Q = A \cdot L = A \frac{\sqrt{V^2}}{2 g_c} = 0,00234 \times \frac{600^2}{2 \times 9,80665} = 42,95 \text{ kcal/kg}.$$

Para la masa de 10 gramos, la cantidad de calor entregada al medio exterior será

$$Q = 42,95 \text{ kcal/kg} \times 0,01 \text{ kg} = 0,4295 \text{ kcal}.$$

Si no hubiera cambios de estado, la temperatura de la bala se obtendría despejando  $t_2$  de la fórmula [27-I]. De dicha fórmula se obtiene

$$t_2 = \frac{Q}{m \cdot c} + t_1 = \frac{0,4295}{0,01 \times 0,0325} + 15 = 1\,337^\circ \text{ C}. \quad (1)$$

Como con esta temperatura se ha excedido el punto de fusión del plomo, se ha producido un cambio de estado, y esta solución no es aceptable, por lo que se rehace el cálculo. Consideraremos que las 0,4295 kcal se emplean en:

1) aumentar la temperatura del plomo desde los 15 hasta los 327° C:  $Q_1$  kcal, o sea,

$$Q_1 = 0,01 \times 0,0325 (327 - 15) = 0,101 \text{ kcal};$$

2) en fundir la masa del plomo:  $Q_2$  kcal, o sea,

$$Q_2 = 0,01 \times 5,5 \text{ kcal/kg} = 0,055 \text{ kcal};$$

3) el remanente, o sea las

$$Q_3 = Q - Q_1 - Q_2 = 0,4295 - 0,101 - 0,055 = 0,2735 \text{ kcal},$$

se emplean en aumentar la temperatura del plomo líquido hasta el valor final que se busca, aunque por la variación entre el peso específico del plomo líquido y sólido existe un trabajo de dilatación que no se considera, pues es muy pequeño. Aplicando la fórmula (1),

$$t_2 = \frac{Q}{m \cdot c} + t_1 = \frac{0,2735}{0,01 \times 0,034} + 327 = 1\ 131^\circ \text{C.}$$

Nº 29. Una masa de mercurio de volumen igual a  $1 \text{ dm}^3$  cae en un tubo cerrado desde una altura de 5 metros. Calcular la elevación de temperatura producida por esta caída. Se prescinde del rozamiento de las paredes del tubo de vidrio. La densidad del mercurio es 13,6 y el calor específico del mercurio, suponiendo una temperatura de  $20^\circ \text{C}$ , es de 0,03326.

R.  $t_2 - t_1 = 0,35^\circ \text{C}$ .

Nº 30. En un ciclo un gas realiza un trabajo de 4 270 kgm. Calcular la cantidad de calor que cambia con el medio exterior.

R. Recibe 10 kcal.

Nº 31. Al recorrer el ciclo de una máquina térmica un fluido cambia con el medio exterior 50 kcal. Calcular el trabajo del ciclo.

R. 21 350 kgm.

Nº 32. Analizar los cambios de energía que se producen entre un sistema cerrado y el medio exterior cuando un gas realiza una expansión en un cilindro en forma tal que su energía interna permanece constante. Idem para una compresión.

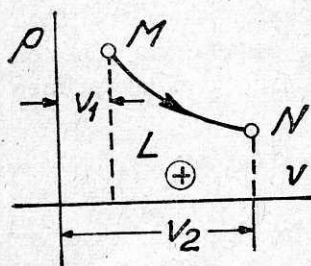


FIG. 21

a) *Expansión MN* (fig. 21).  
Tratándose de una transformación abierta de un sistema cerrado, resulta aplicable la fórmula [15-II]:

$$Q = U_2 - U_1 + A \cdot L;$$

como se ha supuesto que la energía interna permanece constante, resulta  $U_2 = U_1$ , y la anterior se transforma en

$$Q = A \cdot L;$$

$A \cdot L$  nos representa el trabajo de expansión que realiza el fluido; como es positivo,  $Q$  también lo será. Por lo tanto, el sistema recibe una cantidad de calor que emplea íntegramente en realizar el trabajo sin que se modifique su energía interna.

b) *Compresión MN* (fig. 22). Por ser  $U_2 = U_1$ , lo mismo que antes, resulta

$$Q = A \cdot L;$$

$A \cdot L$  nos representa ahora un trabajo negativo, pues el gas recibe dicho trabajo; luego,  $Q$  también será negativo, es decir que el sistema cede calor. Por lo tanto, el gas recibe un trabajo y cede una cantidad equivalente de calor sin modificar su energía interna. Más adelante veremos que para los gases perfectos estas transformaciones reciben el nombre de isotérmicas, es decir que, al permanecer constante la energía interna, la temperatura del gas no se modifica durante la transformación.

Nº 33. Analizar los cambios de energía que se producen en un sistema cerrado cuando un gas realiza una expansión sin cambios de calor con el medio exterior. Idem para una compresión.

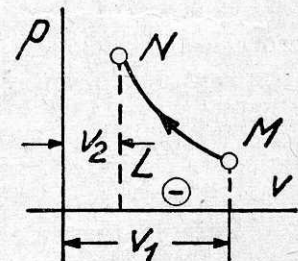


FIG. 22

a) *Expansión MN* (fig. 23). Lo mismo que en el problema anterior, aplicamos la fórmula

$$Q = U_2 - U_1 + A \cdot L,$$

y no existiendo cambios de calor con el exterior,  $Q = 0$ ; además,  $A \cdot L$  es positivo, por cuanto el gas realiza un trabajo; por lo tanto, siendo

$$U_2 - U_1 + A \cdot L = 0, \tag{1}$$

si el término  $A \cdot L$  es mayor que cero, deberá ser  $U_2 - U_1$  menor que cero para cumplir con la igualdad anterior, o sea,

$$U_2 < U_1.$$

Por lo tanto, puede establecerse que en esta transformación el trabajo se ha realizado a expensas de una disminución de energía interna del sistema que evoluciona.

b) *Compresión MN* (fig. 24). Para esta transformación sigue siendo aplicable la (1); en ella el término  $A \cdot L$  es negativo, pues el sistema recibe un trabajo; por lo tanto,  $U_2 - U_1$  es mayor que cero, o sea,

$$U_2 > U_1.$$

Es decir que el sistema ha recibido un trabajo que emplea íntegramente en aumentar su energía interna. Las transformaciones estudiadas en este problema, como veremos más adelante, reciben el nombre de adiabáticas.

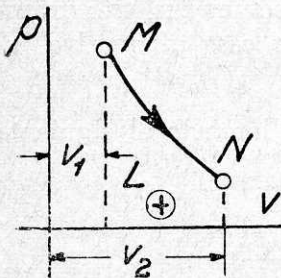


FIG. 23

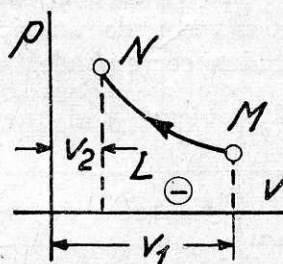


FIG. 24

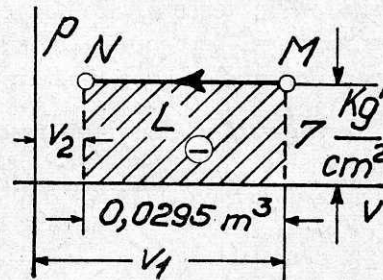


FIG. 25

Nº 34. Un gas es enfriado, manteniendo la presión constante de  $7 \text{ kg}'/\text{cm}^2$ , en un cilindro de  $25 \text{ cm}$  de diámetro. El émbolo recorre  $60 \text{ cm}$  y se transfieren  $6 \text{ kcal}$  del sistema al medio exterior durante este proceso. Suponiendo la transformación reversible, calcular la variación de energía interna, y considerando al gas perfecto, apreciar si su temperatura aumentará o disminuirá.

La variación de volumen en el proceso *MN* (fig. 25) será igual a la sección del cilindro por el recorrido del émbolo, o sea,

$$V_2 - V_1 = \frac{\pi \times 0,25^2}{4} \times 0,60 = 0,0295 \text{ m}^3.$$

Aplicando el primer principio para una transformación abierta,

$$Q = U_2 - U_1 + A \cdot L. \tag{1}$$

De acuerdo con las condiciones del problema,  $Q$  y  $A \cdot L$  son negativos. El valor de  $A \cdot L$  es

$$\begin{aligned} A \cdot L &= A \cdot p (V_2 - V_1) = 0,00234 \text{ kcal/kgm} \times 70\,000 \text{ kg}'/\text{m}^2 \times 0,0295 \text{ m}^3 = \\ &= - 4,832 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

Reemplazando en la (1) con los signos que corresponden,

$$-6 = -4,832 + U_2 - U_1;$$

resulta, así,

$$U_2 - U_1 = 4,832 - 6 = -1,168 \text{ kcal.}$$

Como la energía interna disminuye, para un gas perfecto disminuirá también la temperatura.

Nº 35. En la expansión de un gas se realiza un trabajo de 1 281 kgm. Calcular la variación de energía interna e indicar si aumenta o disminuye cuando se reciben del medio exterior: a) 2 kcal, b) 3 kcal, c) 5 kcal.

R. a) -1 kcal, b) 0 kcal, c) 2 kcal. Disminuye en el primer caso, permanece constante en el segundo y aumenta en el tercero.

Nº 36. En la compresión de un fluido se le entregan 2 135 kgm. Calcular la cantidad de calor cambiada con el medio exterior si la energía interna: a) disminuye de 2 kcal, b) aumenta de 5 kcal, c) aumenta de 7 kcal.

Nº 37. Un sistema cerrado efectúa tres transformaciones. En la primera cede una cantidad de calor de 10 kcal y recibe un trabajo equivalente a 13 kcal; en la segunda aumenta su energía interna de 7 kcal y recibe una cantidad de calor de 17 kcal del medio exterior. En el tercer proceso disminuye su energía interna de 10 kcal y recibe un trabajo de 5 kcal. Calcular en kcal: a) la variación de energía interna en la primera transformación, b) el trabajo de la segunda, c) el calor cambiado en la tercera, d) los cambios de estas tres energías al efectuar las tres transformaciones, e) ¿puede el sistema haber recorrido un ciclo? En caso afirmativo indicar por qué y para qué tipo de máquina corresponde.

*Sugestión:* Conviene resolver este problema y el que sigue llenando el siguiente cuadro:

|       | Q | $\Delta U$ | A · L |
|-------|---|------------|-------|
| I     |   |            |       |
| II    |   |            |       |
| III   |   |            |       |
| Total |   |            |       |

Nº 38. Un sistema cerrado realiza un ciclo de tres transformaciones. En la primera entrega un trabajo equivalente a 10 kcal y aumenta su energía interna de 3 kcal; en la segunda, en forma adiabática, su energía interna aumenta de 15 kcal, y la tercera es reversible y se efectúa a volumen constante. Calcular: a) los cambios de energía en cada transformación y al recorrer el ciclo, b) indicar para qué tipo de máquina corresponde este ciclo.

Nº 39. Demostrar que para el ciclo de una máquina térmica el trabajo realizado en forma irreversible siempre es menor que el realizado reversiblemente.

Nº 40. Demostrar que para el ciclo de una máquina frigorífica el trabajo suministrado por vía irreversible es siempre mayor que el correspondiente a un camino reversible.

### CAPÍTULO III

#### PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA (cont.)

18. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. SISTEMAS ABIERTOS CON MOVIMIENTO PERMANENTE. En el *movimiento permanente o estacionario* de un sistema abierto se llama *gasto* a la masa que circula por el sistema en la unidad de tiempo. La característica de este movimiento es que este valor permanece constante; por lo tanto, la energía existente en el sistema también será constante, o sea que *la energía que se aporta al sistema es igual a la que entrega o sale del mismo*. En la figura 26,

en la sección *I*, de entrada, existe la energía interna  $U_1$  debido al estado del sistema, energía cinética producida por la velocidad  $w_1$  de entrada, potencial con respecto a un plano de comparación cualquiera, y además se realiza un trabajo de flujo contra el sistema; en la sección *II*, de salida, es en cambio el sistema el que debe realizar un trabajo de flujo contra el medio exterior, y deben considerarse, lo mismo que antes, las formas de energía interna, cinética y potencial. Entre *I* y *II* el sistema cambia calor y trabajo con el medio exterior, y si estos valores son positivos, corresponden las flechas de la figura 26; el trabajo realizado o recibido por el sistema se efectúa mientras el mismo circula; es, por lo tanto, un trabajo de circulación.

Escribiendo la igualdad de las energías que entre *I* y *II* recibe y entrega el sistema, resultará, para una masa unitaria,

$$Q + U_1 + A \frac{w_1^2}{2 g_c} + A \frac{g}{g_c} h_1 + A \cdot p_1 \cdot v_1 =$$

$$= A \cdot L_c + U_2 + A \frac{w_2^2}{2 g_c} + A \frac{g}{g_c} h_2 + A \cdot p_2 \cdot v_2 \quad \text{en kcal/kg. [1-III]}$$

La anterior constituye la *expresión del primer principio de la Termodinámica para los sistemas abiertos con flujo estacionario*; el primer término representa la energía que recibe el sistema en circulación, y el se-

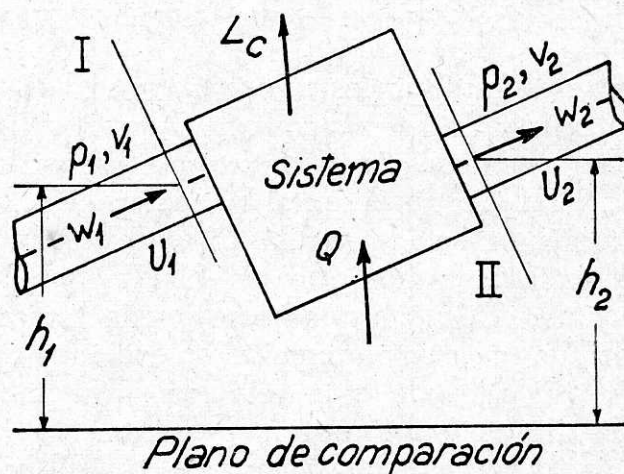


FIG. 26

gundo, la que entrega. La energía cinética se ha obtenido de la [18-I]; la potencial, de la [13-I], y el trabajo de flujo vale  $A \cdot p \cdot v$  en kcal/kg, siendo  $p$  la presión en  $\text{kg}'/\text{m}^2$  y  $v$  el volumen específico en  $\text{m}^3/\text{kg}$ . Si al aplicar la [1-III] obtenemos un signo negativo, ya sea en los valores de  $Q$  o de  $A \cdot L_c$ , ello significa que el sentido indicado para ellos en la figura 26 debe invertirse, o sea que el sistema entrega calor ( $Q$  negativo) o recibe trabajo ( $L_c$  negativo), conservando siempre la convención de signos de la figura 19.

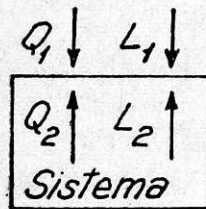


FIG. 27

Muchas veces resulta más práctico diferenciar las cantidades de calor y los trabajos de circulación que recibe o cede el sistema en la forma indicada en la figura 27. Comparando con la figura 26, es evidente que

$$Q = Q_1 - Q_2 \quad \text{y} \quad L_c = L_2 - L_1;$$

reemplazando estos valores en la [1-III] y agrupando los términos de subíndices 1 y 2, se obtiene

$$\begin{aligned} Q_1 + A \cdot L_1 + U_1 + A \frac{w_1^2}{2 g_c} + A \frac{g}{g_c} h_1 + A \cdot p_1 \cdot v_1 = \\ = Q_2 + A \cdot L_2 + U_2 + A \frac{w_2^2}{2 g_c} + A \frac{g}{g_c} h_2 + A \cdot p_2 \cdot v_2, \quad [2\text{-III}] \end{aligned}$$

representando en este caso  $Q_1$  y  $A \cdot L_1$  las cantidades de calor y trabajo suministradas *al sistema*, y  $Q_2$  y  $A \cdot L_2$  las cantidades de calor y trabajo suministradas *por el sistema*. Recordamos que en las fórmulas [1-III] y [2-III],  $g$  representa la aceleración local de la gravedad,  $g_c$  el factor dimensional dado por la [5-I] y que la relación  $g/g_c$  debe siempre aparecer si deseamos que las [1-III] y [2-III] sean dimensionalmente correctas; ello no impide que pueda tomarse en las aplicaciones, sin mayor pérdida de aproximación, el cociente  $g/g_c \simeq 1$ , pero hay que respetar las unidades de esta relación, apreciable no por su valor, sino por lo que dimensionalmente representa.

Al aplicar las fórmulas [1-III] y [2-III] para distintos sistemas, existen formas de energía que pueden o no aparecer; una energía despreciada en un sistema frente a mayores valores de las demás, en otro puede ser la preponderante. Por ello llegamos a resultados totalmente distintos, como se observa en las aplicaciones de los títulos que siguen.

19. SISTEMAS ABIERTOS CON MOVIMIENTO PERMANENTE EN LOS CUALES NO EXISTE DIFERENCIA APRECIABLE DE ENERGÍA CINÉTICA Y POTENCIAL. ENTALPÍA. Estos sistemas se presentan en los compresores de aire o de las instalaciones frigoríficas y en los cilindros de las máquinas de vapor que trabajan con flujo continuo o estacionario. Si en la [1-III] consideramos que  $w_1 \simeq w_2$  y que  $h_1 \simeq h_2$ , o sea que despreciamos las variaciones de las energías cinética y potencial frente a las otras formas de la energía, es evidente que la [1-III] se reduce a

$$Q + U_1 + A \cdot p_1 \cdot v_1 = A \cdot L_c + U_2 + A \cdot p_2 \cdot v_2, \quad [3\text{-III}]$$

de acuerdo con el esquema de la figura 28. La función

$$i = U + A \cdot p \cdot v \quad [4-III]$$

recibe el nombre de *entalpía* y es una *función de estado*, pues depende de los parámetros  $U$ ,  $p$  y  $v$ ; por ello la [3-III] puede escribirse

$$Q + i_1 = A \cdot L_c + i_2$$

o bien

$$Q = i_2 - i_1 + A \cdot L_c = \Delta i + A \cdot L_c. \quad [5-III]$$

La [5-III] constituye la expresión del *primer principio de la Termodinámica* para estos procesos. Es sumamente importante, pues desempeña un papel similar a la [15-II], que fue obtenida para los sistemas cerrados. Nos relaciona el trabajo de circulación con la cantidad de calor cambiada con el medio exterior y con la diferencia de entalpía, y es aplicable a una transformación abierta *reversible* o no.

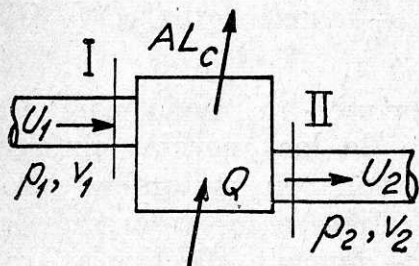


FIG. 28

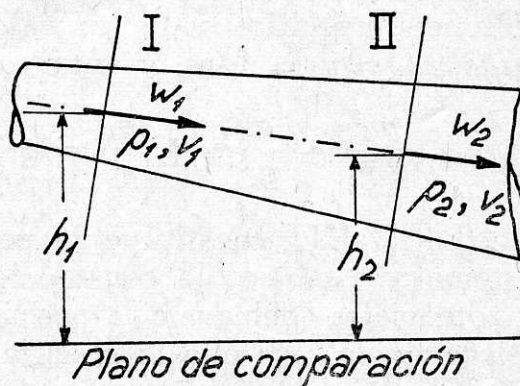


FIG. 29

Si una misma transformación abierta reversible se realizara en un sistema cerrado, las [15-II] y [4-II] nos darían

$$Q = U_2 - U_1 + A \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv \quad \text{en kcal/kg.} \quad [6-III]$$

Reemplazando el valor de  $Q$  en la [3-III] y simplificando los términos  $U_1$  y  $U_2$ , se halla

$$A \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv + A \cdot p_1 \cdot v_1 = A \cdot L_c + A \cdot p_2 \cdot v_2;$$

dividiendo por  $A$ , simplificando y despejando  $L_c$ , se obtiene

$$L_c = p_1 \cdot v_1 + \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv - p_2 \cdot v_2 \quad \text{en kgm/kg,}$$

fórmula que confirma la [6-II], establecida para estos procesos supuestos reversibles.

20. APLICACIÓN DEL PRIMER PRINCIPIO PARA SISTEMAS ABIERTOS CON MOVIMIENTO PERMANENTE. Estudiaremos algunos casos particulares para la aplicación de las fórmulas [1-III] y [2-III].

a) *Circulación de flúidos incompresibles por tuberías.* En la sección I (fig. 29) se conocen la presión  $p_1$ , el volumen específico  $v_1$ , la velocidad media  $w_1$  de circulación y la altura  $h_1$  del eje del conducto

sobre un plano horizontal de comparación cualquiera. En la sección II se conocen, análogamente,  $p_2$ ,  $v_2$ ,  $w_2$  y  $h_2$ , y suponemos que la circulación del fluido se realiza sin cambios de calor con el medio exterior y sin consumir trabajo de rozamiento; todo ello permite asegurar que se cumple la igualdad  $U_1 = U_2$ . Para aplicar la [1-III] tendremos  $Q = 0$  y además  $L_c = 0$ , pues no hay entrega ni recepción de trabajo. Se obtiene, así,

$$\begin{aligned} & A \frac{w_1^2}{2 g_c} + A \frac{g}{g_c} h_1 + A \cdot p_1 \cdot v_1 = \\ & = A \frac{w_2^2}{2 g_c} + A \frac{g}{g_c} h_2 + A \cdot p_2 \cdot v_2 \quad \text{en kcal/kg.} \end{aligned}$$

Dividiendo ambos términos por  $A$ , simplificando y considerando que la condición de incompresibilidad nos establece la constancia del volumen específico y de su valor inverso la densidad, resulta, por lo tanto,  $v_1 = v_2 = 1/\rho$ , y entonces puede escribirse

$$\frac{w_1^2}{2 g_c} + \frac{g}{g_c} h_1 + \frac{p_1}{\rho} = \frac{w_2^2}{2 g_c} + \frac{g}{g_c} h_2 + \frac{p_2}{\rho} \quad \text{en kgm/kg. [7-III]}$$

La [7-III] constituye la ecuación del primer principio para este sistema y establece la constancia de la suma de las energías cinéticas y potenciales (debidas a la posición y a la presión) en cualquier sección del conducto. En ella la energía cinética se refiere a los valores de las velocidades medias  $w_1$  y  $w_2$ ; exactamente, esta energía cinética así calculada no coincide con la suma de las energías cinéticas que en la sección transversal producen los filetes líquidos elementales que circulan. Afortunadamente, esta diferencia es pequeña, como veremos al tratar el tema circulación de fluidos.

Si empleamos un sistema coherente de unidades, el factor dimensional  $g_c$  desaparece de la [7-III], que entonces resulta

$$\frac{w^2}{2} + g \cdot h + \frac{p}{\rho} = \text{cte} \quad [8-III]$$

en las distintas secciones que se presentan a lo largo del conducto. Si en la [8-III] empleamos el sistema técnico, la unidad de la misma será kgm/UTM y la densidad  $\rho$  estará expresada en UTM/m<sup>3</sup>. Dividiendo por  $g$  la [8-III], simplificando y recordando que  $\rho \cdot g = \gamma$  nos representa el peso específico del fluido, se llega a

$$\frac{w^2}{2 g} + h + \frac{p}{\gamma} = \text{Cte} \quad \text{en kgm/kg}', \quad [9-III]$$

o sea en metros, pues la unidad de  $g$ , aceleración local de la gravedad, es m/seg<sup>2</sup>. La [9-III] constituye la expresión del teorema enunciado por Daniel Bernoulli en Basilea en el año 1738: *en el movimiento permanente de un fluido incompresible que circula sin rozamiento por una tubería, la suma de la altura representativa de la velocidad, de la altura*

geométrica y de la altura representativa de la presión es constante en cualquier sección del conducto.

b) *Generador de vapor.* Los gases calientes de la combustión entregan al agua una cantidad  $Q$  de calor. No hay transmisión de trabajo y se desprecian las variaciones de energía potencial y cinética frente a los mayores valores de las otras formas de la energía. Hay variación de energía interna y un trabajo de flujo que el medio exterior entrega al sistema a la entrada del generador de vapor, y otro que el sistema realiza contra el medio exterior para expulsar el vapor. Por ello, aplicando la [1-III] teniendo en cuenta lo que antecede:

$$L_c = 0, \quad w_1 \simeq w_2 \quad \text{y} \quad h_1 \simeq h_2,$$

resulta

$$Q + U_1 + A \cdot p_1 \cdot v_1 = U_2 + A \cdot p_2 \cdot v_2,$$

o sea,

$$Q = i_2 - i_1. \quad [10-III]$$

Es decir que *la cantidad de calor entregada al líquido se emplea en aumentar su entalpía.*

c) *Tobera.* En una tobera el fluido entra a la misma a una cierta presión  $p_1$  y con baja velocidad  $w_1$ ; sale de la misma a menor presión  $p_2$  y con alta velocidad  $w_2$  (fig. 30). Circula un gas o un vapor y, debido a la apreciable diferencia de presión, debe considerarse al mismo como elástico o compresible. Para aplicar el primer principio a este sistema abierto y con movimiento permanente, consideraremos una corriente sin cambios de calor con el medio exterior,  $Q = 0$  (proceso adiabático); además,  $L_c$  vale cero, pues no hay entrega ni recepción de trabajo, y despreciaremos la variación de energía potencial frente a los demás cambios de energía, es decir que supondremos  $h_1 \simeq h_2$ . La fórmula [1-III] se transforma entonces en

$$\begin{aligned} U_1 + A \frac{w_1^2}{2 g_c} + A \cdot p_1 \cdot v_1 = \\ = U_2 + A \frac{w_2^2}{2 g_c} + A \cdot p_2 \cdot v_2 \quad \text{en kcal/kg.} \quad [11-III] \end{aligned}$$

En la anterior,

$$i_1 = U_1 + A \cdot p_1 \cdot v_1 \quad \text{y} \quad i_2 = U_2 + A \cdot p_2 \cdot v_2$$

representan las entalpías para el estado que posee el fluido a la entrada y a la salida, respectivamente. Reemplazando en la [11-III] y haciendo operaciones se obtiene

$$A \frac{w_2^2 - w_1^2}{2 g_c} = i_1 - i_2. \quad [12-III]$$

Por lo tanto, en una tobera *el fluido compresible incrementa su energía cinética a expensas de una disminución de entalpía.*

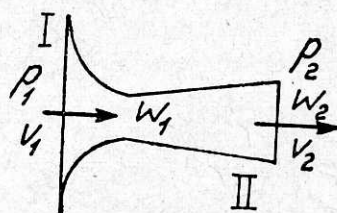


FIG. 30

d) *Laminado o estrangulación.* Es un proceso que se produce cuando se reduce bruscamente la sección de una vena fluida. Aplicando el primer principio al sistema comprendido entre las secciones I y II (fig. 31), corresponde considerar que en esta transformación  $Q = 0$ ,  $L_c = 0$ ,  $w_1 \approx w_2$  y  $h_1 \approx h_2$ ; la [1-III] se reduce a

$$U_1 + A \cdot p_1 \cdot v_1 = U_2 + A \cdot p_2 \cdot v_2,$$

y recordando la [4-III] esto es equivalente a

$$i_1 = i_2, \quad [13-III]$$

es decir que el proceso de laminado o estrangulación se produce manteniendo la entalpía inicial del sistema igual a la final. Existiendo diferencias finitas de presión entre las secciones I y II, esta transformación no pasa por sucesivos estados de equilibrio y por lo tanto es irreversible; sólo puede asegurarse la igualdad entre el valor de la entalpía que el fluido posee al entrar a la sección de estrangulación y el correspondiente a la salida de dicha sección.

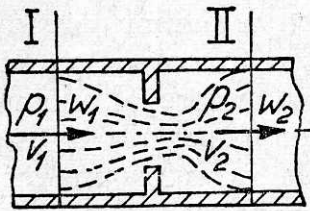


FIG. 31

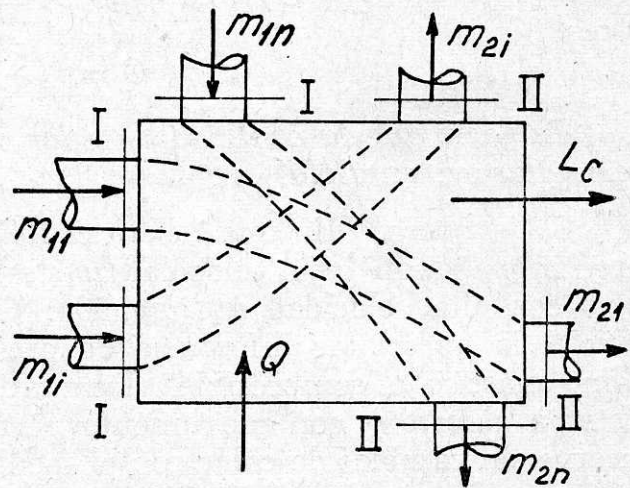


FIG. 32

e) *Expresión del primer principio en función de la entalpía.* Las fórmulas [1-III] y [2-III] pueden expresarse en función de la entalpía considerando que en ellas, de acuerdo con la [4-III],

$$i_1 = U_1 + A \cdot p_1 \cdot v_1 \quad \text{y} \quad i_2 = U_2 + A \cdot p_2 \cdot v_2, \quad [14-III]$$

y entonces, reemplazando, por ejemplo, en la [1-III], se obtiene

$$\begin{aligned} Q + i_1 + A \frac{w_1^2}{2 g_c} + A \frac{g}{g_c} h_1 &= \\ = A \cdot L_c + i_2 + A \frac{w_2^2}{2 g_c} + A \frac{g}{g_c} h_2 &\quad \text{en kcal/kg.} \quad [15-III] \end{aligned}$$

21. **MOVIMIENTO PERMANENTE CON DOS O MÁS MASAS QUE CIRCULAN.** Este caso no es más que una simple extensión de las fórmulas [1-III], [2-III] y [15-III] cuando circulan varias masas  $m_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ). Las condiciones de las secciones de entrada al sistema de cada masa son: velocidad media  $w_{1i}$ , altura geométrica sobre un plano horizontal de comparación  $h_{1i}$ , energía interna  $U_{1i}$ , presión  $p_{1i}$  y volumen específico  $v_{1i}$ , expresando las tres últimas mediante la [14-III] por la entalpía  $i_{1i}$ . Para las secciones de salida de cada masa corresponden los valores  $U_{2i}$ ,  $w_{2i}$ ,  $h_{2i}$ ,  $p_{2i}$ ,  $v_{2i}$ ,  $i_{2i}$  (fig. 32).

Aplicando la fórmula [15-III], ella debe referirse a todas estas masas; por lo tanto, el problema se soluciona mediante sumatorias. Resulta, así,

$$Q + \sum_{i=1}^n m_i \cdot i_{1i} + \frac{A}{2g_c} \sum_{i=1}^n m_i \cdot w_{1i}^2 + A \frac{g}{g_c} \sum_{i=1}^n m_i \cdot h_{1i} =$$

$$= A \cdot L_c + \sum_{i=1}^n m_i \cdot i_{2i} + \frac{A}{2g_c} \sum_{i=1}^n m_i \cdot w_{2i}^2 + A \frac{g}{g_c} \sum_{i=1}^n m_i \cdot h_{2i} \text{ en kcal. [16-III]}$$

El primer término representa la energía que entra al sistema y el segundo la que sale del mismo, siendo ambas iguales por tratarse de un movimiento permanente o estacionario.

22. APLICACIÓN DEL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA PARA LOS SISTEMAS ABIERTOS CON MOVIMIENTO NO PERMANENTE. En estos sistemas la masa y la energía contenida en ellos no permanecen constantes, sino que varían con el tiempo; ello sucede por cuanto la masa que ingresa al sistema es distinta cuantitativamente de la que sale del mismo. Como ejemplos podríamos presentar el proceso de llenado de un depósito, en que un fluido ingresa al mismo y no existe masa que salga, o el proceso inverso de vaciado de un tanque, en el cual sale fluido del mismo y en cambio no ingresa.

Como el flujo es variable, la ecuación de conservación de la energía debemos plantearla para un tiempo infinitamente pequeño, en el cual podemos conocer la masa  $dm_e$  que entra al sistema y la masa  $dm_s$  que sale del mismo. Al comienzo de esta transformación habrá  $m_1$  kg en el sistema y al final  $m_2$  kg, siendo evidente que el balance de masas nos da

$$dm_e - dm_s = m_1 - m_2. \quad [17-III]$$

El sistema posee una energía almacenada, que llamaremos  $E$  y que será igual a la suma de sus energías interna, cinética y potencial. Al comenzar este proceso esta energía valdrá

$$E_1 = U_1 + A \frac{w_1^2}{2g_c} + A \frac{g}{g_c} h_1 \text{ en kcal/kg,} \quad [18-III]$$

y al finalizar el mismo,

$$E_2 = U_2 + A \frac{w_2^2}{2g_c} + A \frac{g}{g_c} h_2 \text{ en kcal/kg.} \quad [19-III]$$

La variación de energía almacenada, expresada en kcal, será

$$\Delta m \cdot E = m_2 \cdot E_2 - m_1 \cdot E_1, \quad [20-III]$$

y para un intervalo de tiempo  $dt$ , en el cual el sistema recibe una cantidad de calor  $dQ$  y realiza un trabajo de circulación  $A \cdot dL_c$ , la [20-III] podremos expresarla por  $d(m \cdot E)$ . Teniendo en cuenta la figura 33 podremos aplicar el primer principio de la Termodinámica, igualando las energías que ingresan al sistema con

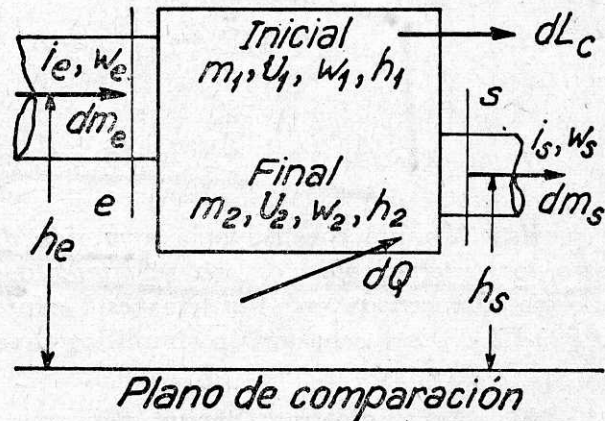


FIG. 33

la suma de las que salen del mismo más la variación de energía  $d(m \cdot E)$  almacenada en el sistema, o sea,

$$\begin{aligned} dQ + dm_e \left[ i_e + A \frac{w_e^2}{2g_c} + A \frac{g}{g_c} h_e \right] = \\ = A \cdot dL_c + dm_s \left[ i_s + A \frac{w_s^2}{2g_c} + A \frac{g}{g_c} h_s \right] + d(m \cdot E) \quad \text{en kcal.} \quad [21-III] \end{aligned}$$

En la [21-III] los parámetros de estado han mantenido un valor perfectamente definido en el tiempo elemental  $dt$ , pero al transcurrir más tiempo estas propiedades pueden variar, lo mismo que los valores de  $dQ$ ,  $A dL_c$  y  $d(m \cdot E)$ . Si transcurre un tiempo finito, la fórmula [21-III] podría escribirse para cada proceso elemental realizado en un intervalo  $dt$ , y si luego sumamos todas estas ecuaciones y designamos con

$$Q = \sum_{i=1}^n dQ_i \quad \text{y} \quad AL_c = A \sum_{i=1}^n dL_{ci}$$

respectivamente, a las cantidades de calor y trabajo de circulación realizado en el proceso total, resulta

$$\begin{aligned} Q + \sum_{i=1}^n dm_{ei} \left[ i_{ei} + A \frac{w_{ei}^2}{2g_c} + A \frac{g}{g_c} h_{ei} \right] = \\ = A \cdot L_c + \sum_{i=1}^n dm_{si} \left[ i_{si} + A \frac{w_{si}^2}{2g_c} + A \frac{g}{g_c} h_{si} \right] + \Delta m \cdot E. \quad [22-III] \end{aligned}$$

Esta fórmula constituye la *expresión del primer principio de la Termodinámica para los sistemas abiertos con movimiento no permanente*; en ella la variación de energía almacenada en el sistema está expresada por las fórmulas [18-III], [19-III] y [20-III]. Esta ecuación se simplifica mucho en ciertos casos particulares.

23. APLICACIÓN DEL PRIMER PRINCIPIO PARA SISTEMAS ABIERTOS CON MOVIMIENTO NO PERMANENTE. Estudiaremos algunos casos particulares para la aplicación de las fórmulas del título anterior.

a) *Llenado de un depósito mediante una fuente de fluido de capacidad infinita* (fig. 34). Supongamos, por ejemplo, que el sistema está constituido por  $m_1$  kg de aire, cuya energía interna es  $U_1$ , y que su presión sea inferior a la del exterior. Si abrimos la válvula  $V$  y luego la cerramos rápidamente, cierta cantidad de aire ingresará al depósito, aumentando la presión en el interior del mismo. Sea el estado final del aire en el recipiente definido por una masa  $m_2$  y una energía interna  $U_2$ ; como el fluido pasa de un estado de equilibrio a otro al aplicar las fórmulas [18-III], [19-III] y [20-III], la variación de energía almacenada resulta

$$\Delta m \cdot E = m_2 \cdot U_2 - m_1 \cdot U_1 \quad \text{en kcal,} \quad [23-III]$$

pues podemos considerar que  $w_1 = w_2 = 0$  y que también  $h_1 = h_2$ . Para aplicar la [22-III] observaremos que, debido a la rapidez del proceso,  $Q = 0$  y, además,  $A \cdot L_c = 0$ . Por no salir fluido del sistema el segundo

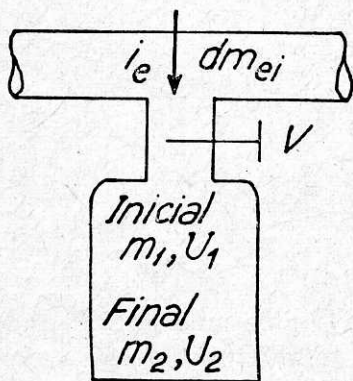


Fig. 34

sumando del segundo miembro se anula, y también los cambios de energía potencial pueden despreciarse ( $h_{ei} = 0$ ); entonces la [22-III] se reduce a

$$\sum_{i=1}^n dm_{ei} \left[ i_{ei} + A \frac{w_{ei}^2}{2 g_c} \right] = m_2 \cdot U_2 - m_1 \cdot U_1.$$

Como la fuente de suministro de fluido es de capacidad infinita, las propiedades del mismo no se modificarán con el tiempo y, por lo tanto,  $i_{ei} = i_e$ , valor constante durante todo el proceso, que puede extraerse de la sumatoria del primer miembro; además, la energía cinética en la entrada puede despreciarse ( $w_{ei} \approx 0$ ), y la anterior resulta

$$i_e \sum_{i=1}^n dm_{ei} = m_2 \cdot U_2 - m_1 \cdot U_1.$$

Pero es evidente que el balance de masas nos da

$$\sum_{i=1}^n dm_{ei} = m_2 - m_1,$$

por lo que se obtiene

$$(m_2 - m_1) i_e = m_2 \cdot U_2 - m_1 \cdot U_1, \quad [24-III]$$

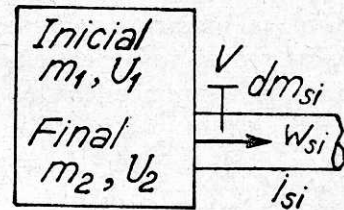


FIG. 35

que es la expresión del primer principio para el sistema de la figura 34. Conocidas las condiciones iniciales, aparecen dos incógnitas,  $m_2$  y  $U_2$ ; si fijáramos un parámetro final, por ejemplo la presión o la temperatura en el depósito, podríamos calcular la masa  $m_2$ , o, recíprocamente, establecido  $m_2$ , determinaríamos el estado final en el recipiente (ver, por ejemplo, problemas 53 y 54).

b) *Vaciado de un depósito hacia una fuente de fluido de capacidad infinita* (fig. 35). Lo mismo que en el ejemplo anterior, el sistema está constituido por  $m_1$  kg de fluido, cuya energía interna es  $U_1$  y su presión es superior a la del medio exterior. Al abrir y cerrar la válvula  $V$  rápidamente, puede tomarse  $Q = 0$ , y una masa del fluido sale hacia el exterior, modificando las condiciones del depósito a  $m_2$  y  $U_2$ . La [23-III] sigue siendo válida para este proceso, y al aplicar la [22-III] consideraremos que

$$A \cdot L_c = 0, \quad \sum_{i=1}^n dm_{ei} = 0 \quad \text{y} \quad h_{si} = 0.$$

Por lo tanto, puede escribirse

$$\sum_{i=1}^n dm_{si} \left[ i_{si} + A \frac{w_{si}^2}{2 g_c} \right] + m_2 \cdot U_2 - m_1 \cdot U_1 = 0, \quad [25-III]$$

o sea,

$$m_1 \cdot U_1 - m_2 \cdot U_2 = \sum_{i=1}^n dm_{si} \left[ i_{si} + A \frac{w_{si}^2}{2 g_c} \right] \quad \text{en kcal,} \quad [26-III]$$

fórmula que nos resuelve el problema. El primer miembro nos representa la pérdida de energía interna que ha experimentado el sistema entre el estado inicial y el final, y el segundo, la energía correspondiente a la masa que ha salido del mismo. Como los valores de  $i_{si}$  y  $w_{si}$  varían para cada masa elemental  $dm_{si}$ , la sumatoria debe ser obtenida analizando la marcha de la transformación.

c) Trabajo máximo que puede obtenerse mediante un fluido que descarga de un depósito, expandiéndose a través de una turbina (fig. 36). Se observa que este ejemplo es similar al anterior, solamente que es necesario considerar el trabajo  $L_c$  realizado en la expansión en la turbina. Considerando la [23-III] y aplicando la [22-III], para lo cual tomaremos

$$Q = 0, \quad \sum_{i=1}^n dm_{ei} = 0 \quad \text{y} \quad h_{si} = 0,$$

resulta

$$A \cdot L_c + \sum_{i=1}^n dm_{si} \left[ i_{si} + A \frac{w_{si}^2}{2g_c} \right] + m_2 \cdot U_2 - m_1 \cdot U_1 = 0.$$

En la anterior, como primera aproximación, se desprecia la energía cinética del fluido al dejar la turbina, pues al proyectar la misma se trata de conseguir que su valor sea lo más pequeño posible, pues representa una energía no aprovechada. Considerando entonces  $w_{si} = 0$  y despejando  $A \cdot L_c$ , se halla

$$A \cdot L_c = m_1 \cdot U_1 - m_2 \cdot U_2 - \sum_{i=1}^n dm_{si} \cdot i_{si} \quad \text{en kcal.} \quad [27-III]$$

La aplicación de la fórmula anterior la estudiaremos al tratar las transformaciones de los sistemas (ver problema 138).

24. PROPIEDADES DE LA FUNCIÓN ENTALPÍA. Estudiaremos cómo la entalpía, definida mediante la fórmula [4-III] del título 20, tiene mucha importancia para el estudio de los cambios de energía que se producen a presión constante y adiabáticamente en sistemas cerrados y abiertos. Aclaremos que se llama transformación adiabática de un sistema a aquella que se realiza sin cambiar calor con el medio exterior; por ello,  $dQ = 0$  y  $Q = 0$ .

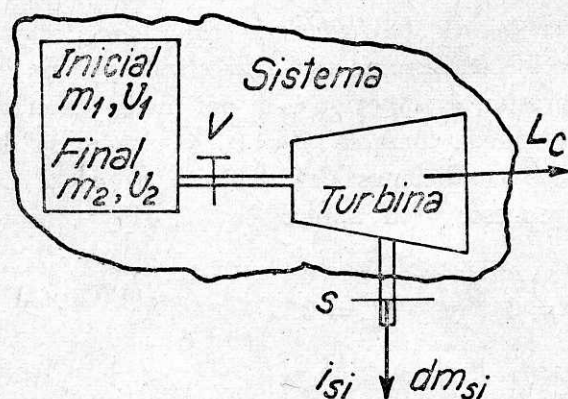


FIG. 36

a) Para una transformación abierta de un sistema cerrado, el primer principio establece que

$$Q = U_2 - U_1 + A \cdot L.$$

Si la anterior es reversible, puede escribirse

$$Q = U_2 - U_1 + A \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv,$$

y si además la misma se realiza a presión constante, podremos extraer el valor de  $p$  fuera de la integral y calcular ésta, por lo que

$$Q_p = U_2 - U_1 + A \cdot p \int_{v_1}^{v_2} dv = U_2 - U_1 + A \cdot p \cdot v_2 - A \cdot p \cdot v_1,$$

o sea,

$$Q_p = U_2 + A \cdot p \cdot v_2 - (U_1 + A \cdot p \cdot v_1).$$

Recordando la fórmula [4-III] resulta

$$Q_p = i_2 - i_1 = \Delta i, \quad [28-III]$$

lo cual expresa que en *cualquier transformación reversible de un sistema cerrado que se realiza manteniendo constante la presión, la cantidad de calor que el sistema cambia con el medio exterior es igual a la variación de su entalpía entre los estados final e inicial*. Si el fluido recibe calor, aumenta su entalpía ( $Q_p$  es positivo,  $\Delta i > 0$  e  $i_2 > i_1$ ), y si, en cambio, cede calor, disminuye la entalpía ( $Q_p$  es negativo,  $\Delta i < 0$  e  $i_2 < i_1$  en la [28-III]).

b) *Trataremos ahora un sistema abierto en movimiento permanente y sin cambios apreciables de energía cinética y potencial*. Resulta aplicable la [5-III]:

$$Q = i_2 - i_1 + A \cdot L_c.$$

Supongamos ahora que el sistema realiza una transformación adiabática, o sea sin cambios de calor con el medio exterior:  $Q = 0$ , y entonces la anterior se transforma en  $i_2 - i_1 + A \cdot L_c = 0$ , y despejando  $A \cdot L_c$ ,

$$A \cdot L_c = i_1 - i_2. \quad [29-III]$$

Es decir que *en la transformación adiabática de un sistema abierto, ya sea reversible o irreversible, sin cambios apreciables de energía cinética y potencial, el trabajo de circulación realizado es igual a la caída de su entalpía*. En la [29-III], si  $A \cdot L_c$  es positivo, se obtiene  $i_2 < i_1$ , y si, en cambio,  $A \cdot L_c$  es negativo, resulta  $i_2 > i_1$ . Esto último puede expresarse considerando que cuando el sistema recibe un trabajo en estas condiciones, el mismo se emplea en aumentar la entalpía del fluido.

c) *Estudiemos ahora una transformación reversible de un sistema abierto en movimiento permanente, sin cambios apreciables de energía cinética y potencial*. Resulta aplicable la [5-III], en la cual, si es reversible, vale

$$L_c = - \int_{p_1}^{p_2} v \cdot dp;$$

resulta entonces

$$Q = i_2 - i_1 - A \int_{p_1}^{p_2} v \cdot dp. \quad [30-III]$$

Si esta transformación se realiza a *presión constante*,  $dp = 0$ , y entonces la integral vale cero, quedando

$$Q_p = i_2 - i_1 = \Delta i, \quad [31-III]$$

por lo que *en la transformación reversible y con presión constante de un sistema abierto en movimiento permanente, y sin cambios apreciables de energía cinética y potencial, la cantidad de calor cambiada por el sistema con el medio exterior es igual a la variación de su entalpía*.

d) En los sistemas abiertos con movimiento permanente y sin variación apreciable de energía cinética y potencial, la [5-III] nos da

$$Q = i_2 - i_1 + A \cdot L_c.$$

Si en este proceso, *reversible* o no, no se realiza trabajo,  $L_c = 0$ , y entonces puede escribirse, aunque la presión varíe,

$$Q = i_2 - i_1 = \Delta i,$$

fórmula que se aplica para calcular la cantidad de calor en los sistemas abiertos con movimiento permanente, en los cuales no se realiza trabajo ni hay cambios apreciables de energía cinética y potencial, como sucede, por ejemplo, en los intercambiadores de calor y en los generadores de vapor.

25. PROBLEMAS. N° 41. Tenemos un compresor que aspira aire con una presión  $p_1 = 1 \text{ kg}'/\text{cm}^2$  y con un volumen específico  $v_1 = 0,84 \text{ m}^3/\text{kg}$ , y lo expulsa con una presión  $p_2 = 9 \text{ kg}'/\text{cm}^2$  y con un volumen específico  $v_2 = 0,14 \text{ m}^3/\text{kg}$ . La energía interna inicial es  $U_1 = 2,6 \text{ kcal/kg}$  y la final vale  $U_2 = 27,5 \text{ kcal/kg}$ . Se transfieren a la refrigeración  $16 \text{ kcal/kg}$ . Calcular el trabajo suministrado al compresor considerando que las variaciones de energía cinética y potencial son despreciables.

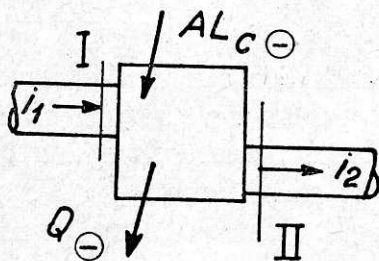


FIG. 37

Resulta aplicable la fórmula [5-III]; la entalpía inicial vale

$$i_1 = U_1 + A \cdot p_1 \cdot v_1 = 2,6 \text{ kcal/kg} + (0,00234 \text{ kcal/kgm} \times 10\,000 \text{ kg}'/\text{m}^2 \times 0,84 \text{ m}^3/\text{kg}),$$

o sea,

$$i_1 = 22,3 \text{ kcal/kg}.$$

La entalpía final vale

$$i_2 = U_2 + A \cdot p_2 \cdot v_2 = 27,5 + (0,00234 \times 90\,000 \times 0,14) = 57 \text{ kcal/kg}.$$

Aplicando la [5-III],

$$Q = i_2 - i_1 + A \cdot L_c,$$

y reemplazando valores,

$$-16 = 57 - 22,3 + A \cdot L_c,$$

habiendo tomado  $Q$  negativo por cuanto el sistema entrega calor. Despejando  $A \cdot L_c$  se obtiene

$$A \cdot L_c = -16 - 34,7 = -50,7 \text{ kcal/kg},$$

indicando el signo menos que el trabajo se ha suministrado al sistema como se observa en la figura 37. En unidades mecánicas se halla

$$L_c = -50,7 \text{ kcal/kg} \times 427 \text{ kgm/kcal} = -21\,650 \text{ kgm/kg}.$$

N° 42. Suponiendo que el compresor anterior comprime  $160 \text{ kg}$  de aire por hora, calcular: a) la cantidad de calor que absorbe la refrigeración, b) la potencia teórica del compresor.

R. a)  $2\,560 \text{ kcal/hora}$ , b)  $12,8 \text{ CV}$ .

N° 43. Un compresor toma aire con una entalpía inicial  $i_1 = 4,8 \text{ kcal/kg}$  y lo descarga con una entalpía  $i_2 = 66 \text{ kcal/kg}$ . No habiendo cambios de calor con el exterior y no considerando las variaciones de energía cinética y potencial, calcular:

a) el trabajo suministrado en kcal/kg y en kgm/kg, b) la potencia teórica del compresor para una circulación de 100 kg/hora de aire.

R. a)  $A \cdot L_c = 61,2 \text{ kcal/kg}$  y  $L_c = 26\,132 \text{ kgm/kg}$ , b)  $N = 9,7 \text{ CV}$ .

Nº 44. En una tobera de una turbina de vapor entra el vapor de agua con una entalpía  $i_1 = 750 \text{ kcal/kg}$  y sale de la misma con una entalpía  $i_2 = 610 \text{ kcal/kg}$ . Despreciando la velocidad del vapor a la entrada, calcular: a) la energía cinética del vapor a la salida en kgm/kg, b) la velocidad de salida del vapor.

Aplicando la [12-III] y suponiendo  $w_1 = 0$ , se obtiene

$$A \frac{w_2^2}{2 g_c} = i_1 - i_2 = 750 - 610 = 140 \text{ kcal/kg};$$

por lo tanto, la energía cinética del vapor a la salida valdrá

$$\frac{w_2^2}{2 g_c} = E (i_1 - i_2) = 427 \text{ kgm/kg} \times 140 \text{ kcal/kg} = 59\,780 \text{ kgm/kg},$$

y la velocidad de salida del vapor será

$$w_2 = \sqrt{2 g_c \cdot E (i_1 - i_2)} = \sqrt{2 \times 9,806 \times 427} \sqrt{i_1 - i_2} = 91,53 \sqrt{i_1 - i_2},$$

fórmula en la cual, tomando  $i_1 - i_2$  en kcal/kg, se obtiene  $w_2$  en m/seg. Reemplazando valores,

$$w_2 = 91,53 \sqrt{140} = 1\,083 \text{ m/seg}.$$

Nº 45. Si la turbina del problema anterior tiene una potencia de 500 CV, calcular la cantidad de vapor que debe circular por hora.

El trabajo que se obtiene en la turbina por la energía cinética del vapor vale  $w_2^2/2 g_c = 59\,780 \text{ kgm/kg}$ , suponiendo despreciable la velocidad de salida del vapor; la potencia  $N$  en CV equivale a  $75 N$  en kgm/seg y a  $75 \times 3\,600 N = 270\,000 N$  en kgm/hora. Por lo tanto, el consumo  $C$  de vapor por hora valdrá

$$C = \frac{270\,000 N}{w_2^2/2 g_c} = \frac{270\,000 \times 500 \text{ kgm/hora}}{59\,780 \text{ kgm/kg}} = 2\,258 \text{ kg/hora}.$$

Nº 46. En una tobera de una turbina de vapor entra el vapor de agua con una entalpía  $i_1 = 753 \text{ kcal/kg}$  y sale con una entalpía  $i_2 = 640,7 \text{ kcal/kg}$ . Despreciando la velocidad de entrada del vapor, calcular: a) la energía cinética del vapor a la salida de la tobera, b) la velocidad de salida del vapor, c) el consumo de vapor en kg/seg para una potencia de la máquina de 100 CV.

R. a)  $47\,952 \text{ kgm/kg}$ , b)  $970 \text{ m/seg}$ , c)  $0,1564 \text{ kg/seg}$ .

Nº 47. Partiendo de la fórmula  $i = U + A \cdot p \cdot v$ , que define la función entalpía, y diferenciando la misma, demostrar que para un proceso reversible a presión constante se cumple la [28-III] y para una transformación adiabática reversible la [29-III].

Nº 48. Partiendo de la ecuación [1-III] para un sistema abierto con movimiento permanente, calcular el trabajo  $L_c$  en kgm/kg que será necesario suministrar mediante una bomba hidráulica para elevar un fluido incompresible hasta una altura  $h_2$ , con una presión  $p_2$  y adquiriendo una velocidad  $w_2$ .

$$R. \quad L_c = \frac{p_2 - p_1}{\rho} + \frac{w_2^2 - w_1^2}{2 g_c} + \frac{g}{g_c} (h_2 - h_1),$$

prescindiendo de las resistencias de la tubería, que, de considerarse, deben introducirse en la anterior, incrementando la altura geométrica  $h_2$  (fig. 38).

Nº 49. Una bomba hidráulica trabajando con un movimiento permanente eleva una solución de salmuera de densidad  $\rho = 1\,200\text{ kg/m}^3$  por una tubería desde un tanque a un depósito (fig. 39). La diferencia de nivel entre el depósito y la bomba es de 12 metros y entre el tanque y la bomba es de 1 metro; en el tanque existe

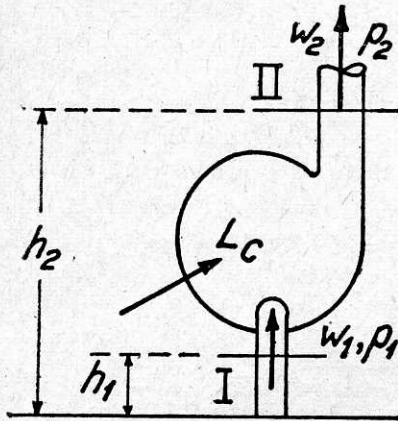


FIG. 38

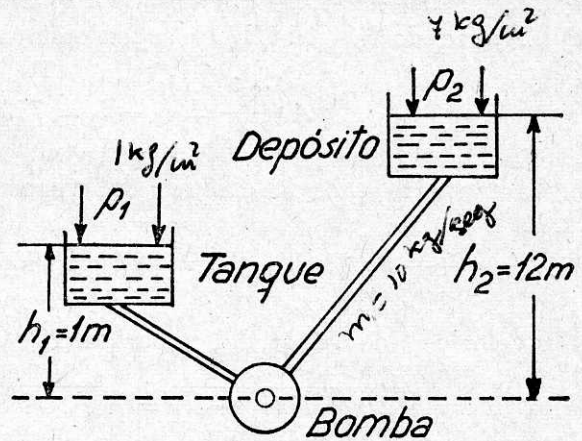


FIG. 39

una presión de  $1\text{ kg}'/\text{cm}^2$  y en el depósito  $7\text{ kg}'/\text{cm}^2$ . La masa que debe bombearse es de  $10\text{ kg}/\text{seg}$ , teniendo las tuberías un mismo diámetro. Calcular la potencia teórica de la instalación de bombeo prescindiendo de considerar la resistencia de las tuberías y cuerpo de bomba.

Aplicamos la fórmula establecida en el problema anterior. En ella, como la tubería no modifica su diámetro, se verifica que  $w_1 = w_2$ , y entonces se reduce a

$$L_c = \frac{p_2 - p_1}{\rho} + \frac{g}{g_c} (h_2 - h_1);$$

tomando  $g/g_c \approx 1$  y reemplazando valores,

$$L_c = \frac{70\,000 - 10\,000\text{ kg}'/\text{m}^2}{1\,200\text{ kg}/\text{m}^3} + (12 - 1)\text{ kgm}/\text{kg} = 61\text{ kgm}/\text{kg},$$

y para un gasto  $C = 10\text{ kg}/\text{seg}$  la potencia teórica de la instalación de bombeo vale

$$N = C \cdot L_c = 10\text{ kg}/\text{seg} \times 61\text{ kgm}/\text{kg} = 610\text{ kgm}/\text{seg},$$

o sea,

$$N = \frac{610\text{ kgm}/\text{seg}}{75\text{ (kgm}/\text{seg})/\text{CV}} = 8,13\text{ CV}.$$

Nº 50. Una bomba, trabajando en un movimiento permanente, eleva  $3\text{ kg}/\text{seg}$  de agua ( $\rho = 1\,000\text{ kg}/\text{m}^3$ ) a la temperatura del ambiente. La presión inicial vale  $0,8\text{ kg}'/\text{cm}^2$  y la final  $3\text{ kg}'/\text{cm}^2$ ; la tubería de entrada a la bomba tiene un diámetro de  $0,10\text{ m}$  y la de salida un diámetro de  $0,05\text{ m}$ . La descarga se realiza al mismo nivel que la aspiración. Calcular: a) el trabajo que debe suministrarse en  $\text{kgm}/\text{kg}$ , b) la potencia teórica de bombeo en CV, prescindiendo de la resistencia en las tuberías y en el cuerpo de bomba.

R. a)  $L_c = 22,112\text{ kgm}/\text{kg}$ , b)  $N = 0,88\text{ CV}$ .

Nº 51. Un condensador de vapor está constituido por un cambiador de calor de superficie y trabaja con movimiento permanente, siendo despreciables los cambios de energía cinética y potencial. El vapor entra con una entalpía de 710 kcal/kg y sale con una entalpía de 32 kcal/kg, teniendo el agua de enfriamiento una entalpía a la entrada de 20 kcal/kg y a la salida de 28 kcal/kg. Determinar la relación de masas agua-vapor que deben circular suponiendo que no haya pérdidas, es decir que la cantidad de calor que cede el vapor al enfriarse y condensarse es igual a la que recibe el agua de enfriamiento al calentarse.

Llamando  $m_a$  a la masa del agua y  $m_v$  a la del vapor, el esquema de la instalación puede responder a la forma esquemática de la figura 40. En el sistema

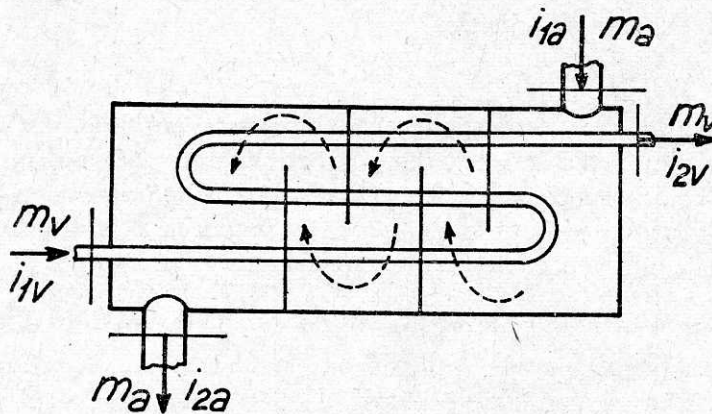


FIG. 40

constituido por el cambiador de calor,  $Q = 0$ ,  $L_c = 0$  y pueden despreciarse las variaciones de energía cinética y potencial; por lo tanto, la [16-III] se reduce a

$$m_a \cdot i_{1a} + m_v \cdot i_{1v} = m_a \cdot i_{2a} + m_v \cdot i_{2v}$$

o sea,

$$m_v (i_{1v} - i_{2v}) = m_a (i_{2a} - i_{1a}).$$

Despejando finalmente  $m_a/m_v$  y reemplazando valores,

$$\frac{m_a}{m_v} = \frac{i_{1v} - i_{2v}}{i_{2a} - i_{1a}} = \frac{710 - 32}{28 - 20} = 84,75,$$

es decir que por cada kg de vapor deben circular 84,75 kg de agua.

Nº 52. En un depósito entran dos masas de aire húmedo, la primera con un caudal de 3 kg/seg y una entalpía de 5 kcal/kg, y la segunda a razón de 4 kg/seg con una entalpía de 16 kcal/kg. Ambos flúidos se mezclan y salen por una tubería común. Despreciando las variaciones de energía cinética y potencial, calcular la entalpía de la mezcla: a) si no hay pérdidas de calor, b) si en el depósito hay una pérdida de calor hacia el medio exterior de 2 kcal/kg.

R. a) 11,3 kcal/kg, b) 9,3 kcal/kg.

Nº 53. Una tubería alimentada por un compresor suministra aire a un depósito. La entalpía de la tubería mantiene un valor constante de 122 kcal/kg y en el recipiente existen 25 kg de aire cuya energía interna es 50,5 kcal/kg. La cantidad de aire suministrada es tal que la energía interna en el aire contenido en el depósito aumenta a los 74,5 kcal/kg. Suponiendo este proceso sin cambios de calor con el exterior, calcular la masa de aire que existe finalmente en el recipiente.

Nº 51. Un condensador de vapor está constituido por un cambiador de calor de superficie y trabaja con movimiento permanente, siendo despreciables los cambios de energía cinética y potencial. El vapor entra con una entalpía de 710 kcal/kg y sale con una entalpía de 32 kcal/kg, teniendo el agua de enfriamiento una entalpía a la entrada de 20 kcal/kg y a la salida de 28 kcal/kg. Determinar la relación de masas agua-vapor que deben circular suponiendo que no haya pérdidas, es decir que la cantidad de calor que cede el vapor al enfriarse y condensarse es igual a la que recibe el agua de enfriamiento al calentarse.

Llamando  $m_a$  a la masa del agua y  $m_v$  a la del vapor, el esquema de la instalación puede responder a la forma esquemática de la figura 40. En el sistema

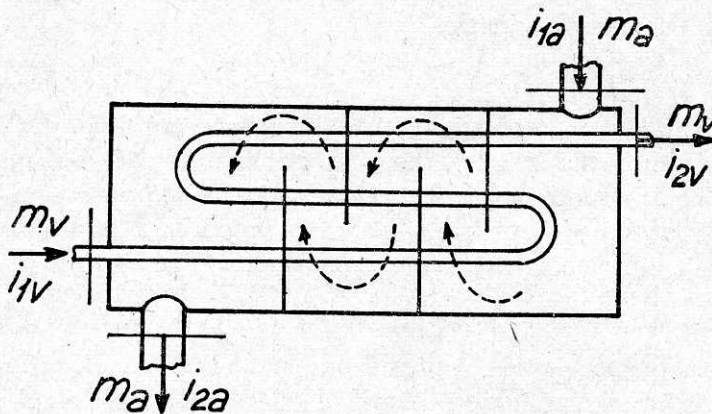


FIG. 40

constituido por el cambiador de calor,  $Q = 0$ ,  $L_c = 0$  y pueden despreciarse las variaciones de energía cinética y potencial; por lo tanto, la [16-III] se reduce a

$$m_a \cdot i_{1a} + m_v \cdot i_{1v} = m_a \cdot i_{2a} + m_v \cdot i_{2v}$$

o sea,

$$m_v (i_{1v} - i_{2v}) = m_a (i_{2a} - i_{1a}).$$

Despejando finalmente  $m_a/m_v$  y reemplazando valores,

$$\frac{m_a}{m_v} = \frac{i_{1v} - i_{2v}}{i_{2a} - i_{1a}} = \frac{710 - 32}{28 - 20} = 84,75,$$

es decir que por cada kg de vapor deben circular 84,75 kg de agua.

Nº 52. En un depósito entran dos masas de aire húmedo, la primera con un caudal de 3 kg/seg y una entalpía de 5 kcal/kg, y la segunda a razón de 4 kg/seg con una entalpía de 16 kcal/kg. Ambos flúidos se mezclan y salen por una tubería común. Despreciando las variaciones de energía cinética y potencial, calcular la entalpía de la mezcla: a) si no hay pérdidas de calor, b) si en el depósito hay una pérdida de calor hacia el medio exterior de 2 kcal/kg.

R. a) 11,3 kcal/kg, b) 9,3 kcal/kg.

Nº 53. Una tubería alimentada por un compresor suministra aire a un depósito. La entalpía de la tubería mantiene un valor constante de 122 kcal/kg y en el recipiente existen 25 kg de aire cuya energía interna es 50,5 kcal/kg. La cantidad de aire suministrada es tal que la energía interna en el aire contenido en el depósito aumenta a los 74,5 kcal/kg. Suponiendo este proceso sin cambios de calor con el exterior, calcular la masa de aire que existe finalmente en el recipiente.

El lector identificará perfectamente este problema con el tema desarrollado en el título 23, inciso a). La fórmula [24-III] que debe aplicarse constituye una ecuación de primer grado con una incógnita; despejando esta cantidad  $m_2$  y reemplazando valores, se obtiene

$$m_2 = \frac{m_1 (i_e - U_1)}{i_e - U_2} = \frac{25 (122 - 50,5)}{122 - 74,5} = 37,6 \text{ kg.}$$

Nº 54. Al inflar la cámara de una cubierta se encuentra inicialmente en la misma 0,100 kg de aire con una energía interna de 54 kcal/kg. Mediante esta operación se le agregan 0,050 kg de aire cuya entalpía es de 76 kcal/kg. ¿Cuál será la energía interna del aire que finalmente queda en la cámara, si la operación se ha hecho sin cambios de calor con el exterior, suponiendo la cámara rígida y despreciando los cambios de energía cinética?

R.  $U_2 = 61,33 \text{ kcal/kg.}$

Nº 55. Un compresor toma amoníaco con una entalpía de 295 kcal/kg y lo descarga con una entalpía de 332 kcal/kg. Se transfieren a la refrigeración 5 kcal/kg y circulan 400 kg de amoníaco por hora. El compresor requiere una potencia efectiva de 30 CV y las variaciones de energía cinética y potencial son despreciables. Calcular la potencia empleada en vencer las irreversibilidades externas.

R. 3,4 CV.

Nº 56. En un generador de vapor el agua entra con una entalpía de 20 kcal/kg y sale al estado de vapor con una entalpía de 740 kcal/kg. Calcular las kilocalorías horarias que deben suministrarse si la instalación necesita producir 1 500 kg de vapor por hora.

Siendo un proceso a presión constante, resulta aplicable la [31-III], por lo que

$$Q_p = i_2 - i_1 = 740 - 20 = 720 \text{ kcal/kg,}$$

y las kilocalorías que deben suministrarse valdrán

$$Q = 720 \text{ kcal/kg} \times 1\,500 \text{ kg/hora} = 1\,080\,000 \text{ kcal/hora.}$$

57. En un condensador de una instalación frigorífica el vapor de amoníaco entra con una entalpía de 350 kcal/kg y sale con una entalpía de 30 kcal/kg, circulando 300 kg de amoníaco por hora. Calcular la cantidad de calor que el agua de enfriamiento debe extraer por hora.

R. Si el proceso se realiza a presión constante,  $Q = 96\,000 \text{ kcal/hora}$ , pero, aunque la presión varíe,  $L_c = 0$  y  $Q = 96\,000 \text{ kcal/hora}$ .

Nº 58. Calcular el trabajo que puede obtenerse en un cilindro de una máquina de vapor suponiendo que la expansión se realiza sin cambios de calor con el exterior. La entalpía de entrada del vapor vale 780 kcal/kg y la de salida 600 kcal/kg. Determinar la potencia teórica que podría obtenerse con esta máquina si circulan 400 kg de vapor por hora.

R. 76 860 kgm/kg, 113,8 CV.

## CAPÍTULO IV

### GASES PERFECTOS

Se denominan *gases perfectos* aquellos que cumplen con las leyes de Boyle-Mariotte y las de Charles - Gay Lussac, las cuales se resumen con una sola expresión, llamada ecuación de estado. Además, los gases perfectos cumplen con una tercera condición, conocida con el nombre de ley de Joule, la que establece que la energía de ellos depende solamente de su temperatura. Esta ley ha sido comprobada por las experiencias de Joule-Thompson y es confirmada por la teoría cinética del gas perfecto.

Lo mismo que las transformaciones reversibles, el gas perfecto constituye una ficción, cuyo campo de aplicación es válido dentro de ciertos límites. La teoría cinética de los gases perfectos se realiza mediante ciertas hipótesis que pueden o no concordar con el comportamiento de los gases en la realidad.

En un gas perfecto la teoría cinética postula que las moléculas están muy alejadas entre sí, de modo que pueden despreciarse sus acciones mutuas de atracción o de repulsión, y entonces la energía de ellos es totalmente cinética, por cuanto al despreciar las acciones mencionadas no es menester realizar trabajo para variar la posición de las moléculas, es decir que la energía potencial de ellas es nula. En estos gases ideales no habrá casi cohesión y las moléculas efectúan movimientos rectilíneos, modificándose la dirección y el sentido de los mismos por el choque continuo de unas contra otras y con las paredes del recipiente que contiene el gas. Estos choques son perfectamente elásticos y producen la presión de la masa gaseosa, conservándose la energía cinética de las moléculas que chocan.

Establecido el comportamiento del gas perfecto y las leyes que lo rigen, los progresos de la Física experimental permitieron comprobar bien pronto que los gases pueden no comportarse como perfectos, y se llegó entonces al concepto de los *gases reales*, para los cuales se han establecido ecuaciones de estado concordes con la variación de sus propiedades. Dentro de las aplicaciones de la técnica, la aproximación que se obtiene muchas veces al considerar los gases perfectos como reales resulta satisfactoria para determinadas condiciones de presión y de tem-

peratura. En cambio, cuando los gases se aproximan a las condiciones críticas, es necesario considerar las fórmulas de los gases reales y también si están sometidos a altas presiones.

26. LEYES DE BOYLE-MARIOTTE Y DE CHARLES - GAY LUSSAC. En el año 1661 el físico inglés Roberto Boyle enunció su ley referente a las transformaciones isotérmicas de un gas perfecto; esta ley fue verificada por el físico francés Edmundo Mariotte en el año 1676, conociéndose la hoy con el nombre de ambos. La ley de Boyle-Mariotte establece que *a temperatura constante la densidad de un gas es proporcional a su presión absoluta*. Así, llamando  $p$  a la presión o tensión absoluta del gas en  $\text{kg}'/\text{m}^2$ ,  $v$  a su volumen específico (volumen de la unidad de masa) en  $\text{m}^3/\text{kg}$  y  $\rho$  al valor de la densidad (masa de la unidad de volumen) en  $\text{kg}/\text{m}^3$ , que es la inversa del anterior, la ley de Boyle-Mariotte expresa que

$$p = \rho \cdot \text{cte},$$

o bien

$$\frac{p}{\rho} = p \cdot v = \text{cte},$$

lo cual puede expresarse, entre dos estados cualesquiera, así:

$$p_1 \cdot v_1 = p_2 \cdot v_2 = \text{cte}. \quad [1\text{-IV}]$$

Es decir que, *para una masa gaseosa que evoluciona a temperatura constante, el producto de la presión absoluta por el volumen específico es constante*. De la [1-IV] podemos escribir

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1}, \quad [2\text{-IV}]$$

lo que establece que, *a temperatura constante, los volúmenes específicos son inversamente proporcionales a las presiones absolutas que soporta el gas perfecto*.

Las anteriores se han referido a la unidad de masa del fluido, pero la ley se extiende para cualquier masa  $m$  que se considere; en este caso las presiones no varían y los volúmenes del gas valdrán

$$V_1 = m \cdot v_1 \quad \text{y} \quad V_2 = m \cdot v_2 \quad \text{en } \text{m}^3, \quad [3\text{-IV}]$$

para dos estados cualesquiera. Si multiplicamos por  $m$  los tres miembros de la [1-IV],

$$p_1 \cdot m \cdot v_1 = p_2 \cdot m \cdot v_2 = m \cdot \text{cte}.$$

Considerando que el tercer miembro sigue expresando una constante, y teniendo en cuenta además las fórmulas [3-IV], podemos escribir

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 = \text{Cte}, \quad [4\text{-IV}]$$

es decir que, *para una masa que evoluciona a temperatura constante, el producto de la presión por el volumen que ocupa es constante.* De la [4-IV],

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}, \quad [5-IV]$$

lo cual nos establece que, *a temperatura constante, las presiones de una masa gaseosa son inversamente proporcionales a los volúmenes que ocupa.*

La ley de Charles - Gay Lussac fue establecida por Charles en Estados Unidos y por Gay Lussac en Francia, y se refiere a la variación del volumen y la temperatura de un gas que evoluciona a presión constante, como también a la variación de la presión y la temperatura de un gas que realiza una transformación a volumen constante. Podemos entonces considerar que existen dos leyes.

Estudemos la evolución de una masa gaseosa que está a  $0^\circ\text{C}$  y a una presión  $p$  cualquiera, que mantenemos constante; si la calentamos, aumenta la temperatura, y el volumen, que a  $0^\circ\text{C}$  vale  $V_0$ , aumenta para el gas perfecto en forma tal que los incrementos de volumen son proporcionales a los de temperatura, lo cual puede expresarse por la fórmula

$$V_1 - V_0 = \alpha \cdot V_0 \cdot t_1, \quad [6-IV]$$

donde  $V_1$  es el volumen que ocupa el gas a la temperatura  $t_1$  y a la presión  $p$ , que no ha variado, y  $\alpha$  es un coeficiente de proporcionalidad que, para definirlo, lo despejamos de la anterior:

$$\alpha = \frac{V_1 - V_0}{V_0 \cdot t_1}. \quad [7-IV]$$

En la [7-IV],  $\alpha$  nos representa *la variación del volumen por unidad de volumen inicial y por unidad de variación de temperatura*; se lo denomina *coeficiente de dilatación del gas a presión constante*, y para todos los gases perfectos, según esta ley, su valor se mantiene constante, independientemente del estado y de la naturaleza del gas, siendo

$$\alpha = \frac{1}{273,16} = 0,003661/^\circ\text{C o } ^\circ\text{K}.$$

Operando con la fórmula [6-IV] resulta

$$V_1 = V_0 + \alpha \cdot V_0 \cdot t_1 = V_0 (1 + \alpha \cdot t_1), \quad [8-IV]$$

fórmula que nos establece el volumen final  $V_1$  que alcanza el gas en esta transformación. Para otro estado cualquiera se tendrá un nuevo volumen  $V_2$ , correspondiente a una temperatura  $t_2$ , o sea,

$$V_2 = V_0 (1 + \alpha \cdot t_2). \quad [9-IV]$$

Dividiendo el primero y el tercer miembro de la [8-IV] por la [9-IV], podrá escribirse que

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{1 + \alpha \cdot t_1}{1 + \alpha \cdot t_2} = \frac{1/\alpha + t_1}{1/\alpha + t_2} = \frac{273,16 + t_1}{273,16 + t_2}, \quad [10-IV]$$

pues  $1/\alpha$  vale exactamente 273,16; por lo tanto, el cuarto miembro nos está expresando una relación de temperaturas absolutas, según lo visto en el título 5. Se obtiene entonces

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad [11-IV]$$

fórmula que nos establece que, *a presión constante, los volúmenes de una masa gaseosa están entre sí como sus temperaturas absolutas, lo cual constituye la primera ley de Charles - Gay Lussac*, que también puede enunciarse en otra forma, considerando que en la [8-IV]

$$V_1 = V_0 (1 + \alpha \cdot t_1) = V_0 \cdot \alpha \left( \frac{1}{\alpha} + t_1 \right) = V_0 \cdot \alpha \cdot T_1.$$

O sea, generalizando para cualquier estado,

$$V = V_0 \cdot \alpha \cdot T, \quad [12-IV]$$

por lo que, *a presión constante, los volúmenes que ocupa una masa gaseosa son proporcionales a sus temperaturas absolutas*. Obsérvese, además, que estableciendo la [11-IV] una relación de volúmenes, podemos en la misma dividir el numerador y el denominador del primer miembro por la masa  $m$  sin que se altere la igualdad, y entonces la ley puede aplicarse también a una relación de volúmenes específicos. Luego, la [11-IV] puede también escribirse

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad [13-IV]$$

La segunda ley de Charles - Gay Lussac se refiere a las transformaciones de una masa gaseosa que evoluciona a volumen constante. Sea  $V$  este volumen, y para una temperatura inicial de  $0^\circ \text{C}$  le corresponderá una presión  $p_0$ . Si en estas condiciones calentamos el gas, manteniendo constante su volumen, esta ley considera que los incrementos de presión en el mismo son proporcionales a los de temperatura, lo cual se expresa por la fórmula

$$p_1 - p_0 = p_0 \cdot \beta \cdot t_1, \quad [14-IV]$$

en la cual  $p_1$  es la presión final a la temperatura  $t_1$  y  $\beta$  es un coeficiente de proporcionalidad que para definirlo lo despejamos de la anterior:

$$\beta = \frac{p_1 - p_0}{p_0 \cdot t_1}. \quad [15-IV]$$

En la [15-IV],  $\beta$  nos representa *la variación de presión por unidad de presión inicial y por unidad de variación de temperatura*; se lo denomina *coeficiente de tensión del gas a volumen constante*, y su valor para el gas perfecto es igual al de  $\alpha$ , o sea,

$$\alpha = \beta = \frac{1}{273,16} = 0,003661/^{\circ}\text{C o } ^{\circ}\text{K.}$$

cualquiera sea la naturaleza y el estado del gas. Operando con la fórmula [14-IV] resulta

$$p_1 = p_0 + p_0 \cdot \beta \cdot t_1 = p_0 (1 + \beta \cdot t_1), \quad [16-IV]$$

fórmula que nos da el valor de la presión final  $p_1$  que alcanza el gas en esta transformación, evolucionando a volumen constante hasta la temperatura  $t_1$ . Para otro estado cualquiera se tendrá una nueva presión  $p_2$  correspondiente a una temperatura  $t_2$ , por lo que se podrá escribir que

$$p_2 = p_0 (1 + \beta \cdot t_2). \quad [17-IV]$$

Dividiendo el primero y el tercer miembro de la [16-IV] por la [17-IV], resulta

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{1 + \beta \cdot t_1}{1 + \beta \cdot t_2} = \frac{1/\beta + t_1}{1/\beta + t_2} = \frac{273,16 + t_1}{273,16 + t_2}, \quad [18-IV]$$

pues  $1/\beta$  vale 273,16; por lo tanto, el cuarto miembro nos expresa una relación de temperaturas absolutas. Se obtiene entonces

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad [19-IV]$$

fórmula que nos expresa que, *a volumen constante, las presiones de una masa gaseosa están entre sí como sus temperaturas absolutas, lo cual constituye la segunda ley de Charles - Gay Lussac*, que también puede enunciarse en otra forma, considerando que en la [16-IV]

$$p_1 = p_0 (1 + \beta \cdot t_1) = p_0 \cdot \beta \left( \frac{1}{\beta} + t_1 \right) = p_0 \cdot \beta \cdot T_1.$$

O bien, generalizando para cualquier estado,

$$p = p_0 \cdot \beta \cdot T. \quad [20-IV]$$

Por lo que, *a volumen constante, las presiones de una masa gaseosa son proporcionales a sus temperaturas absolutas*.

Si en la [12-IV] hacemos  $T = 0^{\circ}\text{K}$ , o sea  $t = -273,16^{\circ}\text{C}$ , punto cero de la escala centígrada absoluta, obtenemos  $V = 0$ , lo cual permite llegar a una primera concepción del cero absoluto, de acuerdo con la primera ley de Charles - Gay Lussac. El cero absoluto corresponde

al estado térmico en el cual se anula el volumen de cualquier masa de un gas perfecto que está enfriándose a presión constante.

Tomando en la [20-IV]  $T = 0^\circ \text{K}$ , observamos que  $p = 0$ . La segunda ley de Charles - Gay Lussac nos establece entonces que el cero absoluto corresponde a la temperatura para la cual se anula la presión de una masa de un gas perfecto que se está enfriando a volumen constante.

Estas leyes tienen una representación gráfica muy simple eligiendo como abscisas y ordenadas los parámetros variables. Para representar la primera ley tomaríamos las temperaturas centígradas como abscisas y los volúmenes específicos del gas como ordenadas. Para cada valor fijo de la presión, que se representa en forma acotada, la gráfica de la ley es una recta. Por lo tanto, para distintas presiones se tendrá un haz de rectas que convergen, uniéndose en el cero absoluto, en que  $T = 0$  y  $V = 0$  (fig. 41). Análogamente, para la segunda ley se tomarán como abscisas las temperaturas, y como ordenadas, las presiones del gas. La gráfica de la ley es un haz de rectas acotadas para cada valor del volumen constante, las cuales convergen y se unen en el punto en el cual  $T = 0$  y  $p = 0$  (fig. 42).

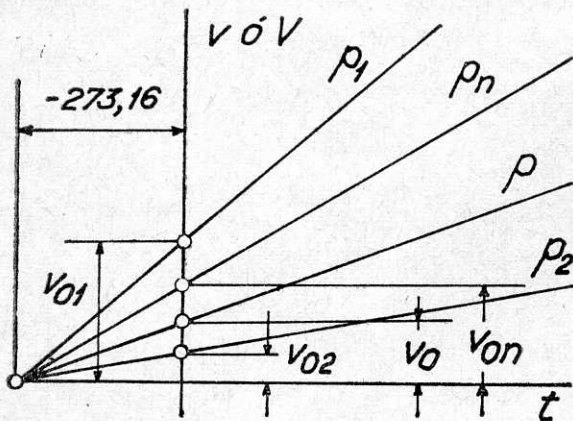


FIG. 41

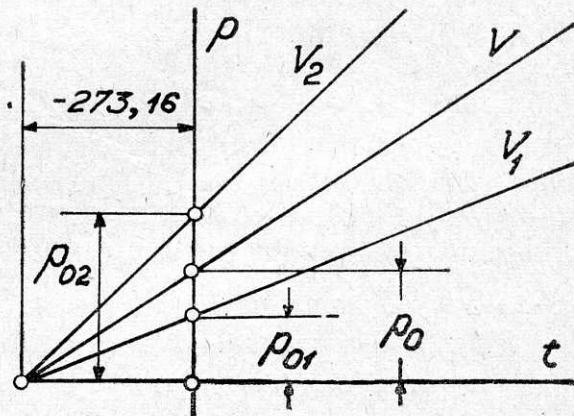


FIG. 42

En la figura 41 se representó la presión normal  $p_n = 1,0332 \text{ kg}'/\text{cm}^2$ , y el volumen a  $0^\circ \text{C}$  que le corresponde vale  $v_{0n}$ , que representa el volumen específico del gas en condiciones normales. Se observa, además, en dicha figura, que  $p_1$  es menor que  $p_2$ , pues al primer valor acotado le corresponde mayor volumen que al segundo a una misma temperatura. Con el mismo criterio, en la figura 42 resulta la curva de volumen  $V_2 < V_1$ , pues el primer volumen siempre está sometido a mayor presión que el segundo cuando la temperatura es la misma.

27. ECUACIÓN DE ESTADO DE LOS GASES PERFECTOS. Con 1 kg de gas que se halla en el estado normal (presión  $p_n = 1,0332 \text{ kg}'/\text{cm}^2$ , temperatura  $0^\circ \text{C}$  y volumen específico en condiciones normales  $v_0$ ) realizamos una transformación hasta llegar al otro estado final cualquiera, definido por los valores de  $p$ ,  $v$  y  $t$ . Mediante una ecuación de estado

se desea relacionar estos tres parámetros, y para ello pasamos del estado inicial al final aplicando las leyes estudiadas en el título anterior.

En la figura 43 observamos que podemos pasar de *A* a *B* mediante las leyes de Boyle-Mariotte y Charles - Gay Lussac por seis caminos distintos: *A1B*, *A2B*, *A3B*, *A4B*, *A5B* y *A6B*. Cualquiera de ellos nos permite deducir la ecuación de estado; elijamos, por ejemplo, el recorrido *A3B*; puede entonces escribirse:

- A)  $p_0, v_0, 0^\circ \text{C}$ , es el estado inicial;
- 3)  $p_0, v_i, t^\circ \text{C}$ , es el estado intermedio;
- B)  $p, v, t^\circ \text{C}$ , es el estado final.

Para vincular *A* con 3 se requiere aplicar la primera ley de Charles-Gay-Lussac, por la cual

$$v_i = v_0 (1 + \alpha \cdot t), \quad [21\text{-IV}]$$

y para relacionar 3 con *B* se necesita considerar la ley de Boyle-Mariotte, por la cual

$$p \cdot v = p_0 \cdot v_i. \quad [22\text{-IV}]$$

Reemplazando en la [22-IV] el valor de  $v_i$  dado por la [21-IV], y haciendo operaciones,

$$p \cdot v = p_0 \cdot v_0 (1 + \alpha \cdot t) = p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha \left( \frac{1}{\alpha} + t \right);$$

el factor entre paréntesis del último miembro representa la temperatura absoluta  $T$  del gas perfecto, como ya se estudió; luego,

$$p \cdot v = p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha \cdot T. \quad [23\text{-IV}]$$

El producto  $p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha$  se compone de dos factores,  $p_0$  y  $\alpha$ , que son independientes del gas que evoluciona, y del factor  $v_0$ , volumen específico del gas en condiciones normales (presión  $p_0$  y temperatura  $0^\circ \text{C}$ ), que varía con el gas. Por lo tanto, dicho producto es variable para cada gas y se denomina constante termodinámica o constante  $R$  del gas perfecto, por lo que

$$p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha = R. \quad [24\text{-IV}]$$

Reemplazando en la [23-IV],

$$p \cdot v = R \cdot T, \quad [25\text{-IV}]$$

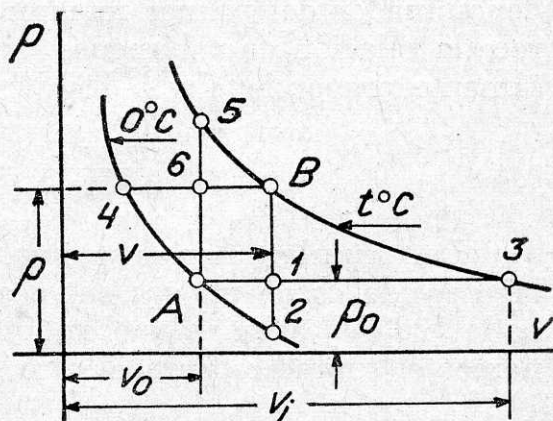


FIG. 43

*fórmula que constituye la ecuación de estado de los gases perfectos.* Para un estado cualquiera de un gas, el producto de su presión por el volumen específico es igual a la constante  $R$  del gas de que se trata multiplicada por su temperatura absoluta. La unidad de la constante  $R$  la obtenemos

de la [24-IV]; si en ella expresamos  $p$  en  $\text{kg}'/\text{m}^2$ ,  $v$  en  $\text{m}^3/\text{kg}$  y  $\alpha$  en  $1/^\circ\text{K}$ , resulta  $R$  en  $\text{kgm}/\text{kg} \cdot ^\circ\text{K}$ .

La ecuación de estado es igualmente aplicable para una masa de  $m$  kg de gas. Para ello basta recordar que

$$V = m \cdot v,$$

en la cual  $V$  representa el volumen en  $\text{m}^3$  que ocupan los  $m$  kg de gas; por lo tanto,  $v = V/m$ , y reemplazando en la [25-IV],

$$p \frac{V}{m} = R \cdot T,$$

de donde

$$p \cdot V = m \cdot R \cdot T, \quad [26-IV]$$

*expresión de la ecuación de estado para una masa de  $m$  kg de un gas.* El producto de la presión por el volumen que ocupa en un estado cualquiera es igual a la masa del gas por su constante  $R$  y por la temperatura absoluta en que se encuentra.

Aplicando la anterior para dos estados cualesquiera de una misma masa gaseosa, se obtiene

$$p_1 \cdot V_1 = m \cdot R \cdot T_1 \quad \text{y} \quad p_2 \cdot V_2 = m \cdot R \cdot T_2.$$

Dividiendo miembro a miembro y simplificando se obtiene

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{p_2 \cdot V_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad [27-IV]$$

fórmula que nos relaciona, entre dos estados cualesquiera, las presiones con los volúmenes que ocupa una masa de un gas perfecto y con las temperaturas. Si en la [27-IV] dividimos por  $m$  el numerador y el denominador del primer miembro y tenemos en cuenta la [3-IV], aparece la relación de volúmenes específicos  $v_1/v_2$ , y como éstos son inversamente proporcionales a las densidades, puede escribirse

$$\frac{p_1 \cdot v_1}{p_2 \cdot v_2} = \frac{p_1 \cdot \rho_2}{p_2 \cdot \rho_1} = \frac{T_1}{T_2}. \quad [28-IV]$$

La fórmula anterior se emplea mucho cuando se necesita relacionar las densidades de un gas entre el estado normal y otro cualquiera. Si en la [28-IV] asignamos el subíndice cero para el estado normal y eliminamos el subíndice para el otro estado, resulta

$$\frac{p_0 \cdot \rho}{p \cdot \rho_0} = \frac{T_0}{T}. \quad [29-IV]$$

28. LEY DE JOULE. La ley de Joule expresa que *la energía interna de un gas depende solamente de la temperatura*. Es aplicable para los gases perfectos, y según esta ley

$$U = f(t), \quad [30-IV]$$

no dependiendo la variación de la energía interna, ni del volumen, ni de la presión.

Joule y su compatriota el físico inglés William Thomson (Lord Kelvin) realizaron una serie de experiencias, mediante las cuales enunciaron esta ley, pero al extender las mismas comprobaron que *para los gases reales existe una variación de su energía interna cuando el gas varía de volumen a temperatura constante*. Las primeras experiencias se realizaron produciendo la expansión de un gas (aire) que se encontraba en un recinto, *A*, a 22 atmósferas, a otro depósito, *B*, en el cual se ha efectuado previamente el vacío. El conjunto de ambos recipientes se encontraba colocado dentro de un calorímetro, en el cual podían apreciarse las entregas de calor del sistema *A-B* (fig. 44).

Al abrir la llave *R*, el gas que está en *A* se expande en el recipiente *B* sin producción de trabajo mecánico, por cuanto la expansión se realiza contra una presión nula, debido al vacío del recipiente *B*; tampoco se entrega trabajo al medio exterior, debido a la rigidez de las paredes del recipiente; luego,  $L = 0$ . Además, en el calorímetro no se constatan variaciones de temperatura; por lo tanto, el sistema no cambia calor con el medio exterior, es decir,  $Q = 0$ . Si en esta transformación abierta se aplica el primer principio,

$$Q = U_2 - U_1 + A \cdot L.$$

Siendo, como se estableció,  $L = 0$  y  $Q = 0$ , resulta  $U_2 - U_1 = 0$ , o bien

$$U_2 = U_1,$$

o sea que la energía final es igual a la inicial. El sistema no ha variado su energía interna, pero sí su volumen ha aumentado y su presión ha disminuido. Se deduce entonces de esta experiencia que la energía interna del gas no depende de la presión ni del volumen que ocupa; por lo tanto, dependerá exclusivamente de la temperatura, lo cual concuerda con las consecuencias establecidas en la teoría cinética de los gases perfectos. Por lo tanto, puede escribirse para estos fluidos

$$\frac{\partial U}{\partial p} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial v} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{dU}{dT}.$$

Estas primeras experiencias de Joule y Thomson son algo imprecisas; la capacidad calorífica del agua del calorímetro y de los recipientes *A* y *B* es muy elevada con respecto al gas. Por ello Joule y Thomson perfeccionaron la experimentación como veremos oportunamente al tratar los gases reales.

29. CALORES ESPECÍFICOS A PRESIÓN Y A VOLUMEN CONSTANTE. FÓRMULA DE MAYER. *a) Calor específico a volumen constante.* Consideremos una masa de 1 kg de gas; si le suministramos o extraemos calor, para este sistema cerrado el primer principio nos establece que

$$Q = U_2 - U_1 + A \cdot L \quad \text{en kcal/kg.}$$

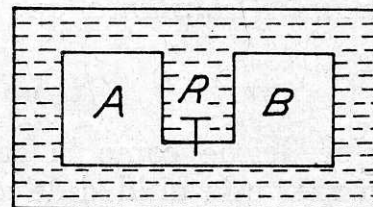


FIG. 44

Si esta transformación se realiza manteniendo el volumen constante y además es reversible,  $A \cdot L = 0$ , por lo cual

$$Q_v = U_2 - U_1. \quad [31-IV]$$

Por calorimetría podemos también escribir que

$$Q_v = c_{vm} (T_2 - T_1). \quad [32-IV]$$

Las dos fórmulas anteriores nos permiten escribir la igualdad

$$U_2 - U_1 = c_{vm} (T_2 - T_1), \quad [33-IV]$$

en la cual  $c_{vm}$  es el calor específico medio de la transformación a volumen constante entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ . La [33-IV] nos da el valor de la energía interna para una transformación de un gas realizada a volumen constante, sea el gas perfecto o real, y en forma diferencial:

$$dQ_v = dU = c_v \cdot dT. \quad [34-IV]$$

En la [34-IV],  $c_v$  representa *el calor específico verdadero del gas a volumen constante*, que vale

$$c_v = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{v=\text{cte}}$$

y se define como la cantidad de calor que es necesario suministrar o extraer a la unidad de masa del gas para producir una variación de temperatura de un grado centígrado (Celsius o Kelvin) cuando el volumen del gas se mantiene constante. La unidad de este calor específico será kcal/kg · grado.

Consideremos ahora una transformación cualquiera en la cual varía el volumen. Es evidente que si se trata de un gas real, las fórmulas [33-IV] y [34-IV] se modifican, pues existirá variación de la energía interna con el volumen; pero si, en cambio, evoluciona un gas perfecto, ellas permanecen inalterables, por cuanto esta función de estado sólo depende de la temperatura. Es decir que podemos escribir

$$dU = c_v \cdot dT \quad \text{y} \quad U_2 - U_1 = c_{vm} (T_2 - T_1) \quad [35-IV]$$

y como la energía interna es una función de estado, las fórmulas anteriores resultan válidas también para cualquier transformación irreversible del gas perfecto, aunque se han deducido considerando una reversible. Este criterio se aplica para cualquier función de estado.

b) *Primer principio de la Termodinámica aplicado a un gas perfecto (sistema cerrado) que realiza una transformación abierta.* Teniendo en cuenta la [35-IV] resulta, para la transformación abierta de un gas perfecto,

$$Q = c_{vm} (T_2 - T_1) + A \cdot L,$$

y si ésta es reversible,

$$Q = c_{vm} (T_2 - T_1) + A \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv \quad \text{en kcal/kg.} \quad [36-IV]$$

La anterior, para una transformación infinitamente pequeña, equivale a

$$dQ = c_v \cdot dT + A \cdot p \cdot dv. \quad [37-IV]$$

Las fórmulas [36-IV] y [37-IV] constituyen *la expresión del primer principio para cualquier transformación abierta reversible de 1 kg de un gas perfecto.*

c) *Calor específico de un gas a presión constante.* Si a una masa de 1 kg de un gas le suministramos o quitamos una cantidad de calor, manteniendo constante su presión, para una transformación infinitesimal podemos relacionar la cantidad de calor con la variación de temperatura por una fórmula tal como

$$dQ_p = c_p \cdot dT, \quad [38-IV]$$

en la cual  $c_p$  representa un coeficiente de proporcionalidad que, despedido de la anterior, vale

$$c_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{p=\text{cte.}}$$

Este coeficiente es el *calor específico a presión constante* y se define, de acuerdo con la anterior, como la cantidad de calor que es necesario suministrar a 1 kg de gas que evoluciona a presión constante para variar en un grado centígrado (Celsius o Kelvin) su temperatura. La unidad de  $c_p$  es kcal/kg · grado. Este calor específico, lo mismo que el anterior a volumen constante, puede ser medio o verdadero, según se refiera al intervalo de dos temperaturas definidas o a una temperatura determinada.

Refiriéndonos a un mismo gas y a una misma variación de temperatura, el calor específico a presión constante es siempre mayor que el calor específico a volumen constante. Ello es evidente si se considera que en una transformación a presión constante, además del calor necesario para producir un aumento de energía interna, es necesario suministrar otra cantidad de calor para efectuar el trabajo de dilatación que produce la variación de volumen.

La exacta determinación de estos calores específicos tiene mucha importancia, pues ellos intervienen en las transformaciones que efectúan los gases y permiten valorar muchas funciones de estado, tales como la energía interna, la entalpía y la entropía, como veremos oportunamente.

d) *Fórmula de Mayer.* Consideremos una transformación reversible a presión constante de 1 kg de un gas perfecto por el primer principio:

$$dQ_p = c_v \cdot dT + A \cdot p \cdot dv.$$

El valor de  $dQ_p$  dado por calorimetría lo obtenemos de la [38-IV], reemplazando en la anterior

$$c_p \cdot dT = c_v \cdot dT + A \cdot p \cdot dv. \quad [39-IV]$$

Teniendo en cuenta la ecuación de estado de los gases perfectos,  $p \cdot v = R \cdot T$ , y considerando que  $p$  es constante se obtiene, diferenciando la fórmula,

$$p \cdot dv = R \cdot dT.$$

Reemplazando en la [39-IV] y efectuando operaciones,

$$(c_p - c_v) dT = A \cdot R \cdot dT,$$

por lo cual, dividiendo ambos miembros por  $dT$  y simplificando, resulta

$$c_p - c_v = A \cdot R, \quad [40-IV]$$

*fórmula del médico y físico Julio Roberto Mayer que nos relaciona los calores específicos a presión y a volumen constante del gas.* La diferencia entre ellos es igual al producto del equivalente térmico del trabajo por la constante  $R$  del gas.

30. EXPRESIÓN DE LA FUNCIÓN ENTALPÍA PARA UN GAS PERFECTO. Estudiamos en el título 24 que cuando un sistema, ya sea cerrado o abierto, realiza una transformación reversible a presión constante, se verifica que

$$Q_p = i_2 - i_1 = \Delta i, \quad [41-IV]$$

de acuerdo con las fórmulas [28-III] y [31-III]. Por calorimetría, para esta transformación,

$$Q_p = c_{pm} (T_2 - T_1); \quad [42-IV]$$

por lo tanto, igualando la [41-IV] y la [42-IV], se obtiene

$$i_2 - i_1 = c_{pm} (T_2 - T_1), \quad [43-IV]$$

y en forma diferencial,

$$di = c_p \cdot dT. \quad [44-IV]$$

Por ser la entalpía una función de estado, las fórmulas [43-IV] y [44-IV] valen para las transformaciones reversibles o irreversibles del gas perfecto. Además, su valor se mantiene al modificarse la presión, pues siendo la energía interna función de la temperatura, también lo será la entalpía al considerar que

$$i = U + A \cdot p \cdot v = U + A \cdot R \cdot T, \quad [45-IV]$$

pues  $p \cdot v = R \cdot T$  para el gas perfecto. Por lo tanto, para cualquier transformación del gas perfecto se verifica que

$$i_2 - i_1 = c_{pm} (T_2 - T_1) \quad \text{y} \quad di = c_p \cdot dT. \quad [46-IV]$$

La fórmula [5-III] del primer principio aplicable a los sistemas abiertos, sin cambios de energía cinética y potencial, se concreta para un gas perfecto en

$$Q = c_{pm} (T_2 - T_1) + A \cdot L_c, \quad [47-IV]$$

y si el proceso es reversible,

$$Q = c_{pm} (T_2 - T_1) - A \int_{p_1}^{p_2} v \cdot dp, \quad [48-IV]$$

lo cual puede escribirse en forma general así:

$$dQ = c_p \cdot dT - A \cdot v \cdot dp. \quad [49-IV]$$

31. LEY DE AVOGADRO. EL MOL. CONSTANTE MOLAR O UNIVERSAL DE LOS GASES PERFECTOS. CALORES MOLARES A PRESIÓN Y A VOLUMEN CONSTANTES. En Química se estudia que la molécula de cada cuerpo posee una determinada masa molecular. Así, el oxígeno posee una masa molecular de 32; el hidrógeno, 2,016; el nitrógeno, 28,016; etc.

Se denomina mol, o molécula-kilogramo, de un gas, a una masa del mismo igual a su masa molecular expresada en kilogramos. Así, un mol de oxígeno equivale a 32 kilogramos de oxígeno; el de hidrógeno, a 2,016 kilogramos de hidrógeno; etc. Existe también un concepto similar para la molécula gramo de una sustancia, o mol-gramo, que se refiere a una masa igual a su masa molecular expresada en gramos; pero en lo sucesivo nos referiremos a la molécula kilogramo.

La ley del físico Amadeo Avogadro establece que, *a igualdad de volúmenes, dos gases tienen el mismo número de moléculas y también de moles bajo las mismas condiciones de temperatura y presión.* Mencionar moléculas o moles para expresar esta ley resulta indistinto, pues el número de moléculas contenidas en una molécula-gramo de un cuerpo puro cualquiera se halla definido por la constante

$$N = 6,022 \times 10^{23} \text{ moléculas por mol gramo,}$$

que es el número de Avogadro.

Es decir que, si para dos gases distintos a igual presión y temperatura, se verifica que su volumen es igual, o sea que  $V_1 = V_2$ , resultará, de acuerdo con la ley de Avogadro, que el número de moles es igual, o sea,

$$n_1 = n_2 = n.$$

Las masas de estos gases son  $n \cdot \mu_1$  y  $n \cdot \mu_2$ , respectivamente, siendo  $\mu_1$  y  $\mu_2$  las masas moleculares de cada gas. Si ahora tomamos masas iguales a  $\mu_1$  y a  $\mu_2$ , los volúmenes que ellas ocupan continuarán siendo iguales en las mismas condiciones de temperatura y de presión, por cuanto

$$\frac{V_1}{n} = \frac{V_2}{n}.$$

Por lo tanto, dos masas gaseosas iguales a sus respectivas moléculas-kilogramo, como consecuencia de la ley de Avogadro, ocuparán el mismo volumen a igual presión y temperatura. Es decir que *el mol de cualquier gas, en idénticas condiciones de temperatura y de presión, ocupa el mismo volumen.*

Lo que antecede se verifica en forma precisa para todos los gases perfectos, cualquiera sea su naturaleza. Entonces, llamando volumen molar normal el que corresponde a las condiciones normales (presión 1,0332 kg'/cm<sup>2</sup> y temperatura 0° C), el mol ocupa un volumen, en este estado,

$$V_M = 22,414 \text{ m}^3 \quad [50\text{-IV}]$$

por molécula-kilogramo. Ello equivale a considerar que tanto 32 kg de oxígeno, como 2,016 kg de hidrógeno, como 28,016 kg de nitrógeno, tienen este volumen en el estado normal. Lo mismo que el mol de cualquier otro gas en idénticas condiciones de temperatura y de presión.

La ecuación de estado del gas perfecto puede referirse a un mol de sustancia; para ello, llamando  $\mu$  a la masa molecular y  $V_M$  al volumen que ocupa el mol, será

$$p \cdot V_M = \mu \cdot R \cdot T. \quad [51\text{-IV}]$$

De acuerdo con la ley de Avogadro, a una determinada condición de temperatura y presión el valor de  $V_M$  es constante y, por lo tanto, el producto  $\mu \cdot R$  no dependerá más del gas, pues al tomar una masa igual a un mol, es indiferente que el gas sea uno u otro. La [51-IV] se transforma en

$$p \cdot V_M = R_M \cdot T, \quad [52\text{-IV}]$$

que es la ecuación de estado correspondiente al mol de un gas perfecto; para  $n$  moles es evidente que el gas ocupa un volumen  $V = n \cdot V_M$ , y la [52-IV] puede escribirse

$$p \frac{V}{n} = R_M \cdot T,$$

o sea,

$$p \cdot V = n \cdot R_M \cdot T, \quad [53\text{-IV}]$$

habiendo obtenido la ecuación de estado de una masa cualquiera de un gas perfecto en función del número  $n$  de moles, fórmula que resulta equivalente a la [26-IV].

De las [51-IV] y [52-IV] resulta

$$\mu \cdot R = R_M, \quad [54\text{-IV}]$$

en la cual  $R_M$  es la constante molar o universal del gas perfecto y equivale al producto de su masa molecular por la constante  $R$  del gas que se considera. De la [54-IV],

$$R = \frac{R_M}{\mu}, \quad [55\text{-IV}]$$

fórmula que nos permite calcular la constante  $R$  de cualquier gas.

Para calcular  $R_M$ , de la [52-IV] despejamos su valor, y reemplazando las cantidades que conocemos para el estado normal,

$$R_M = \frac{10\,332 \text{ kg}'/\text{m}^2 \times 22,414 \text{ m}^3/\text{mol}}{273,16^\circ \text{ K}} = 847,83 \text{ kgm}/\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}, \quad [56\text{-IV}]$$

y en unidades térmicas obtendríamos el valor de  $A \cdot R_M$  multiplicando por el equivalente térmico del trabajo. Se llega así a las cantidades

$$\begin{aligned} A \cdot R_M &= 1,9872 \text{ kcal}_{\text{NBS}}/\text{mol} \cdot ^\circ\text{K} = 1,9864 \text{ kcal}_{15}/\text{mol} \cdot ^\circ\text{K} = \\ &= 1,9858 \text{ kcal}_{\text{INT}}/\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}, \end{aligned}$$

siendo estos valores más exactos que el dado por la [56-IV], que se ha aproximado. Es decir que, aproximadamente,  $A \cdot R_M$  equivale a unas 2 kcal/mol  $\cdot$   $^\circ\text{K}$ .

Los calores específicos a volumen y a presión constante se refieren también al mol de la sustancia gaseosa. Llámase *calor molar a volumen constante* a la cantidad de calor que es necesario suministrar o extraer al mol de un gas para variar su temperatura en un grado centígrado, efectuando la transformación a volumen constante. El calor molar a volumen constante será igual al producto del calor específico a volumen constante por la masa molecular del gas, o sea,  $\mu \cdot c_v$ .

Con el mismo criterio, el *calor molar a presión constante* se define como la cantidad de calor que es necesario suministrar o extraer del mol de un gas para variar su temperatura en un grado centígrado, y es igual al producto del calor específico a presión constante por la masa molecular del gas, o sea,  $\mu \cdot c_p$ .

Si partiendo de la fórmula de Mayer multiplicamos por la masa molecular los dos miembros de la [40-IV], se tiene

$$\mu \cdot c_p - \mu \cdot c_v = A \cdot \mu \cdot R.$$

Pero  $\mu \cdot R$  equivale a la constante molar  $R_M$  de los gases perfectos; por lo tanto,

$$\mu \cdot c_p - \mu \cdot c_v = A \cdot R_M = 1,9872 \text{ kcal}_{\text{NBS}}/\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}, \quad [57-IV]$$

es decir que *la diferencia entre los calores molares a presión y a volumen constantes* equivale, aproximadamente, a dos kcal por mol y por grado centígrado (Celsius o Kelvin) de variación de temperatura.

32. MEZCLA DE GASES. LEYES DE DALTON. LEYES DE AMAGAT. El físico inglés Juan Dalton (1766-1844) estableció las leyes que se refieren a la mezcla de gases que no realizan acciones químicas entre sí. Ellas resultan aplicables para presiones no muy altas.

La primera ley establece que *la presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales de cada componente*. Es decir que si las presiones parciales son  $p_1, p_2, \dots, p_n$ , la presión total valdrá

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum_{i=1}^n p_i. \quad [58-IV]$$

La segunda ley define este concepto de presión parcial. Según ella, *cada gas se conduce del mismo modo que si los otros no estuvieran presentes, pudiendo considerarse que cada componente ocupa por sí*

solo el volumen total a la temperatura de la mezcla y está sometido a su presión parcial. Es decir que si las masas de cada componente son  $m_1, m_2, \dots, m_n$ , y aplicamos esta ley, puede escribirse, para cada gas,

$$\begin{aligned} p_1 \cdot V &= m_1 \cdot R_1 \cdot T, & p_2 \cdot V &= m_2 \cdot R_2 \cdot T, \\ \dots\dots\dots & & p_n \cdot V &= m_n \cdot R_n \cdot T, \end{aligned} \quad [59-IV]$$

siendo  $T$  la temperatura de la mezcla que ocupa el volumen  $V$ .

En este proceso interesa conocer las constantes físicas: masa molecular, constante  $R$  y calores específicos a presión y a volumen constantes. Ello permitirá considerar a la mezcla como un gas perfecto o real, y así estudiar sus transformaciones.

a) *Composición gravimétrica.* Establece los porcentajes en masa de cada componente. Como el peso es proporcional a la masa, ellos serán iguales a los porcentajes en peso, razón del nombre de esta composición. Llamando  $m$  a la masa total de la mezcla, ella será igual a la suma de las masas de los gases que la forman, o sea,

$$m = m_1 + m_2 + \dots + m_n = \sum_{i=1}^n m_i, \quad [60-IV]$$

y los porcentajes en masa valdrán

$$g_1 = \frac{m_1}{m}, \quad g_2 = \frac{m_2}{m}, \quad \dots, \quad g_n = \frac{m_n}{m}, \quad [61-IV]$$

es decir que estos porcentajes son iguales a la relación entre la masa de cada componente y la total de la mezcla. Sumando miembro a miembro las igualdades anteriores se verifica que

$$g_1 + g_2 + \dots + g_n = 1. \quad [62-IV]$$

b) *Fracciones molares.* Llamando  $n$  al número total de moles de la mezcla, esta cantidad será igual a la suma de los moles de cada componente, es decir que

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_n = \sum_{i=1}^n n_i. \quad [63-IV]$$

Llamaremos *fracción molar* a la relación

$$x_1 = \frac{n_1}{n}, \quad x_2 = \frac{n_2}{n}, \quad \dots, \quad x_n = \frac{n_n}{n}, \quad [64-IV]$$

entre el número de moles de cada componente y el total. Se verifica, sumando miembro a miembro las anteriores, que

$$x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1. \quad [65-IV]$$

c) *Composición volumétrica.* Puede imaginarse a cada componente, habiendo alcanzado la temperatura  $T$  de la mezcla, sometido a la presión total  $p$  y ocupando un volumen parcial en la misma. Según

la primera ley del físico francés Emilio Hilario Amagat (1841-1915), la suma de todos estos volúmenes parciales es igual al volumen total:

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_n = \sum_{i=1}^n V_i. \quad [66-IV]$$

Llamaremos *porcentajes en volumen* a la relación

$$r_1 = \frac{V_1}{V}, \quad r_2 = \frac{V_2}{V}, \quad \dots, \quad r_n = \frac{V_n}{V}, \quad [67-IV]$$

entre el volumen de cada componente y el total. De la ecuación de estado [53-IV] se obtiene  $V = n \cdot R_M \cdot T/p$ , y aplicándola a cualquier porcentaje  $r_i$  de la [67-IV],

$$r_i = \frac{V_i}{V} = \frac{n_i \cdot R_M \cdot T/p}{n \cdot R_M \cdot T/p} = \frac{n_i}{n} = x_i, \quad [68-IV]$$

por lo que observamos que *los porcentajes en volumen de una mezcla de gases coinciden con las fracciones molares*.

d) *Presiones parciales*. Si consideramos la segunda ley de Dalton y expresamos el sistema de ecuaciones [59-IV] en función del número de moles de cada componente, podemos escribir

$$\begin{aligned} p_1 \cdot V &= n_1 \cdot R_M \cdot T, & p_2 \cdot V &= n_2 \cdot R_M \cdot T, \\ \dots & & p_n \cdot V &= n_n \cdot R_M \cdot T. \end{aligned} \quad [69-IV]$$

Sumando miembro a miembro,

$$(p_1 + p_2 + \dots + p_n) V = (n_1 + n_2 + \dots + n_n) R_M \cdot T,$$

y considerando la primera ley de Dalton [58-IV] y además la [63-IV], la anterior resulta

$$p \cdot V = n \cdot R_M \cdot T, \quad [70-IV]$$

que es la ecuación de estado de la mezcla. Para cualquier componente  $i$ , por la [69-IV] podemos escribir

$$p_i \cdot V = n_i \cdot R_M \cdot T, \quad [71-IV]$$

siendo  $p_i$  la presión parcial de ese componente y  $n_i$  su número de moles. Si dividimos miembro a miembro la [71-IV] por la [70-IV], y simplificando,

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = x_i,$$

pues  $n_i/n = x_i$  es la fracción molar dada por la [64-IV]. De la anterior obtenemos

$$p_i = x_i \cdot p, \quad [72-IV]$$

es decir que *la presión parcial de una mezcla de gases es igual al producto de su fracción molar por la presión total*.

e) *Volúmenes parciales.* La [66-IV] constituye la primera ley de Amagat: el volumen total de una mezcla gaseosa es igual a la suma de los volúmenes parciales de los componentes. Mediante una segunda ley, Amagat define este concepto de volumen parcial, que es el que ocuparía cada componente sometido a la presión total  $p$  y a la temperatura de la mezcla. De acuerdo con esta ley, podemos escribir, para cada componente,

$$\begin{aligned} p \cdot V_1 &= n_1 \cdot R_M \cdot T, & p \cdot V_2 &= n_2 \cdot R_M \cdot T, \\ \dots\dots\dots & & p \cdot V_n &= n_n \cdot R_M \cdot T. \end{aligned} \quad [73-IV]$$

Sumando miembro a miembro y considerando las fórmulas [63-IV] y [66-IV], llegamos a

$$p \cdot V = n \cdot R_M \cdot T, \quad [74-IV]$$

ecuación de estado de la mezcla gaseosa, que, lógicamente, es igual a la [70-IV], obtenida mediante la ley de Dalton. Para cualquier componente  $i$  la [73-IV] nos da

$$p \cdot V_i = n_i \cdot R_M \cdot T, \quad [75-IV]$$

y dividiendo miembro a miembro la [75-IV] por la [74-IV], se halla, simplificando, que

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = x_i,$$

o bien

$$V_i = x_i \cdot V, \quad [76-IV]$$

fórmula que nos establece que *el volumen parcial de cada gas es igual al producto de la fracción molar por el volumen total de la mezcla.*

33. MASA MOLECULAR DE UNA MEZCLA DE GASES. CONSTANTE  $R$ . En la [60-IV] expresaremos las masas en función del número de moles por cuanto:

$$m = n \cdot \mu, \quad m_1 = n_1 \cdot \mu_1, \quad m_2 = n_2 \cdot \mu_2, \quad \dots, \quad m_n = n_n \cdot \mu_n, \quad [77-IV]$$

es decir que la masa de un gas es igual al producto del número de moles por su masa molecular. Reemplazando en la [60-IV], resulta

$$n \cdot \mu = n_1 \cdot \mu_1 + n_2 \cdot \mu_2 + \dots + n_n \cdot \mu_n.$$

Dividiendo por  $n$  obtenemos

$$\mu = \frac{n_1}{n} \mu_1 + \frac{n_2}{n} \mu_2 + \dots + \frac{n_n}{n} \mu_n,$$

y recordando la [64-IV],

$$\mu = x_1 \cdot \mu_1 + x_2 \cdot \mu_2 + \dots + x_n \cdot \mu_n = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \mu_i, \quad [78-IV]$$

es decir que *la masa molecular de una mezcla de gases es igual a la suma de los productos de las fracciones molares por la masa molecular de cada componente.*

La constante  $R$  de la mezcla se determina aplicando la [55-IV], por la que resulta

$$R = \frac{R_M}{\mu}.$$

Este procedimiento es el inmediato si se conoce la composición en moles o en volumen de la mezcla; cuando, en cambio, se parte de la composición gravimétrica, la constante  $R$  se determina con ayuda de las leyes de Dalton. Para ello, sumando miembro a miembro el sistema de ecuaciones [59-IV], se obtiene

$$(p_1 + p_2 + \dots + p_n) V = (m_1 \cdot R_1 + m_2 \cdot R_2 + \dots + m_n \cdot R_n) T,$$

y considerando la primera ley de Dalton [58-IV], resulta

$$p \cdot V = (m_1 \cdot R_1 + m_2 \cdot R_2 + \dots + m_n \cdot R_n) T. \quad [79-IV]$$

Observando que  $p$ ,  $V$  y  $T$  son, respectivamente, los valores de la presión, volumen y temperatura de la mezcla, la anterior nos representa una ecuación de estado, que puede homologarse con la expresión

$$p \cdot V = m \cdot R \cdot T. \quad [80-IV]$$

Igualando la [79-IV] con la [80-IV], se verifica que

$$m \cdot R = m_1 \cdot R_1 + m_2 \cdot R_2 + \dots + m_n \cdot R_n,$$

y despejando  $R$ ,

$$R = \frac{m_1}{m} R_1 + \frac{m_2}{m} R_2 + \dots + \frac{m_n}{m} R_n,$$

o bien, por la [61-IV],

$$R = g_1 \cdot R_1 + g_2 \cdot R_2 + \dots + g_n \cdot R_n = \sum_{i=1}^n g_i \cdot R_i, \quad [81-IV]$$

fórmula que nos establece que *la constante  $R$  de una mezcla de gases es igual a la suma de los productos de las constantes  $R$  de sus componentes por sus porcentajes en masa.*

34. CONVERSIÓN DE LA COMPOSICIÓN VOLUMÉTRICA DE UNA MEZCLA GASEOSA EN COMPOSICIÓN GRAVIMÉTRICA Y VICEVERSA. Consideremos una mezcla gaseosa en la cual conocemos la composición en volumen o en moles; entonces, como datos tenemos las fracciones molares  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , y en función de estos valores se desean determinar los porcentajes en masa  $g_1, g_2, \dots, g_n$ . Sabemos que, para cualquier componente,

$$g_i = \frac{m_i}{m} = \frac{n_i \cdot \mu_i}{n \cdot \mu},$$

de acuerdo con la definición de porcentaje en masa y teniendo presente que la masa es igual al producto del número de moles por la masa molecular. Como  $n_i/n$  es la fracción molar, la anterior resulta

$$g_i = x_i \frac{\mu_i}{\mu},$$

y recordando la [78-IV] se obtiene

$$g_i = x_i \frac{\mu_i}{\sum_{i=1}^n x_i \cdot \mu_i}, \quad [82-IV]$$

fórmula que nos permite pasar de la composición en volumen o en moles a la composición gravimétrica. Una vez calculados los valores de  $g_i$ , debe verificarse que se cumple la [62-IV].

Estudiaremos ahora el problema inverso de establecer la composición en volumen, o bien las fracciones molares  $x_i$ , en función de los porcentajes gravimétricos  $g_i$ , que constituyen los valores conocidos de la mezcla. Sabemos que

$$m_i = n_i \cdot \mu_i,$$

y por la [61-IV],

$$m_i = g_i \cdot m.$$

Igualando los segundos miembros de las dos anteriores, y despejando la cantidad  $n_i$ , número de moles de cada componente,

$$n_i = \frac{m \cdot g_i}{\mu_i},$$

y reemplazando la anterior en el valor de la fracción molar definida por la [64-IV], resulta

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} = \frac{m \cdot g_i / \mu_i}{\sum_{i=1}^n m \cdot g_i / \mu_i}.$$

Como  $m$  es constante, puede salir fuera de la sumatoria del denominador y simplificarse con el numerador; queda entonces

$$x_i = \frac{g_i / \mu_i}{\sum_{i=1}^n g_i / \mu_i}, \quad [83-IV]$$

fórmula que nos permite pasar de la composición gravimétrica a la volumétrica o molar.

35. CALORES ESPECÍFICOS A PRESIÓN Y A VOLUMEN CONSTANTE DE UNA MEZCLA GASEOSA. ENERGÍA INTERNA. ENTALPÍA. Consideremos  $m$  kg de una mezcla de gases que evoluciona a presión constante. La cantidad de calor cambiada con el medio exterior está dada por la fórmula calorimétrica

$$dQ = m \cdot c_p \cdot dT \quad \text{en kcal,}$$

siendo  $c_p$  el calor específico de la mezcla a presión constante. La cantidad de calor anterior se distribuye en cada componente de acuerdo con su capacidad calorífica, o sea,

$$dQ = m_1 \cdot c_{p1} \cdot dT + m_2 \cdot c_{p2} \cdot dT + \dots + m_n \cdot c_{pn} \cdot dT.$$

Igualando los dos segundos miembros de las dos fórmulas anteriores y sacando  $dT$  factor común en la segunda, resulta

$$m \cdot c_p \cdot dT = (m_1 \cdot c_{p1} + m_2 \cdot c_{p2} + \dots + m_n \cdot c_{pn}) dT.$$

Dividiendo ambos miembros por  $dT$ , simplificando y despejando  $c_p$ , se obtiene

$$c_p = \frac{m_1}{m} c_{p1} + \frac{m_2}{m} c_{p2} + \dots + \frac{m_n}{m} c_{pn}$$

y recordando que cada quebrado representa el porcentaje en masa de cada componente, puede escribirse

$$c_p = g_1 \cdot c_{p1} + g_2 \cdot c_{p2} + \dots + g_n \cdot c_{pn} = \sum_{i=1}^n g_i \cdot c_{pi} \quad [84-IV]$$

fórmula que nos expresa que *el calor específico a presión constante de una mezcla de gases es igual a la suma de los productos de los calores específicos a presión constante por los porcentajes en masa de cada componente.*

Para una transformación a volumen constante, un razonamiento idéntico nos permite llegar a la fórmula

$$c_v = g_1 \cdot c_{v1} + g_2 \cdot c_{v2} + \dots + g_n \cdot c_{vn} = \sum_{i=1}^n g_i \cdot c_{vi} \quad [85-IV]$$

por lo que *el calor específico a volumen constante de una mezcla gaseosa es igual a la suma de los productos de los calores específicos a volumen constante por los porcentajes en masa de cada componente.*

Aplicando el primer principio de la Termodinámica, la energía interna de la mezcla valdrá

$$m \cdot U = m_1 \cdot U_1 + m_2 \cdot U_2 + \dots + m_n \cdot U_n \quad \text{en kcal.} \quad [86-IV]$$

Si deseamos expresarla por unidad de masa, dividimos los dos miembros de la anterior por  $m$  y obtenemos

$$U = \frac{m_1}{m} U_1 + \frac{m_2}{m} U_2 + \dots + \frac{m_n}{m} U_n$$

o sea,

$$U = g_1 \cdot U_1 + g_2 \cdot U_2 + \dots + g_n \cdot U_n = \sum_{i=1}^n g_i \cdot U_i \quad \text{en kcal/kg.} \quad [87-IV]$$

*Es decir que la energía interna por unidad de masa de una mezcla gaseosa es igual a la suma de los productos de los porcentajes en masa por la energía interna de cada componente por unidad de masa.*

Siguiendo un mismo razonamiento, la entalpía de la mezcla será

$$m \cdot i = m_1 \cdot i_1 + m_2 \cdot i_2 + \dots + m_n \cdot i_n \quad \text{en kcal,} \quad [88-IV]$$

y por unidad de masa,

$$i = g_1 \cdot i_1 + g_2 \cdot i_2 + \dots + g_n \cdot i_n = \sum_{i=1}^n g_i \cdot i_i \quad \text{en kcal/kg.} \quad [89-IV]$$

Resulta así *la entalpía por unidad de masa de una mezcla de gases igual a la suma de los productos de los porcentajes en masa por la entalpía referida a la unidad de masa de cada componente.*

36. NOTAS SOBRE LAS TABLAS 8 A 11. La tabla 8 establece la equivalencia de distintas unidades de presión; en ella observamos la atmósfera física, que vale

$$1 \text{ Atm} = 1,03323 \text{ kg}'/\text{cm}^2;$$

la atmósfera métrica, que se define por

$$1 \text{ at} = 1 \text{ kg}'/\text{cm}^2;$$

el bar, unidad múltiplo de la baría, que es la unidad del sistema CGS,

$$1 \text{ bar} = 10^6 \text{ barías} = 10^6 \text{ dinas/cm}^2 = 10 \text{ newton/cm}^2,$$

y el milímetro de mercurio. Se indica también la equivalencia con la unidad del sistema inglés: libra por pulgada cuadrada.

La tabla 9 se refiere a las principales constantes características de los gases, tales como la masa molecular, la densidad del gas en condiciones normales y la constante  $R$ . Establecido el valor de la densidad real  $\rho_0$  a la presión normal y  $0^\circ \text{C}$  por recopilación de los datos experimentales más actuales, se ha calculado la constante  $R$  mediante la fórmula

$$R = p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha = p_0 \cdot \alpha / \rho_0,$$

lo cual equivale a establecer en forma exacta el estado normal del gas y, a partir del mismo, considerar un comportamiento perfecto del fluido al aplicar las leyes de los gases ideales. Con este criterio, seguido por autores norteamericanos, el valor del producto  $\mu \cdot R$  varía para cada gas, como se observa en la columna cuarta, por cuanto la ley de Avogadro se cumple aproximadamente; pero, sin embargo, las desviaciones con respecto a la cantidad

$$\mu \cdot R = R_M = 847,83 \quad \text{en kgm/mol} \cdot ^\circ\text{K},$$

dada por la [56-IV], no son muy apreciables.

Esta tabla se completa con los calores específicos y molares de los gases a presión y a volumen constantes que corresponden a la temperatura de  $20^\circ \text{C}$  y que pueden aplicarse para las presiones corrientes. En la última columna se incluye el valor de la relación

$$k = \frac{c_p}{c_v},$$

entre los calores específicos a presión y a volumen constantes, la cual se emplea más adelante.

En la tabla 10 se indican los calores molares medios entre  $0$  y  $3000^\circ \text{C}$  para el aire, vapor de agua y gases más usuales, de acuerdo con las experiencias del físico E. Justi realizadas en 1938 mediante investigaciones espectroscópicas. De esta tabla puede obtenerse el calor molar a presión constante  $\mu \cdot c_p$ , y luego el calor molar a volumen constante se calcula por la fórmula del gas perfecto:

$$\mu \cdot c_v = \mu \cdot c_p - 1,987 \text{ kcal/mol} \cdot ^\circ\text{K},$$

y conocidos los valores de  $\mu \cdot c_p$  y de  $\mu \cdot c_v$ , dividiendo por la masa molecular del gas se hallan  $c_p$  y  $c_v$ :

$$c_p = \frac{\mu \cdot c_p}{\mu} \quad \text{y} \quad c_v = \frac{\mu \cdot c_v}{\mu}.$$

En esta tabla, inferiormente, se agregan coeficientes de corrección que, al aumentar o al disminuir la presión de 1 atmósfera, se han de añadir o restar, respectivamente, a los valores de  $\mu \cdot c_p$ .

La tabla 11 suministra la ley de variación de los calores molares de los gases a presión constante con la temperatura. En esta forma puede calcularse el calor molar verdadero a presión constante para cualquier temperatura y el medio entre temperaturas determinadas con el procedimiento del problema 10. Conocido  $\mu \cdot c_p$ , se procede como se indicó al tratar la tabla anterior para calcular  $\mu \cdot c_v$ ,  $c_p$  y  $c_v$ . Observamos que los valores indicados en las columnas tercera, cuarta y quinta deben dividirse, respectivamente, por  $10^3$ ,  $10^6$  y  $10^9$  para obtener los coeficientes  $b$ ,  $c$  y  $d$  de la fórmula.

37. PROBLEMAS. N° 59. Una cantidad de gas ocupa un volumen de  $10,5 \text{ m}^3$  a la presión de  $71 \text{ cm}$  de mercurio. ¿Cuál será el volumen a la presión de  $76 \text{ cm}$  si la temperatura es la misma?

Aplicando la ley de Boyle-Mariotte podemos tomar como relación de presiones directamente las alturas de las columnas de mercurio, por cuanto ellas son proporcionales a las presiones. De la fórmula [4-IV] despejamos

$$V_2 = \frac{p_1 \cdot V_1}{p_2} = \frac{71 \times 10,5}{76} = 9,809 \text{ m}^3.$$

N° 60. Suponer que en el problema anterior la temperatura tiene un valor  $t = 30^\circ \text{ C}$  y calcular la masa del gas que evoluciona: a) si el mismo es hidrógeno, b) si el mismo es anhídrido carbónico.

La masa del gas se obtiene despejándola de la ecuación de estado

$$p_1 \cdot V_1 = m \cdot R \cdot T, \quad (1)$$

que aplicaremos para el estado inicial; la presión de  $71 \text{ cm}$  de mercurio equivale, de acuerdo con la tabla 8, a

$$p_1 = 710 \text{ mm} \cdot \text{Hg} \times 0,00135951 \frac{\text{kg}'/\text{cm}^2}{\text{mm} \cdot \text{Hg}} = 0,9653 \text{ kg}'/\text{cm}^2 = 9\,653 \text{ kg}'/\text{m}^2.$$

Por lo tanto, de la (1) despejaremos la masa, y reemplazando valores, para el hidrógeno,

$$m = \frac{p_1 \cdot V_1}{R \cdot T} = \frac{9\,653 \text{ kg}'/\text{m}^2 \times 10,5 \text{ m}^3}{420,8 \text{ kgm}/\text{kg} \cdot ^\circ\text{K} \times 303,16^\circ \text{K}} = 0,795 \text{ kg},$$

y para el anhídrido carbónico,

$$m = \frac{p_1 \cdot V_1}{R \cdot T} = \frac{9\,653 \times 10,5}{19,13 \times 303,16} = 17,48 \text{ kg}.$$

N° 61. Calcular la masa de aire contenida en un depósito de  $0,500 \text{ m}^3$  en el cual existe una presión de  $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$  y una temperatura de  $80^\circ \text{ C}$ .

R.  $4,839 \text{ kg}$ .

N° 62. Un volumen de  $1 \text{ m}^3$  de un gas se comprime isotérmicamente, reduciéndose a una quinta parte. La presión inicial es de  $740 \text{ mm}$  de mercurio. Calcular la presión final y expresarla: a) en  $\text{mm}$  de mercurio, b) en  $\text{kg}'/\text{cm}^2$ , c) en  $\text{kg}'/\text{m}^2$ , d) en  $\text{Atm}$ .

R. a)  $3\,700 \text{ mm} \cdot \text{Hg}$ , b)  $5,0302 \text{ kg}'/\text{cm}^2$ , c)  $50\,302 \text{ kg}'/\text{m}^2$ , d)  $4,8684 \text{ Atm}$ .

N° 63. Si el gas que se comprime en el problema anterior es nitrógeno y su masa es de  $2 \text{ kg}$ , calcular su temperatura.

R.  $166,3^\circ \text{ K} \cong -107^\circ \text{ C}$ .

N° 64. Un recipiente rígido e indeformable contiene un gas que está a la temperatura de  $20^\circ \text{ C}$  y presión  $1 \text{ kg}'/\text{cm}^2$ . Se lo calienta hasta los  $200^\circ \text{ C}$ . Calcular la presión que ejerce el gas sobre las paredes del recipiente.

Aplicando la fórmula de Charles - Gay Lussac [19-IV], despejamos de la misma la presión  $p_2$ , y reemplazando valores,

$$p_2 = p_1 \frac{T_2}{T_1} = 10\,000 \text{ kg}'/\text{m}^2 \times \frac{473,16}{293,16} = 16\,140 \text{ kg}'/\text{m}^2 = 1,614 \text{ kg}'/\text{cm}^2.$$

Nº 65. Si en el problema anterior evolucionan 2 kg de aire, calcular: a) el volumen del recipiente, b) el volumen específico del aire, c) la densidad, d) la densidad del gas en condiciones normales.

Para calcular el volumen aplicaremos la ecuación de estado [26-IV]; de ella despejamos  $V$ , y reemplazando los valores de las condiciones iniciales,

$$V = \frac{m \cdot R \cdot T_1}{p_1} = \frac{2 \text{ kg} \times 29,26 \text{ kgm/kg} \cdot \text{°K} \times 293,16 \text{ °K}}{10\,000 \text{ kg'/m}^2} = 1,7156 \text{ m}^3.$$

El volumen específico del aire será

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1,7156 \text{ m}^3}{2 \text{ kg}} = 0,8578 \text{ m}^3/\text{kg}$$

y la densidad valdrá

$$\rho = \frac{1}{v} = \frac{1}{0,8578} = 1,1658 \text{ kg/m}^3.$$

Para calcular la densidad de este gas en condiciones normales, aplicamos la fórmula [29-IV], de la cual despejamos  $\rho_0$ , y reemplazando los valores del estado inicial y el normal se obtiene

$$\rho_0 = \rho \frac{p_0}{p} \frac{T}{T_0} = 1,1658 \times \frac{10\,332,3}{10\,000} \times \frac{293,16}{273,16} = 1,2927 \text{ kg/m}^3,$$

valor que concuerda con el establecido en la tabla 9.

Nº 66. Calcular la cantidad de calor suministrada en el calentamiento del problema anterior.

a) En forma aproximada, y para cálculos rápidos, obtenemos de la tabla 9, para el aire, un calor específico  $c_v = 0,1715 \text{ kcal/kg} \cdot \text{°K}$ ; por lo tanto,

$$Q = m \cdot c_v (T_2 - T_1) = 2 \text{ kg} \times 0,1715 \text{ kcal/kg} \cdot \text{°K} (473,16 - 293,16) \text{ °K} = 61,74 \text{ kcal}.$$

b) Aplicaremos con una mayor aproximación la tabla 10, en la que para el aire entre 0 y 200° C puede tomarse un calor molar medio  $\mu \cdot c_p = 7,02 \text{ kcal/mol} \cdot \text{°K}$ , cantidad que adoptaremos para este problema. Suponiendo un comportamiento perfecto de este gas,

$$\mu \cdot c_v = \mu \cdot c_p - 1,987 = 7,02 - 1,987 = 5,033 \text{ kcal/mol} \cdot \text{°K},$$

de acuerdo con la [57-IV]. Dividiendo por la masa molecular obtenemos el calor específico medio a volumen constante:

$$c_v = \frac{\mu \cdot c_v}{\mu} = \frac{5,033 \text{ kcal/mol} \cdot \text{°K}}{28,97 \text{ kg/mol}} = 0,1737 \text{ kcal/kg} \cdot \text{°K}.$$

La cantidad de calor que debe suministrarse vale, entonces,

$$Q = m \cdot c_v (T_2 - T_1) = 2 \times 0,1737 (473,16 - 293,16) = 62,53 \text{ kcal},$$

valor que es más exacto que el primero.

c) Si deseáramos obtener aún mayor aproximación, empleamos la fórmula indicada para el aire en la tabla 11:

$$\mu \cdot c_p = 6,713 + 0,4697 \times 10^{-3} T + 1,147 \times 10^{-6} T^2 - 0,4696 \times 10^{-9} T^3.$$

El calor específico medio a presión constante entre las temperaturas de 293,16 y 473,16° K se calcula por la fórmula [29-I], que, referida a las temperaturas absolutas y a los calores molares, da

$$\mu \cdot c_{pm} = \frac{\int \mu \cdot c_p \cdot dT}{T_2 - T_1} = \frac{\int_{293,16}^{473,16} (6,713 + 0,4697 \times 10^{-3} T + 1,147 \times 10^{-6} T^2 - 0,4696 \times 10^{-9} T^3) dT}{473,16 - 293,16} \quad (1)$$

Resolviendo la integral del numerador de la anterior,

$$\int \mu \cdot c_p \cdot dT = 6,713 (473,16 - 293,16) + 0,4697 \times 10^{-3} \frac{473,16^2 - 293,16^2}{2} + 1,147 \times 10^{-6} \frac{473,16^3 - 293,16^3}{3} - 0,4696 \times 10^{-9} \frac{473,16^4 - 293,16^4}{4}$$

Efectuando las operaciones indicadas resulta

$$\int \mu \cdot c_p \cdot dT = 1\,208,34 + 32,3946 + 30,8682 - 5,0172 = 1\,266,5856 \text{ kcal/mol.}$$

Reemplazando en la (1),

$$\mu \cdot c_{pm} = \frac{1\,266,5856}{180} = 7,037 \text{ kcal/mol} \cdot ^\circ\text{K},$$

suponiendo un comportamiento perfecto del gas, y aplicando la [57-IV],

$$\mu \cdot c_v = \mu \cdot c_{pm} - 1,987 = 7,037 - 1,987 = 5,050 \text{ kcal/mol} \cdot ^\circ\text{K},$$

y el calor específico a volumen constante valdrá

$$c_v = \frac{\mu \cdot c_v}{\mu} = \frac{5,050 \text{ kcal/mol} \cdot ^\circ\text{K}}{28,97 \text{ kg/mol}} = 0,1743 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}.$$

La cantidad de calor que debe suministrarse será

$$Q = m \cdot c_v (T_2 - T_1) = 2 \times 0,1743 (473,16 - 293,16) = 62,75 \text{ kcal.}$$

Nº 67. En un recipiente con un émbolo superior que ejerce una presión constante se encuentra un gas a la temperatura de 20° C y se lo calienta hasta los 150° C. El volumen inicial del gas es 300 dm<sup>3</sup>; calcular el volumen final.

R. 433 dm<sup>3</sup>.

Nº 68. El gas que se halla en el recipiente en las condiciones del problema anterior es oxígeno y está sometido a una presión de 2 kg'/cm<sup>2</sup>. Calcular: a) su masa, b) la densidad del estado inicial, c) la densidad del estado final, d) la densidad en condiciones normales. Verificar este último valor con el establecido en la tabla 9.

R. a)  $m = 0,773 \text{ kg}$ , b)  $2,577 \text{ kg/m}^3$ , c)  $1,785 \text{ kg/m}^3$ , d)  $1,429 \text{ kg/m}^3$ .

Nº 69. Calcular la cantidad de calor que debe suministrarse para el calentamiento efectuado en el problema anterior: a) en forma aproximada con ayuda de la tabla 9, b) empleando la tabla 10, c) considerando la primera de las dos fórmulas que para el oxígeno aparece en la tabla 11.

R. a) 22,04 kcal, b) 22,31 kcal, c) 22,51 kcal.

Nº 70. Un gas perfecto, a volumen constante, al duplicar la presión triplica su temperatura centígrada. Calcular la temperatura inicial y la final tomando  $T = t + 273$ .

R. Temperatura inicial, 273° C, y final, 819° C.

Nº 71. Una masa de un gas ocupa un volumen de 12 m<sup>3</sup> a la presión de 0,964 kg'/cm<sup>2</sup> y a la temperatura de 25° C. ¿Cuál será la presión si el gas se calienta a 150° C y aumenta su volumen a 15 m<sup>3</sup>?

Para relacionar dos estados cualesquiera de una misma masa gaseosa aplicaremos la fórmula [27-IV]; de ella podemos despejar la presión final, y reemplazando valores,

$$p_2 = \frac{p_1 \cdot V_1}{V_2} \frac{T_2}{T_1} = \frac{0,964 \times 12}{15} \frac{423,16}{298,16} = 1,0945 \text{ kg'/cm}^2.$$

Nº 72. Si el gas correspondiente al problema anterior es metano, a) calcular su masa. Si, en cambio, se determina la masa del mismo, y ésta resulta de 8,816 kg, b) calcular la constante  $R$  del gas.

R. a) 7,351 kg, b) 44,01 kgm/kg · °K.

Nº 73. En el título 31 se establecieron, en la figura 43, seis recorridos distintos por los cuales se podía deducir la ecuación de estado del gas perfecto. Deducir dicha ecuación para los caminos: a) A1B, b) A2B, c) A4B, d) A5B, e) A6B.

Nº 74. Calcular la constante  $R$  del anhídrido carbónico y del oxígeno partiendo de la densidad de estos gases en condiciones normales, que aparece en la tabla 9. Aplicamos la [24-IV]; para el anhídrido carbónico,

$$R = p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha = \frac{p_0 \cdot \alpha}{\rho_0} = \frac{10 \ 332,3 \text{ kg'/m}^2 \times 1/273,16^\circ \text{K}}{1,9769 \text{ kg/m}^3} = 19,13 \frac{\text{kgm}}{\text{kg} \cdot ^\circ \text{K}},$$

pues el volumen específico  $v_0 = 1/\rho_0$  es el valor inverso de la densidad. Repitiendo el cálculo para el oxígeno, resulta

$$R = \frac{p_0 \cdot \alpha}{\rho_0} = \frac{10 \ 332,3 \times 1/273,16}{1,4290} = 26,47 \text{ kgm/kg} \cdot ^\circ \text{K}.$$

Nº 75. Suponiendo un comportamiento perfecto del aire, y partiendo de su densidad en condiciones normales  $\rho_0 = 1,293 \text{ kg/m}^3$ , calcular la densidad y el volumen específico de este gas si se halla sometido a la presión de 9 kg'/cm<sup>2</sup> y posee una temperatura de 100° C.

Aplicando la [29-IV] despejamos  $\rho$ , y reemplazando valores,

$$\rho = \rho_0 \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T} = 1,293 \frac{90 \ 000}{10 \ 332,3} \frac{273,16}{373,16} = 8,245 \text{ kg/m}^3$$

y el volumen específico valdrá

$$v = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{8,245} = 0,121 \text{ m}^3/\text{kg}.$$

Nº 76. 10 kg de oxígeno son calentados desde 0 a 100° C a la presión constante de 1 atm y a volumen constante, respectivamente. Indicar para cada transformación, con ayuda de la tabla 10, la cantidad de calor que es necesario suministrar.

R.  $Q_p = 220,3 \text{ kcal}$ ,  $Q_v = 158,2 \text{ kcal}$ .

Nº 77. Expresar para un gas perfecto los valores de sus calores específicos a presión y a volumen constantes en función de sus constantes  $R$  y  $k$ .

Partimos de la fórmula de Mayer:

$$c_p - c_v = A \cdot R; \quad (1)$$

además, sabemos que el coeficiente  $k$  vale

$$k = \frac{c_p}{c_v}. \quad (2)$$

Las fórmulas (1) y (2) constituyen dos ecuaciones con dos incógnitas,  $c_p$  y  $c_v$ , que nos resuelven el problema. Reemplazando en la (1) el valor de  $c_p$  despejado de la (2), y haciendo operaciones,

$$k \cdot c_v - c_v = c_v (k - 1) = A \cdot R;$$

por lo tanto,

$$c_v = \frac{A \cdot R}{k - 1}, \quad [90-IV]$$

y como por la (2) resulta  $c_p = k \cdot c_v$ , reemplazando el valor de  $c_v$  dado por la anterior se obtiene

$$c_p = \frac{k}{k - 1} A \cdot R. \quad [91-IV]$$

Las fórmulas [90-IV] y [91-IV] nos resuelven el problema y son empleadas a menudo para el estudio de las transformaciones del gas perfecto.

Nº 78. Suponiendo un comportamiento perfecto del nitrógeno: a) calcular sus calores específicos a presión y a volumen constantes sabiendo que  $R = 30,24 \text{ kgm/kg} \cdot ^\circ\text{K}$  y que  $k = 1,4$ ; b) repetir el cálculo para el metano tomando los valores de  $R$  y  $k$  de la tabla 9.

R. a)  $c_v = 0,1772$  y  $c_p = 0,2481 \text{ kcal}_{\text{NBS}}/\text{kg} \cdot ^\circ\text{K}$ ;

b)  $c_v = 0,412$  y  $c_p = 0,536 \text{ kcal}_{\text{NBS}}/\text{kg} \cdot ^\circ\text{K}$ .

→ Nº 79. Calcular el equivalente mecánico del calor sabiendo que para el nitrógeno el calor molar verdadero a  $0^\circ\text{C}$  vale  $6,96 \text{ kcal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$  y que para este gas, a esta temperatura,  $k = 1,4$ .

R.  $E = \frac{k}{k - 1} \frac{R_M}{\mu \cdot c_p} = 426,4 \text{ kgm/kcal}$ .

Nº 80. Se calientan 5 kg de aire desde los 20 hasta los  $80^\circ\text{C}$ . Suponiendo un comportamiento perfecto del gas, calcular: a) la variación de energía interna, b) la variación de entalpía. Tomar en forma aproximada los calores específicos del aire suministrados en la tabla 9.

Para un gas perfecto la variación de energía interna está expresada por la fórmula [35-IV], y reemplazando valores,

$$U_2 - U_1 = c_{vm} (T_2 - T_1) = 0,1715 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{K} \times 60^\circ\text{K} = 10,29 \text{ kcal/kg},$$

y para los 5 kg,

$$U_2 - U_1 = 10,29 \text{ kcal/kg} \times 5 \text{ kg} = 51,45 \text{ kcal}.$$

La variación de entalpía la calculamos con la [43-IV], y reemplazando valores,

$$i_2 - i_1 = c_{pm} (T_2 - T_1) = 0,24 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{K} \times 60^\circ\text{K} = 14,40 \text{ kcal/kg}.$$

y para los 5 kg,

$$i_2 - i_1 = 14,40 \text{ kcal/kg} \times 5 \text{ kg} = 72 \text{ kcal.}$$

Nº 81. Calcular la cantidad de calor requerida para el calentamiento del problema anterior si la transformación se hace: a) a presión constante, b) a volumen constante.

Si la transformación se realiza a presión constante, resulta aplicable la [41-IV], y entonces

$$Q_p = i_2 - i_1 = \Delta i = 72 \text{ kcal.}$$

Si, en cambio, se realizara a volumen constante, la [31-IV] nos da

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U = 51,45 \text{ kcal.}$$

Nº 82. Se enfrían 2 kg de nitrógeno desde los 60 hasta los 10° C; calcular: a) la variación de entalpía, b) la cantidad de calor que se ha extraído si el enfriamiento se ha realizado a volumen constante. Tomar los calores específicos indicados en la tabla 9.

R. a)  $i_2 - i_1 = \Delta i = -24,84 \text{ kcal}$ , b)  $Q_v = -17,76 \text{ kcal}$ , indicando el signo menos que la entalpía ha disminuido y que se ha extraído calor.

Nº 83. Se calientan 10 kg de anhídrido carbónico sometido a la presión constante de un émbolo móvil en un cilindro. La temperatura del mismo aumenta desde los 20 hasta los 150° C. Calcular el trabajo de dilatación realizado en este calentamiento. Emplear la tabla 9 y tomar  $1 \text{ kcal} = 427 \text{ kgm}$ .

$$R. 24\,813 \text{ kgm. } \Delta L + \Delta u = Q \Rightarrow \Delta L + c_p \Delta T = c_v \Delta T \Rightarrow L = R \cdot m \cdot \Delta T.$$

Nº 84. Suponiendo un comportamiento ideal del helio: a) calcular la variación de su entalpía si su energía interna disminuye de 20 kcal, b) efectuar el mismo cálculo para una masa de metano.

$$R. a) \Delta i = -33,18 \text{ kcal}, b) \Delta i = -26 \text{ kcal.}$$

Nº 85. Se efectúa un calentamiento de oxígeno en un recipiente rígido e indeformable. La entalpía del gas aumenta de 80 kcal. Suponiendo que el gas es perfecto, ¿qué cantidad de calor se le ha entregado?

$$R. 57,39 \text{ kcal.}$$

Nº 86. Cierta gas modifica su estado aumentando su entalpía en 96 kcal/kg y su energía interna en 68,57 kcal/kg. Se constata en el mismo una variación de temperatura de 400° C. Calcular: a)  $k$ , b)  $c_p$ , c)  $c_v$ , d)  $R$ . Tomar  $1 \text{ kcal} = 426,66 \text{ kgm}$ .

$$R. a) 1,4, b) 0,24 \text{ kcal/kg} \cdot \text{°K}, c) 0,1714 \text{ kcal/kg} \cdot \text{°K}, d) 29,26 \text{ kgm/kg} \cdot \text{°K}.$$

Nº 87. Un gas está sometido a la presión de  $1 \text{ kg}'/\text{cm}^2$ , temperatura de 20° C y ocupa un volumen de  $100 \text{ dm}^3$ . Calcular: a) su número de moles, b) su número de moléculas.

Aplicamos la ecuación [53-IV], de la cual despejamos

$$n = \frac{p \cdot V}{R_M \cdot T} = \frac{10\,000 \text{ kg}'/\text{m}^2 \times 0,100 \text{ m}^3}{847,83 \text{ kgm/mol} \cdot \text{°K} \times 293,16 \text{ K}} = 0,00402 \text{ mol,}$$

o sea,

$$n = 4,02 \text{ mol-gramo.}$$

El número de moléculas se obtendrá multiplicando el valor anterior por el número de Avogadro, es decir,

$$N = 4,02 \text{ mol-gramo} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol-gramo} = 24,2 \times 10^{23} \text{ moléculas.}$$

Nº 88. Si el gas del problema anterior es anhídrido carbónico, *a)* calcular su masa. Repetir el cálculo si el gas fuera *b)* hidrógeno.

Como la masa de un gas es igual al número de moles por su masa molecular, escribiremos, para el anhídrido carbónico,

$$m = n \cdot \mu = 0,00402 \text{ mol} \times 44,011 \text{ kg/mol} = 0,177 \text{ kg},$$

y para el hidrógeno,

$$m = n \cdot \mu = 0,00402 \text{ mol} \times 2,016 \text{ kg/mol} = 0,0081 \text{ kg}.$$

Nº 89. Calcular el número de moles de una masa de aire cuya presión es  $10 \text{ kg/cm}^2$  y ocupa un volumen de  $0,500 \text{ m}^3$  a la temperatura de  $80^\circ \text{C}$ .

R.  $0,167 \text{ mol}$ .

Nº 90. Sobre la base de los resultados de los problemas 61 y 89, verificar los mismos, confirmando por cálculo la masa molecular del aire.

R.  $\mu = 28,97 \text{ kg/mol}$ .

Nº 91. Calcular: *a)* el número de moles, *b)* el número de moléculas contenidas en un frasco de  $1 \text{ dm}^3$  lleno de un gas a la temperatura de  $20^\circ \text{C}$ , en el cual se ha hecho un vacío hasta la presión de  $0,001 \text{ mm}$  de mercurio.

R. *a)*  $0,547 \times 10^{-10} \text{ mol}$ , *b)*  $3,29 \times 10^{16} \text{ moléculas}$ .

Nº 92. En un recipiente de  $0,800 \text{ m}^3$  de capacidad existen  $0,5 \text{ kg}$  de oxígeno,  $0,1 \text{ kg}$  de hidrógeno y  $0,3 \text{ kg}$  de nitrógeno. Determinar: *a)* la composición gravimétrica, *b)* la composición volumétrica, *c)* la masa molecular de la mezcla y la constante  $R$ , *d)* la presión total de la mezcla, *e)* las presiones parciales de cada componente, *f)* los volúmenes parciales, *g)* la densidad de la mezcla y los calores específicos a presión y a volumen constantes. La temperatura de estos gases es de  $50^\circ \text{C}$ .

*a)* La proporción en masa de los componentes es

$$g_1 = \frac{0,5}{0,9} = 0,5556, \quad g_2 = \frac{0,1}{0,9} = 0,1111, \quad g_3 = \frac{0,3}{0,9} = 0,3333;$$

habiendo aplicado la [61-IV] y siendo

$$m = m_1 + m_2 + m_3 = 0,5 + 0,1 + 0,3 = 0,9 \text{ kg},$$

se verifica la [62-IV], por cuanto

$$g_1 + g_2 + g_3 = 0,5556 + 0,1111 + 0,3333 = 1.$$

*b)* Calcularemos el número de moles de cada componente dividiendo su masa por la masa molecular; se obtiene así, para el oxígeno,

$$n_1 = \frac{m_1}{\mu_1} = \frac{0,5 \text{ kg}}{32 \text{ kg/mol}} = 0,0156 \text{ mol},$$

y repitiendo el cálculo para el hidrógeno y para el nitrógeno, respectivamente, se halla

$$n_2 = \frac{0,1}{2,016} = 0,0496 \text{ mol} \quad \text{y} \quad n_3 = \frac{0,3}{28,016} = 0,0107 \text{ mol}$$

El número total de moles de la mezcla será

$$n = n_1 + n_2 + n_3 = 0,0156 + 0,0496 + 0,0107 = 0,0759 \text{ mol.}$$

Las fracciones molares valdrán, de acuerdo con la [64-IV],

$$x_1 = \frac{0,0156}{0,0759} = 0,2055, \quad x_2 = \frac{0,0496}{0,0759} = 0,6535 \quad \text{y} \quad x_3 = \frac{0,0107}{0,0759} = 0,141,$$

verificándose la [65-IV], por cuanto

$$x_1 + x_2 + x_3 = 0,2055 + 0,6535 + 0,141 = 1.$$

Por lo tanto, la composición volumétrica de esta mezcla será: 20,55 % de  $O_2$ , 65,35 % de  $H_2$  y 14,10 % de  $N_2$ .

c) La masa molecular de la mezcla la calculamos aplicando la [78-IV], y reemplazando valores,

$$\mu = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \mu_i = (0,2055 \times 32) + (0,6535 \times 2,016) + (0,141 \times 28,016) = 11,844 \text{ kg/mol.}$$

La constante  $R$  de esta mezcla valdrá

$$R = \frac{R_M}{\mu} = \frac{847,83 \text{ kgm/mol} \cdot ^\circ\text{K}}{11,844 \text{ kg/mol}} = 71,58 \text{ kgm/kg} \cdot ^\circ\text{K.}$$

A un resultado similar llegaríamos aplicando la fórmula [81-IV]:

$$R = \sum_{i=1}^n g_i \cdot R_i = (0,5556 \times 26,47) + (0,1111 \times 420,8) + (0,3333 \times 30,26),$$

o sea,

$$R = 71,54 \text{ kgm/kg} \cdot ^\circ\text{K.}$$

d) La presión total la obtenemos aplicando la [53-IV] a la mezcla de gases y despejando  $p$ :

$$p = \frac{n \cdot R_M \cdot T}{V} = \frac{0,0759 \text{ mol} \times 847,83 \text{ kgm/mol} \cdot ^\circ\text{K} \times 323,16^\circ \text{K}}{0,800 \text{ m}^3} = 25\,994 \frac{\text{kg}'}{\text{m}^2}.$$

e) Las presiones parciales podemos calcularlas aplicando la segunda ley de Dalton para cada componente mediante el sistema de ecuaciones [59-IV], o bien por las [69-IV]. Como verificación, la suma de estas presiones parciales nos debe dar la presión total calculada anteriormente. Mucho más simple resulta considerar la [72-IV], y reemplazando valores,

$$p_1 = x_1 \cdot p = 0,2055 \times 25\,994 = 5\,342 \text{ kg}'/\text{m}^2 = 0,5342 \text{ kg}'/\text{cm}^2,$$

$$p_2 = x_2 \cdot p = 0,6535 \times 25\,994 = 16\,987 \text{ kg}'/\text{m}^2 = 1,6987 \text{ kg}'/\text{cm}^2,$$

$$p_3 = x_3 \cdot p = 0,141 \times 25\,994 = 3\,665 \text{ kg}'/\text{m}^2 = 0,3665 \text{ kg}'/\text{cm}^2,$$

verificándose que

$$p = \sum_{i=1}^n p_i = p_1 + p_2 + p_3 = 25\,994 \text{ kg}'/\text{m}^2.$$

f) Los volúmenes parciales pueden calcularse aplicando las fórmulas [73-IV] para cada componente, que corresponden a la segunda ley de Amagat. Como verificación, la suma de ellos debe darnos el volumen total.

Más sencillo resulta considerar la [76-IV] para cada componente, obteniendo

$$V_1 = x_1 \cdot V = 0,2055 \times 0,800 = 0,1644 \text{ m}^3,$$

$$V_2 = x_2 \cdot V = 0,6535 \times 0,800 = 0,5228 \text{ m}^3,$$

$$V_3 = x_3 \cdot V = 0,141 \times 0,800 = 0,1128 \text{ m}^3,$$

siendo

$$V = \sum_{i=1}^n V_i = V_1 + V_2 + V_3 = 0,8000 \text{ m}^3.$$

g) La densidad de la mezcla valdrá

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{0,9 \text{ kg}}{0,8 \text{ m}^3} = 1,125 \text{ kg/m}^3.$$

Para calcular los calores específicos de la mezcla supondremos que los calores específicos de los componentes son los expresados en la tabla 9; una mayor aproximación, con ayuda de las tablas 10 u 11, se hará cuando sea necesario, pero para esta temperatura de la mezcla este cálculo es satisfactorio. Aplicando la fórmula [84-IV],

$$c_p = \sum_{i=1}^n g_i \cdot c_{pi} = (0,5556 \times 0,2193) + (0,1111 \times 3,421) + (0,3333 \times 0,2484),$$

o sea,

$$c_p = 0,5847 \text{ kcal/kg} \cdot \text{°K}.$$

Aplicando la [85-IV] obtenemos el calor específico a volumen constante de la mezcla:

$$c_v = \sum_{i=1}^n g_i \cdot c_{vi} = (0,5556 \times 0,1573) + (0,1111 \times 2,4354) + (0,3333 \times 0,1776),$$

o sea,

$$c_v = 0,4172 \text{ kcal/kg} \cdot \text{°K}.$$

Nº 93. Calcular para la mezcla de gases del problema anterior la energía interna y la entalpía de la misma. Suponer que los calores específicos calculados se mantienen constantes.

Como hemos considerado a la mezcla de gases perfectos como un nuevo gas perfecto, en lugar de aplicar las fórmulas [87-IV] y [89-IV] resulta más sencillo tomar las [35-IV] y [44-IV]. Fijaremos un origen para la energía interna suponiendo que  $U_0 = 0$  para  $t = 0^\circ \text{C}$ , lo cual justifica la constancia de los calores específicos establecida. Integrando la [35-IV] entre 0 y  $t$  se obtiene

$$U = c_v \cdot t = 0,4172 \text{ kcal/kg} \cdot \text{°C} \times 50^\circ \text{C} = 20,86 \text{ kcal/kg},$$

y para los 0,9 kg que constituyen la mezcla,

$$U = 0,9 \text{ kg} \times 20,86 \text{ kcal/kg} = 18,774 \text{ kcal}.$$

Para calcular la entalpía tendremos que considerar que a  $0^\circ \text{C}$  valdrá

$$i_0 = U_0 + A \cdot R \cdot T_0 = 0 + 273,16 A \cdot R,$$

de acuerdo con la [45-IV] y con el objeto de establecer un valor congruente entre estas dos magnitudes. Reemplazando valores,

$$i_0 = 273,16^\circ \text{K} \times 0,00234 \text{ kcal/kgm} \times 71,56 \text{ kgm/kg} \cdot \text{°K} = 45,74 \text{ kcal/kg}.$$

Por lo tanto, integrando la [44-IV] entre 0 y  $t$  °C se obtiene

$$i = i_0 + c_p \cdot t = 45,74 + (0,5847 \times 50) = 74,975 \text{ kcal/kg,}$$

y para los 0,9 kg,

$$i = 0,9 \text{ kg} \times 74,975 \text{ kcal/kg} = 67,477 \text{ kcal.}$$

Nº 94. Determinar el valor de la entalpía a 0° C: a) para el oxígeno, b) para el hidrógeno, c) para el nitrógeno; la energía interna de cada gas supuesto perfecto se anula para  $t = 0^\circ \text{C}$ .

R. a) 16,92 kcal/kg, b) 268,98 kcal/kg, c) 19,33 kcal/kg.

Nº 95. Calcular para el problema 93 la energía interna de cada componente en kcal/kg y verificar la fórmula [87-IV].

R.  $U_1 = 4,370$ ,  $U_2 = 13,529$  y  $U_3 = 2,960$  kcal/kg.

Nº 96. Calcular para el problema 93 la entalpía de cada componente en kcal/kg y verificar que se cumple la fórmula [89-IV].

R.  $i_1 = 15,49$ ,  $i_2 = 48,89$ ,  $i_3 = 10,58$  kcal/kg.

Nº 97. Una mezcla de gases tiene la siguiente composición gravimétrica: 28 % de  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 42 % de  $\text{CH}_4$  y 30 % de  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Calcular: a) las fracciones molares, b) la composición volumétrica, c) las masas de cada componente por kg de mezcla, d) el número de moles de cada componente por kg de mezcla, e) el número total de moles, f) la masa molecular y la constante  $R$  de la mezcla.

a) Para calcular las fracciones molares aplicaremos la [83-IV], para lo cual resulta práctico el empleo del cuadro siguiente:

| Gas                    | $g_i$ | $\mu_i$ | $g_i/\mu_i$                       | $x_i = \frac{g_i/\mu_i}{\sum g_i/\mu_i}$ |
|------------------------|-------|---------|-----------------------------------|--|
| $\text{C}_2\text{H}_6$ | 0,28  | 30,07   | 0,00931                           | 0,198                                    |
| $\text{CH}_4$          | 0,42  | 16,04   | 0,02618                           | 0,557                                    |
| $\text{C}_2\text{H}_2$ | 0,30  | 26,04   | 0,01152                           | 0,245                                    |
|                        |       |         | $\Sigma = 0,04701 \text{ mol/kg}$ | $\Sigma = 1,000$                         |

b) La composición volumétrica será, por lo tanto, 19,8 % de  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 55,7 % de  $\text{CH}_4$  y 24,5 % de  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

c) Las masas de cada componente por kg de mezcla serán 0,28 kg de  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 0,42 kg de  $\text{CH}_4$  y 0,30 kg de  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

d) El número de moles de cada componente por kg de mezcla se obtendrá dividiendo la masa de cada uno por la masa molecular, pero como se refieren a 1 kg de mezcla,  $m_i = g_i$ , y entonces puede obtenerse, del cuadro anterior,

$$n_1 = \frac{m_1}{\mu_1} = \frac{g_1}{\mu_1} = \frac{0,28}{30,07} = 0,00931 \text{ mol}_{\text{C}_2\text{H}_6}/\text{kg} \cdot \text{mezcla}$$

y, además,

$$n_2 = \frac{0,42}{16,04} = 0,02618 \text{ mol}_{\text{CH}_4}/\text{kg}, \quad n_3 = \frac{0,30}{26,04} = 0,01152 \text{ mol}_{\text{C}_2\text{H}_2}/\text{kg.}$$

e) El número total de moles se obtiene también del cuadro, pues resulta

$$n = \Sigma g_i/\mu_i = 0,04701 \text{ mol/kg} \cdot \text{mezcla.}$$

f) La masa molecular valdrá entonces

$$\mu = \frac{1}{0,04701} = 21,27 \text{ kg/mol}$$

y la constante  $R$  de esta mezcla será

$$R = \frac{R_M}{\mu} = \frac{847,83 \text{ kgm/mol} \cdot ^\circ\text{K}}{21,27 \text{ kg/mol}} = 39,86 \text{ kgm/kg} \cdot ^\circ\text{K}.$$

Nº 98. Calcular para la mezcla de gases del problema anterior: a) la presión total si el volumen ocupado es de  $0,500 \text{ m}^3/\text{kg}$  y la temperatura vale  $20^\circ \text{C}$ , b) las presiones parciales, c) el calor específico a presión constante, d) el calor específico a volumen constante. Tomar para los componentes los datos de la tabla 9.

R. a)  $23\,370 \text{ kg}'/\text{m}^2$ ; b)  $\text{C}_2\text{H}_6$ :  $4\,627 \text{ kg}'/\text{m}^2$ ,  $\text{CH}_4$ :  $13\,017 \text{ kg}'/\text{m}^2$ , y  $\text{C}_2\text{H}_2$ :  $5\,726 \text{ kg}'/\text{m}^2$ ; c)  $0,465 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$ ; d)  $0,372 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$ .

Nº 99. Analizando un gas se obtiene un volumen de 16 % de  $\text{CO}_2$ , 4 % de  $\text{O}_2$  y 80 % de  $\text{N}_2$ . Establecer: a) las fracciones molares, b) la composición gravimétrica, c) los kg de cada componente por mol de mezcla, d) la masa molecular de la mezcla y la constante  $R$ .

a) Las fracciones molares son  $x_1 = 0,16$  para el  $\text{CO}_2$ ,  $x_2 = 0,04$  para el  $\text{O}_2$  y  $x_3 = 0,80$  para el  $\text{N}_2$ .

b) Lo mismo que en el problema anterior, al aplicar la fórmula [82-IV] conviene preparar un cuadro como el que sigue:

| Gas           | $x_i$ | $\mu_i$ | $x_i \cdot \mu_i$                                    | $g_i = \frac{x_i \cdot \mu_i}{\sum x_i \cdot \mu_i}$ |
|---------------|-------|---------|--|--|
| $\text{CO}_2$ | 0,16  | 44,011  | 7,042  | 0,229  |
| $\text{O}_2$  | 0,04  | 32      | 1,28   | 0,042  |
| $\text{N}_2$  | 0,80  | 28,016  | 22,413   | 0,729  |
|               |       |         | $\mu = \sum x_i \cdot \mu_i = 30,735 \text{ kg/mol}$ | 1,000  |

La composición gravimétrica expresada en el cuadro anterior puede indicarse en un análisis final de la siguiente manera:

I) Carbón en el anhídrido carbónico,

$$\frac{12,01}{44,011} 7,042 = 1,922 \text{ kg/mol},$$

o sea,

$$\frac{1,922}{30,735} = 0,063 = 6,3 \%$$

II) Oxígeno en el anhídrido carbónico,

$$\frac{32}{44,011} 7,042 = 5,120,$$

y en el gas,

$$\text{total oxígeno: } \frac{1,280}{6,400 \text{ kg/mol}},$$

o sea,

$$\frac{6,400}{30,735} = 0,208 = 20,8 \%$$

III) Nitrógeno en el gas,

$$\frac{22,413}{30,735} = 0,729 = 72,9 \%,$$

verificándose que

$$6,3 \% + 20,8 \% + 72,9 \% = 100 \%$$

c) Del cuadro obtenemos la masa de cada componente por mol de mezcla, o sea 7,042 kg de CO<sub>2</sub>, 1,28 kg de O<sub>2</sub> y 22,413 kg de N<sub>2</sub> por mol de mezcla.

d) En el cuadro observamos que la masa molecular de esta mezcla valdrá

$$\mu = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \mu_i = 30,735 \text{ kg/mol},$$

y la constante  $R$  resulta

$$R = \frac{R_M}{\mu} = \frac{847,83 \text{ kgm/mol} \cdot \text{°K}}{30,735 \text{ kg/mol}} = 27,59 \text{ kgm/kg} \cdot \text{°K}.$$

Nº 100. La mezcla de gases del problema anterior ocupa 0,6 m<sup>3</sup> a la temperatura de 60° C y está sometida a una presión de 1 kg'/cm<sup>2</sup>; calcular: a) el volumen parcial de cada componente, b) la masa total de la mezcla, c) la de cada componente, d) el número de moles total de la mezcla, e) el de cada componente.

R. a) CO<sub>2</sub>: 0,096 m<sup>3</sup>, O<sub>2</sub>: 0,024 m<sup>3</sup>, y N<sub>2</sub>: 0,48 m<sup>3</sup>; b) 0,653 kg; c) CO<sub>2</sub>: 0,150 kg, O<sub>2</sub>: 0,027 kg, y N<sub>2</sub>: 0,476 kg; d) 0,0212 mol; e) CO<sub>2</sub>: 0,0034 mol, O<sub>2</sub>: 0,0008 mol, y N<sub>2</sub>: 0,0170 mol.

Nº 101. Un mol de CO<sub>2</sub> a 2 kg'/cm<sup>2</sup> y 30° C se halla en un depósito que es conectado mediante una válvula a un segundo depósito en el cual hay dos moles de H<sub>2</sub> a la presión de 1 kg'/cm<sup>2</sup> y temperatura 50° C. La válvula se abre y el proceso de mezcla se realiza sin cambios de calor con el medio exterior. Determinar la temperatura y la presión de la mezcla.

No habiendo pérdidas hacia el exterior, el calor entregado por el hidrógeno al enfriarse hasta la temperatura  $t$  de equilibrio térmico es igual al recibido por el anhídrido carbónico al calentarse hasta dicha temperatura. Por lo tanto, un balance térmico nos da

$$n_1 \cdot \mu_1 \cdot c_{v1} (t - 30) = n_2 \cdot \mu_2 \cdot c_{v2} (50 - t),$$

designando con el subíndice 1 al CO<sub>2</sub> y con el 2 al H<sub>2</sub>. Reemplazando valores en la anterior y tomando los calores específicos de la tabla 9, resulta

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol} \times 44,01 \text{ kg/mol} \times 0,157 \text{ kcal/kg} \cdot \text{°C} (t - 30) \text{°C} = \\ = 2 \times 2,016 \times 2,435 (50 - t), \end{aligned}$$

o sea,

$$6,9096 (t - 30) = 9,8179 (50 - t),$$

ecuación de primer grado con una incógnita, que, resuelta, da  $t = 41,74^\circ \text{C}$ .

Calcularemos ahora el volumen de cada recipiente. Aplicando la ecuación de estado al mol de  $\text{CO}_2$ , se obtiene

$$V_1 = \frac{n_1 \cdot R_M \cdot T_1}{p_1} = \frac{1 \text{ mol} \times 842 \text{ kgm/mol} \cdot ^\circ\text{K} \times 303,16^\circ\text{K}}{20\,000 \text{ kg}'/\text{m}^2} = 12,76 \text{ m}^3.$$

y para el  $\text{N}_2$ ,

$$V_2 = \frac{n_2 \cdot R_M \cdot T_2}{p_2} = \frac{2 \times 847,2 \times 323,16}{10\,000} = 54,76 \text{ m}^3.$$

Por lo tanto, el volumen total ocupado por la masa gaseosa vale

$$V = V_1 + V_2 = 12,76 + 54,76 = 67,52 \text{ m}^3.$$

Calculamos ahora la presión total de la mezcla gaseosa, que valdrá

$$p = \frac{n \cdot R_M \cdot T}{V} = \frac{3 \text{ mol} \times 847,83 \text{ kgm/mol} \cdot ^\circ\text{K} (273,16 + 41,74) ^\circ\text{K}}{67,52 \text{ m}^3} = 11\,862 \text{ kg}'/\text{m}^2,$$

habiendo tomado con mayor aproximación  $R_M = \mu \cdot R$  de la tabla 9 para el  $\text{CO}_2$  y para el  $\text{N}_2$ .

Nº 102. 6,4 kg de  $\text{O}_2$  que ocupan un volumen de  $2 \text{ m}^3$  a la temperatura de  $60^\circ\text{C}$  se mezclan, en las condiciones del problema anterior, con 28,016 kg de nitrógeno que ocupan un volumen de  $6 \text{ m}^3$  a la temperatura de  $20^\circ\text{C}$ . Determinar: a) la temperatura de la mezcla, b) el número de moles, c) la presión total, d) el volumen que ocupa.

R. a)  $26,73^\circ\text{C}$ , b) 1,2 moles, c)  $38\,138 \text{ kg}'/\text{m}^2$ , d)  $8 \text{ m}^3$ .

Nº 103. En una mezcla de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$ , que está a una determinada presión total, se desea que las presiones parciales sean el 20, el 30 y el 50 %, respectivamente. Calcular: a) la composición volumétrica, b) la composición gravimétrica, c) la masa molecular, d) la constante  $R$  de la mezcla.

R. a)  $\text{CO}_2$ : 20 %,  $\text{O}_2$ : 30 %, y  $\text{N}_2$ : 50 %; b)  $g_1 = 0,272$ ,  $g_2 = 0,296$  y  $g_3 = 0,432$ ; c)  $32,41 \text{ kg/mol}$ ; d)  $26,16 \text{ kgm/kg} \cdot ^\circ\text{K}$ .

Nº 104. ¿Cuántos kg de  $\text{H}_2$  deben mezclarse con 10 kg de  $\text{CO}_2$  para producir una mezcla en que ambos componentes tengan el mismo volumen parcial? Calcular la masa molecular y la constante  $R$  de esta mezcla.

R.  $m = 0,46 \text{ kg}$  de  $\text{H}_2$ ,  $\mu = 23,013 \text{ kg/mol}$  y  $R = 36,84 \text{ kgm/kg} \cdot ^\circ\text{K}$ .

Nº 105. 5 kg de metano se mezclan con 6 kg de otro gas. El conjunto ocupa un volumen de  $2 \text{ m}^3$  a la presión de  $5 \text{ kg}'/\text{cm}^2$  y a la temperatura de  $40^\circ\text{C}$ . Determinar la constante  $R$  de la mezcla, su masa molecular y la constante  $R$  del componente desconocido.

R.  $R = 29,03 \text{ kgm/kg} \cdot ^\circ\text{K}$  para la mezcla,  $\mu = 29,21 \text{ kg/mol}$ ; y para el componente desconocido  $R = 9,24 \text{ kgm/kg} \cdot ^\circ\text{K}$ .

Nº 106. En un recipiente que contiene un kilogramo de aire se introduce anhídrido carbónico a la misma temperatura del aire, y se observa que la presión en el interior del recipiente se triplica. Calcular la masa de  $\text{CO}_2$  introducida.

R.  $m = 3,0398 \text{ kg}$ .

## CAPÍTULO V

### GASES REALES

38. GENERALIDADES. Al tratar el estudio de los gases perfectos se estableció el límite de aplicación que a ellos se refería: cuando el gas se acerca a las *condiciones críticas por disminución de su temperatura o está sometido a presiones elevadas, es necesario considerarlo como gas real*. La teoría cinética de los gases perfectos, cuyos resultados han concordado con las leyes analíticas establecidas para estos flúidos, se desarrolla sin tener en cuenta las siguientes consideraciones: *a)* el espacio en que se mueven las moléculas queda limitado por el volumen que ellas ocupan; *b)* entre las moléculas existe una atracción que aumenta, hasta un cierto límite, al disminuir las distancias intermoleculares.

Para los gases sometidos a condiciones de presión baja o temperaturas altas, el volumen de ellos aumenta y, comparado con el volumen molecular, se hace grande; por ello, también la atracción molecular disminuirá, pues las moléculas se espacian, aumentando sus distancias; luego, su comportamiento se aproxima a los gases perfectos. En cambio, cuando estas condiciones varían, es decir, la presión aumenta y disminuye la temperatura, el volumen específico del gas se hace menor e influyen las dos consideraciones mencionadas en el párrafo anterior: menor espacio libre para el movimiento molecular y mayor atracción intermolecular, que resulta, además, más preponderante por el hecho de que la temperatura ha disminuido y, como consecuencia, disminuye también la energía interna, o sea, cinéticamente, la agitación térmica molecular. Entonces, el comportamiento del gas difiere del perfecto y debe considerarse como un gas real.

Para los gases ideales la ecuación de estado nos expresa que siempre se verifica la condición

$$\frac{p \cdot v_i}{R \cdot T} = 1, \quad [1-V]$$

siendo  $v_i$  el volumen específico del gas ideal. Para los gases reales la [1-V] no se cumple, pues tendrá, en general, un valor distinto de la unidad. por lo que, llamando  $v_r$  al volumen específico del gas real, puede escribirse

$$\frac{p \cdot v_r}{R \cdot T} = Z. \quad [2-V]$$

El coeficiente  $Z$  se llama *coeficiente de compresibilidad del gas*, y su valor depende de la naturaleza del mismo y del estado en que se halle. Quiere decir que si elegimos como variables independientes la presión y la temperatura, *para cada gas real*,

$$Z = f(p, T). \quad [3-V]$$

Dividiendo la [2-V] por la [1-V] miembro a miembro, obtenemos, al simplificar,

$$\frac{v_r}{v_i} = Z,$$

o bien

$$v_r = Z \cdot v_i. \quad [4-V]$$

Por lo tanto, si  $Z < 1$ , la anterior nos expresa que  $v_r < v_i$ , es decir que el gas real para una misma condición de presión y de temperatura ocupa menos volumen que el ideal; por lo tanto, el gas real es más compresible que el perfecto. Si, en cambio,  $Z > 1$ , la [4-V] nos da  $v_r > v_i$ , y el gas real tiene menos compresibilidad que el perfecto, por cuanto para un valor determinado de presión y de temperatura ocupa un mayor volumen; y si  $Z = 1$ , ello significa que para las condiciones de presión y de temperatura que estamos considerando el comportamiento del gas real coincide con el del ideal.

La ecuación [3-V] se representa gráficamente de acuerdo con resultados experimentales; así, por ejemplo, la figura 45 nos da distintas curvas de compresibilidad del gas nitrógeno en función de la presión y para valores acotados de distintas temperaturas. Si el gas fuera ideal, la fórmula [1-V] está representada por la recta  $AB$ , la cual correspondería a cualquier temperatura; para un gas real observamos isotérmicas de distinta característica, ya sea con o sin punto mínimo.

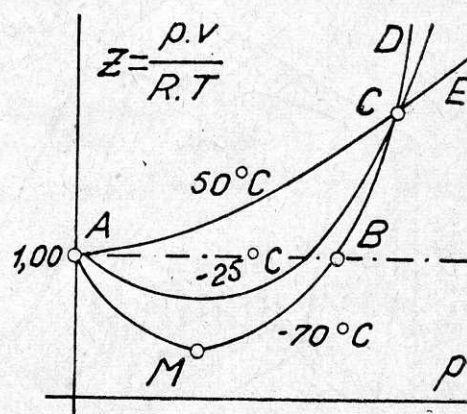


FIG. 45

La curva  $AMBCD$  presenta el tramo  $AMB$  en que  $Z < 1$ , es decir que el gas es más compresible que el ideal, y siguiendo dicha curva en el tramo  $BCD$ ,  $Z > 1$ , y aparece la zona de menor compresibilidad. Las isotérmicas del tipo anterior persisten para el  $N_2$  hasta la temperatura de  $50^\circ C$ , en la cual ya no existe mínimo, siempre  $Z > 1$ , es decir que el gas real es menos compresible que el perfecto.

En los gases fácilmente licuables, como el  $CO_2$ , el mínimo persiste hasta la temperatura de  $400^\circ C$ , y para los difíciles de licuar, tales como el hidrógeno y el helio, no se observa el mínimo a temperaturas corrientes, es decir que las isotérmicas tienen la forma de la curva  $ACE$  de la figura 45.

39. REPRESENTACIÓN ESPACIAL DE LA ECUACIÓN DE ESTADO PARA GASES PERFECTOS Y PARA SUSTANCIAS REALES. La ecuación de estado es una relación de tres variables; por ejemplo: la presión, el volumen específico y la temperatura. Si tomamos una terna de tres ejes coordenados

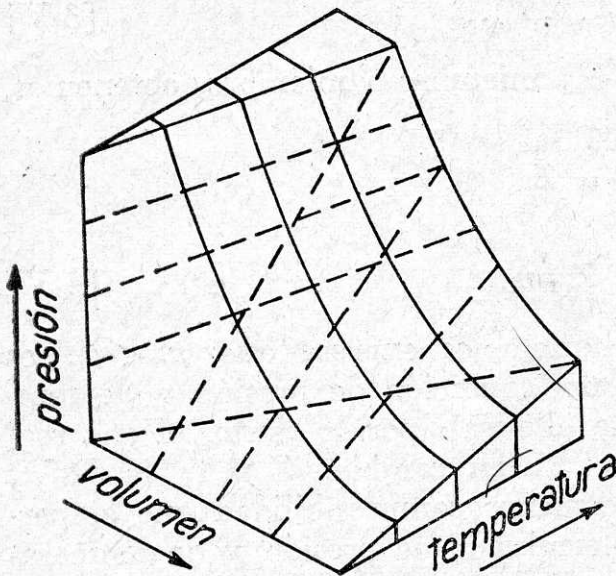


FIG. 46

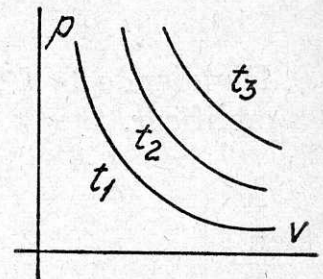


FIG. 47

acuerdo con la ley de Boyle-Mariotte (fig. 47). Proyectando, en cambio, sobre un plano paralelo al  $v-T$ , aparecen las rectas representativas de la primera ley de Charles - Gay Lussac (fig. 41), acotadas para las distintas presiones; y si, en cambio, se proyecta sobre un plano paralelo al  $p-T$ , se obtiene el gráfico de la figura 42, de acuerdo con la segunda ley de Charles - Gay Lussac.

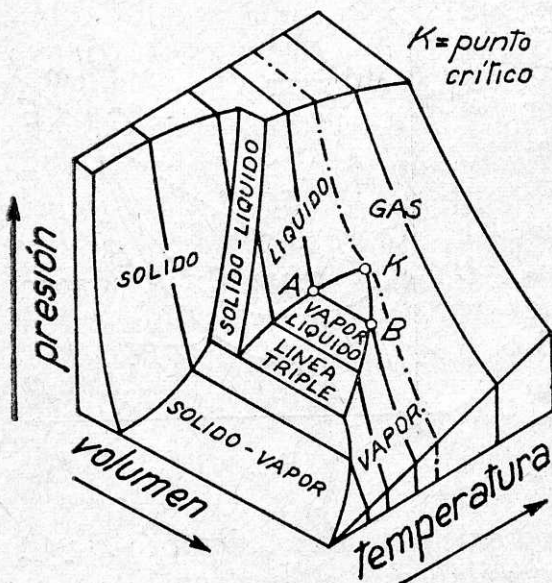


FIG. 48

ortogonales  $p-v-T$ , la ecuación de estado del gas ideal se halla representada por la superficie de la figura 46. Esta superficie, proyectada sobre cualquier plano paralelo al  $p-v$ , nos da, para las distintas temperaturas, hipérbolas equiláteras, de acuerdo con la ley de Boyle-Mariotte (fig. 47). Proyectando, en cambio, sobre un plano paralelo al  $v-T$ , aparecen las rectas representativas de la primera ley de Charles - Gay Lussac (fig. 41), acotadas para las distintas presiones; y si, en cambio, se proyecta sobre un plano paralelo al  $p-T$ , se obtiene el gráfico de la figura 42, de acuerdo con la segunda ley de Charles - Gay Lussac.

Consideremos ahora la representación espacial en un diagrama  $p-v-T$  de la ecuación de estado correspondiente a una sustancia real. Los estados de equilibrio se hallan sobre una superficie tal como la indicada en la figura 48, la cual corresponde a una sustancia que se contrae al solidificarse y para la que se han dibujado las zonas correspondientes a los distintos estados: sólido, líquido, gaseoso, y a las fases sólido-líquido, sólido-vapor y vapor-líquido.

En la figura 48 observamos especialmente el punto *crítico*  $K$ , en el cual el paso del estado líquido al de vapor es instantáneo, lo cual no sucedería si la vaporización se efectuara a menor temperatura (por

ejemplo, recta  $AB$  a presión constante). Las líneas dibujadas en la superficie son las isotérmicas, y de ellas destacaremos la crítica, que separa la zona del vapor de la del gas. Como explicaremos más adelante, al tratar el tema vaporización, la diferencia entre un vapor y un gas reside en que el primero puede licuarse sin modificar su temperatura; en cambio, para hacer lo mismo con el segundo, debe primero realizarse un enfriamiento, disminuyendo la temperatura hasta un valor inferior a la crítica.

El punto crítico se define por sus coordenadas críticas, presión, volumen y temperatura crítica, cuyos valores varían según la naturaleza de la sustancia. Así, por ejemplo, para el agua las coordenadas críticas son

$$p_c = 225,65 \text{ kg'/cm}^2, \quad v_c = 0,00326 \text{ m}^3/\text{kg} \quad \text{y} \quad t_c = 374,15^\circ \text{ C},$$

mientras que para otras sustancias los valores de las mismas son los que se indican en la tabla 12.

40. ECUACIÓN DE VAN DER WAALS. Esta ecuación, debida a J. D. van der Waals, data del año 1873 y fue una de las primeras establecidas para los gases reales, basándose en consideraciones teóricas. Es de la forma

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = R \cdot T. \quad [5-V]$$

En la anterior se observa que el volumen del gas se reduce de la cantidad  $b$ , llamada covolumen, la cual tiene en cuenta el menor radio de acción molecular; la presión se aumenta de la cantidad  $a/v^2$ , considerándose con ello el aumento de presión que produce la atracción molecular. La fórmula [5-V] suele también escribirse, despejando la presión, así:

$$p = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad [6-V]$$

observando en la anterior que si  $v$  tiene un gran valor, se cumple la ecuación de estado del gas perfecto. Las constantes  $a$  y  $b$  se deducen imponiendo la condición de que esta ecuación de estado cumpla con las coordenadas críticas, o sea,

$$p_c = \frac{R \cdot T_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2}. \quad [7-V]$$

Una segunda condición se obtiene considerando que en el diagrama  $p-v$  la isotérmica crítica es horizontal al pasar por el punto crítico; por lo tanto, su pendiente, dada por la derivada de la presión con respecto al volumen cuando  $T$  permanece constante, debe valer cero, o sea,

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = - \frac{R \cdot T_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0. \quad [8-V]$$

Además, esta isotérmica presenta en dicho punto una inflexión; la segunda derivada vale cero, o sea,

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T = \frac{2R \cdot T_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0; \quad [9-V]$$

resolviendo el sistema de las tres ecuaciones [7-V], [8-V] y [9-V], con tres incógnitas, se obtiene fácilmente

$$v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27R \cdot b}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}. \quad [10-V]$$

El sistema de las ecuaciones [10-V] nos da los valores de las constantes  $a$ ,  $b$  y  $R$  en función de las coordenadas críticas, pero si se considera que el valor de  $R$  puede obtenerse de la ley de Avogadro aplicada a los gases perfectos,  $R = R_M/\mu$ , y entonces existe ya una incógnita preestablecida. Esta consideración permite eliminar de la [10-V] los valores de  $a$  y de  $b$  en función de  $R$ ,  $T_c$  y  $p_c$ , por cuanto el volumen crítico no está generalmente bien determinado. De las fórmulas [10-V] despejamos entonces

$$a = \frac{27 R^2 \cdot T_c^2}{64 p_c} \quad \text{y} \quad b = \frac{1}{8} \frac{R \cdot T_c}{p_c}.$$

En la tabla 12, con ayuda de las fórmulas anteriores, hemos calculado los valores de las constantes  $a$  y  $b$  para distintos gases, con lo cual simplificamos la aplicación de esta ecuación de estado.

Una primera objeción que puede formularse a esta fórmula de van der Waals es que se han obtenido valores de  $a$  y de  $b$  constantes; en realidad, ellos varían con la temperatura. Si, además, con las [10-V] calculamos el coeficiente de compresibilidad para el estado crítico, multiplicando miembro a miembro la primera y la tercera, y dividiendo por la cantidad  $R \cdot T_c$  despejada de la segunda, se obtiene

$$Z_c = \frac{p_c \cdot v_c}{R \cdot T_c} = \frac{3a \cdot b}{27b^2} \frac{27b}{8a} = \frac{3}{8} = 0,375. \quad [11-V]$$

Por lo tanto, según van der Waals,  $Z_c = 0,375$  para cualquier gas, y en la tabla 12 observamos que ello no se cumple. Por estas causas esta ecuación de estado es aproximada, pero se emplea pues no es muy complicada y resulta más exacta que la del gas perfecto.

41. ECUACIONES DE CLAUSIUS, WOHL, BERTHELOT Y DIETERICI. Clausius, Wohl y Berthelot propusieron algunas modificaciones a la expresión de van der Waals que condujeron a otras ecuaciones de estado; las dos primeras introducen una constante adicional y la tercera cambia el término que expresa la influencia de la atracción molecular. Mencionaremos también la fórmula de Dieterici, que es del tipo exponencial. Todas estas expresiones son algo más exactas que la de van der Waals, pero no puede asegurarse que sus resultados sean muy satisfactorios.

La fórmula de Clausius es

$$p = \frac{R \cdot T}{v - a} - \frac{c}{T(v + b)^2}, \quad [12-V]$$

observando, como en la anterior, que para grandes valores de  $v$  se obtiene la ecuación del gas perfecto. Analizando el estado crítico con el mismo criterio del título anterior, se llega a las relaciones

$$T_c^2 = \frac{8c}{27(a+b)R}, \quad p_c^2 = \frac{c \cdot R}{216(a+b)^3} \quad \text{y} \quad v_c = 3a + 2b, \quad [13-V]$$

que nos permiten calcular  $a$ ,  $b$  y  $c$  en función de las coordenadas críticas.

Wohl perfeccionó la fórmula de van der Waals considerando que cuando la distancia entre moléculas tiende a cero, la fuerza de acción entre ambas se hace repulsiva. Llegó así a la expresión

$$p = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{v(v - b)} + \frac{c}{v^2}, \quad [14-V]$$

cuyas constantes se calculan en función del estado crítico y son

$$a = 6 p_c \cdot v_c^2, \quad b = \frac{1}{4} v_c, \quad c = 4 p_c \cdot v_c^3 \quad [15-V]$$

y

$$R = \frac{15}{4} \frac{p_c \cdot v_c}{T_c} \quad [16-V]$$

Como puede verse, se admite para cualquier gas en el estado crítico un coeficiente de compresibilidad constante que vale, según la [16-V],

$$Z_c = \frac{p_c \cdot v_c}{R \cdot T_c} = \frac{4}{15} = 0,267.$$

Berthelot propone sustituir el término  $a/v^2$  de la ecuación de van der Waals por  $a/T \cdot v^2$ ; se llega entonces a la fórmula

$$\left( p + \frac{a}{T \cdot v^2} \right) (v - b) = R \cdot T \quad [17-V]$$

Las constantes críticas, de acuerdo con valores experimentales, resultan

$$a = \frac{16}{3} p_c \cdot v_c^2 \cdot T_c \quad [18-V] \quad b = \frac{1}{4} v_c \quad [19-V]$$

y

$$R = \frac{32}{9} \frac{p_c \cdot v_c}{T_c} \quad [20-V]$$

Desarrollando la [17-V], despreciando los términos de segundo orden y reemplazando las constantes anteriores se llega, haciendo operaciones, a

$$p \cdot v = R \cdot T \left[ 1 + \frac{9}{128} \frac{p \cdot T_c}{p_c \cdot T} \left( 1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) \right],$$

que constituye otra forma de la ecuación de Berthelot.

La fórmula de Dieterici es del tipo exponencial

$$p = \frac{R \cdot T}{v - b} e^{-a/R \cdot T \cdot v}, \quad [21-V]$$

siendo  $e$  la base de los logaritmos neperianos y  $a$  y  $b$  dos constantes que, analizadas para el estado crítico, valen

$$a = e^2 \cdot p_c \cdot v_c^2, \quad b = v_c/2 \quad \text{y} \quad R = e^2 \cdot p_c \cdot v_c/2 T_c.$$

42. ECUACIÓN DE BEATTIE-BRIDGEMAN. Una de las ecuaciones de estado más útiles y que proporciona resultados concordantes con la realidad es la establecida por J. A. Beattie y O. C. Bridgeman en el año 1927. Es de la forma

$$p = \frac{R \cdot T \left( 1 - \frac{c}{v \cdot T^3} \right)}{v^2} \left[ v + B_0 \left( 1 - \frac{b}{v} \right) \right] - \frac{A_0}{v^2} \left( 1 - \frac{a}{v} \right), \quad [22-V]$$

fórmula en la cual aparecen cinco constantes,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $A_0$  y  $B_0$ , las cuales han sido determinadas para los gases más usuales, como puede verse

en la tabla 13. Resulta sumamente práctico el empleo de un método gráfico para resolver esta fórmula, tal como lo ha ideado el ingeniero J. M. Bados<sup>1</sup>.

43. ECUACIÓN DE ESTADO GENERAL. Aunque las fórmulas anteriores son las más empleadas, resulta muy conveniente, y más satisfactorio desde el punto de vista teórico, establecer una ecuación de estado única, que puede expresarse en función de las potencias crecientes de la presión, o bien en función de las potencias decrecientes del volumen. Estas ecuaciones generales son

$$p \cdot v = R \cdot T \left( 1 + \frac{B_v}{v} + \frac{C_v}{v^2} + \frac{D_v}{v^3} + \frac{E_v}{v^4} + \dots \right) \quad [23-V]$$

y

$$p \cdot v = R \cdot T (1 + B_p \cdot p + C_p \cdot p^2 + D_p \cdot p^3 + E_p \cdot p^4 + \dots). \quad [24-V]$$

Los coeficientes  $B_v, C_v, D_v, E_v, \dots$ , y  $B_p, C_p, D_p, E_p, \dots$ , son llamados coeficientes del virial, nombre con que también se conocen estas fórmulas. Ellos se obtienen mediante la teoría cinética de los gases y la mecánica estadística, dependen de la temperatura y de la constante  $R$  del gas, y sus valores, establecidos por expresiones matemáticas, se encuentran extensamente tabulados en los manuales y en la bibliografía especializada de esta materia<sup>2</sup>.

44. COORDENADAS REDUCIDAS. LEY DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES. ECUACIÓN DE ESTADO REDUCIDA. Definiremos como *presión, volumen y temperatura reducidos* a las relaciones entre la presión, el volumen y la temperatura de un estado cualquiera y la magnitud similar correspondiente al estado crítico, es decir que

$$p_R = \frac{p}{p_c}, \quad v_R = \frac{v}{v_c} \quad \text{y} \quad T_R = \frac{T}{T_c}; \quad [25-V]$$

por lo tanto,  $p_R$  es la presión reducida,  $v_R$  el volumen reducido y  $T_R$  la temperatura reducida. De la [25-V] se obtiene

$$p = p_R \cdot p_c, \quad v = v_R \cdot v_c \quad \text{y} \quad T = T_R \cdot T_c. \quad [26-V]$$

*Dos o más gases se hallarán en estados correspondientes cuando sus coordenadas reducidas tienen el mismo valor.* Este concepto fue propuesto por van der Waals y se conoce con el nombre de ley de los estados correspondientes, la cual es aproximada. En efecto, si admitimos que

<sup>1</sup> Bados, J. M.: *Resolución de la ecuación de estado de Beattie-Bridgeman*. Revista "Ciencia y Técnica", n° 525. Buenos Aires, marzo de 1946.

<sup>2</sup> Ver, por ejemplo, *American Institute of Physics Handbook*. Nueva York, 1957. Ed. McGraw-Hill.

dos masas gaseosas tienen la misma presión reducida  $p_R$  y la misma temperatura reducida  $T_R$ , no podemos asegurar que ambas definan el mismo volumen  $v_R$ ; por ello esta ley se cumple en forma aproximada.

Si admitimos la ley de los estados correspondientes, podemos expresar la ecuación de estado de cualquier gas real en función de sus coordenadas reducidas; esta ecuación se llama *ecuación de estado reducida*. Así, por ejemplo, si deseamos establecer la ecuación reducida de van der Waals, de las ecuaciones [10-V] y [11-V] obtenemos el valor de las constantes

$$b = \frac{v_c}{3}, \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_c \cdot v_c}{T_c}$$

y

$$a = 27 p_c \cdot b^2 = \frac{27}{9} p_c \cdot v_c^2 = 3 p_c \cdot v_c^2.$$

Reemplazando estos valores en la [5-V], se obtiene

$$\left( p + \frac{3 p_c \cdot v_c^2}{v^2} \right) \left( v - \frac{v_c}{3} \right) = \frac{8}{3} p_c \cdot v_c \frac{T}{T_c};$$

pasemos el producto  $p_c \cdot v_c/3$  del segundo miembro al primero, dividiendo por  $p_c$  el primer paréntesis y por  $v_c/3$  el segundo; queda, entonces,

$$\left[ \frac{p}{p_c} + 3 \left( \frac{v_c}{v} \right)^2 \right] \left( 3 \frac{v}{v_c} - 1 \right) = 8 \frac{T}{T_c},$$

y considerando la [26-V] se obtiene finalmente

$$\left( p_R + \frac{3}{v_R^2} \right) (3 v_R - 1) = 8 T_R, \quad [27-V]$$

que es la *expresión de la ecuación de estado reducida de van der Waals*. Con el mismo criterio puede establecerse una ecuación de estado reducida partiendo de cualquier otra fórmula y siguiendo el mismo procedimiento; así, por ejemplo, se obtiene la *ecuación de Wohl reducida*

$$p_R = \frac{15 T_R}{4 v_R - 1} - \frac{24}{v_R (4 v_R - 1)} + \frac{4}{v_R^3}, \quad [28-V]$$

y la *ecuación de estado reducida de Dieterici* resulta

$$p_R = \frac{T_R}{2 v_R - 1} e^{2-2/T_R \cdot v_R}. \quad [29-V]$$

45. LEY MODIFICADA DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES. La ley de los estados correspondientes da resultados que difieren de la realidad, por lo que su aplicación en la práctica debe tomarse con reservas. Una mayor concordancia con los resultados experimentales se obtiene aplicando la *ley modificada de los estados correspondientes*.

Se define con el nombre de *volumen crítico ideal* al que se obtiene aplicando la ecuación de estado del gas perfecto al estado crítico, o sea,

$$v_{ci} = \frac{R \cdot T_c}{p_c}. \quad [30-V]$$

fórmula en la cual tomaremos  $R = R_M/\mu$ . Estableceremos ahora el *volumen reducido ideal*, variable propuesta por Kamerlingh Onnes y llamada así por G. J. Su; esta magnitud es igual a la relación entre el volumen específico del gas y el crítico ideal, o sea,

$$v_{Ri} = \frac{v}{v_{ci}} = v \frac{p_c}{R \cdot T_c}, \quad [31-V]$$

habiendo reemplazado en la anterior el valor dado por la [30-V]. Si multiplicamos el tercer miembro de la anterior por  $v_c/v_c$  y tenemos en cuenta la [25-V],

$$v_{Ri} = \frac{v}{v_c} \frac{p_c \cdot v_c}{R \cdot T_c} = v_R \cdot Z_c. \quad [32-V]$$

*La ley modificada de los estados correspondientes establece que para cualquier gas*

$$v_{Ri} = f(p_R, T_R), \quad [33-V]$$

y el valor de la función lo estableceremos de acuerdo con el tipo de ecuación que consideremos. Por ejemplo, si tomamos la de van der Waals, partiremos de la [27-V], en la cual tendremos que expresar  $v_{Ri}$  en lugar de  $v_R$ ; para ello, de la [32-IV] despejamos

$$v_R = \frac{v_{Ri}}{Z_c};$$

según van der Waals, tal como se vio en la [11-V],  $Z_c = 3/8$ ; reemplazando en la anterior,

$$v_R = \frac{8}{3} v_{Ri}. \quad [34-V]$$

Por lo que, reemplazando la anterior en la [27-V] y haciendo operaciones, se obtiene

$$\left( p_R + \frac{0,422}{v_{Ri}^2} \right) (8 v_{Ri} - 1) = 8 T_R, \quad [35-V]$$

*fórmula de van der Waals aplicada a la ley modificada de los estados correspondientes.* Análogamente podríamos obtener otras expresiones partiendo de las ecuaciones de estado de Wohl, Dieterici, etc.

Las fórmulas [27-V] y [35-V] deben modificarse para el hidrógeno y para el helio con el objeto de ajustar sus resultados a los valores reales. Para ello, de acuerdo con lo propuesto por R. H. Newton, debe emplearse en ellas, en lugar de las constantes críticas  $T_c$  y  $p_c$ , las temperaturas y presiones pseudocríticas  $T_c'$  y  $p_c'$  definidas por

$$T_c' = T_c + 8^\circ \text{K} \quad \text{y} \quad p_c' = p_c + 8 \text{ atm}$$

cuando  $T_R \geq 2,5$ .

46. COEFICIENTE DE COMPRESIBILIDAD. Una forma sumamente práctica y rápida para resolver la ecuación de estado del gas real consiste en aplicar el coeficiente de compresibilidad definido en el título 38. De acuerdo con la [2-V], puede calcularse la ecuación de estado para un kg de un gas real por la fórmula

$$p \cdot v = Z \cdot R \cdot T, \quad [36-V]$$

valiendo  $R = R_M/\mu$ . Para  $m$  kg o para  $n$  moles obtenemos, de acuerdo con lo estudiado en el capítulo anterior,

$$p \cdot V = Z \cdot m \cdot R \cdot T \quad [37-V]$$

y

$$p \cdot V = Z \cdot n \cdot R_M \cdot T. \quad [38-V]$$

La exactitud de las fórmulas [36-V] a [38-V] consiste en el correcto valor del coeficiente de compresibilidad  $Z$ , pero ello no constituye un problema por cuanto ha sido establecido. En las tablas 14 a 18 hemos indicado los valores de  $Z$  para distintos gases en función de la presión y de la temperatura. Se observa que  $Z$  no vale la unidad en el estado normal, razón por la cual, tal como se ha indicado en las fórmulas [36-V] a [38-V], debe tomarse  $R = R_M/\mu$  en lugar de la constante  $R$  dada por la tabla 9.

De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos con distintos gases a diferentes presiones y temperaturas reducidas, estos valores han correspondido perfectamente a curvas que responden a la función

$$Z = f(p_R, T_R); \quad [39-V]$$

por lo tanto, puede establecerse que el factor de compresibilidad es función de la presión y de la temperatura reducida.

47. GRÁFICOS DE COMPRESIBILIDAD. Solucionan en una forma rápida los problemas de estado de los gases reales, pues de los mismos puede determinarse el coeficiente  $Z$  y relacionarlo con la presión reducida, la temperatura reducida y el volumen reducido ideal definido en la ley modificada de los estados correspondientes.

Despejando  $Z$  de la [36-V] y aplicando las fórmulas [26-V] se obtiene

$$Z = \frac{p \cdot v}{R \cdot T} = \frac{p_R \cdot p_c \cdot v_R \cdot v_c}{R \cdot T_R \cdot T_c} = \frac{p_R \cdot v_R}{T_R} \frac{p_c \cdot v_c}{R \cdot T_c};$$

en la anterior,  $p_c \cdot v_c/R \cdot T_c$  representa el coeficiente de compresibilidad  $Z_c$  correspondiente al estado crítico; por lo tanto, resulta

$$Z = Z_c \frac{p_R \cdot v_R}{T_R}. \quad [40-V]$$

Como  $Z_c$  no es constante, sino que varía para cada sustancia, como se observa en la tabla 12, debe buscarse una agrupación de magnitudes que pueda aplicarse al estado reducido de cualquier gas. Ello se logra

despejando el producto  $v_R \cdot Z_c$  de la anterior, que es igual al volumen reducido ideal, de acuerdo con la [32-V]. Por lo tanto, debe escribirse

$$v_{RI} = v_R \cdot Z_c = Z \frac{T_R}{p_R}.$$

En la anterior se observa que cumpliéndose la [39-V] resulta  $v_{RI}$  función de  $p_R$  y de  $T_R$ , confirmando la fórmula [33-V] y permitiendo construir gráficos de compresibilidad. Las variables que en ellos aparecen están, por lo tanto, expresadas por las fórmulas

$$T_R = \frac{T}{T_c}, \quad p_R = \frac{p}{p_c}$$

y

$$v_{RI} = \frac{v \cdot p_c}{R \cdot T_c} = Z \frac{T_R}{p_R}. \quad [41-V]$$

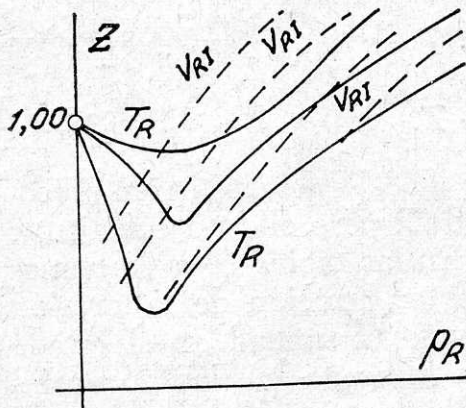


FIG. 49

En los más recientes gráficos de compresibilidad, confeccionados por Nelson y Obert<sup>1</sup>, nosotros observamos que ellos tienen la forma de la figura 49; como

ordenadas se representan los valores de  $Z$ , y como abscisas, las presiones reducidas  $p_R$ ; dos curvas acotadas de temperaturas reducidas  $T_R$  y de volúmenes reducidos ideales  $v_{RI}$  permiten resolver con rapidez las aplicaciones prácticas que se presentan.

48. MEZCLAS DE GASES REALES. Las leyes de Dalton y de Amagat, aplicables a una mezcla de gases reales, suministran, en general, resultados no concordes con la realidad; por ello es preferible no aplicarlas y seguir el procedimiento indicado por W. B. Kay, que da valores que concuerdan con los datos experimentales. Kay define *la temperatura y presión pseudocríticas de la mezcla* por las ecuaciones

$$T_{cM} = x_1 \cdot T_{c1} + x_2 \cdot T_{c2} + \dots + x_n \cdot T_{cn} \quad [42-V]$$

y

$$p_{cM} = x_1 \cdot p_{c1} + x_2 \cdot p_{c2} + \dots + x_n \cdot p_{cn}, \quad [43-V]$$

siendo  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , las fracciones molares de los componentes;  $T_{c1}, T_{c2}, \dots, T_{cn}$ , sus temperaturas críticas;  $p_{c1}, p_{c2}, \dots, p_{cn}$ , sus presiones críticas.

Con estos valores puede calcularse la presión y temperatura reducidas de la mezcla:

$$p_{RM} = \frac{p}{p_{cM}} \quad \text{y} \quad T_{RM} = \frac{T}{T_{cM}}. \quad [44-V]$$

<sup>1</sup> Nelson y Obert: *Generalized compressibility charts*. Chem. Eng., vol. 61.

El volumen reducido ideal de la mezcla se obtiene de la ecuación [31-V] aplicada a un mol:

$$v_{RM} = v_M \frac{p_{cM}}{R_M \cdot T_{cM}}, \quad [45-V]$$

en la cual  $v_M$  es el volumen que ocupa un mol de la mezcla y  $R_M$  es la constante molar.

Mediante las [44-V] y [45-V] es posible emplear el gráfico de compresibilidad y resolver los problemas de mezcla de gases reales.

49. COEFICIENTES FUNDAMENTALES QUE SE OBTIENEN DE LA ECUACIÓN DE ESTADO. Si partimos de la ecuación de estado de cualquier sustancia, su expresión general, escrita en forma implícita, es

$$f(p, v, T) = 0. \quad [46-V]$$

La anterior puede también escribirse en forma explícita, despejando ya sea la presión, el volumen o la temperatura. Se obtienen entonces en cada caso las siguientes funciones:

$$p = f_1(v, T), \quad [47-V]$$

$$v = f_2(T, p) \quad [48-V]$$

$$T = f_3(p, v). \quad [49-V]$$

Cualquier variación de presión que obre sobre la sustancia, por diferenciación de la [47-V] estará expresada por

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT. \quad [50-V]$$

Análogamente, diferenciando la [48-V] y la [49-V] se obtienen las variaciones de volumen y de temperatura:

$$dv = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp, \quad [51-V]$$

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp + \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv. \quad [52-V]$$

En las tres fórmulas anteriores aparecen entre los tres parámetros, presión, volumen y temperatura, de la ecuación de estado, seis derivadas parciales que no pueden elegirse arbitrariamente, pues existen entre ellas cuatro relaciones de dependencia; las tres primeras son inmediatas, por cuanto debe verificarse que

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = 1, \quad \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = 1 \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = 1.$$

Diferenciando la [46-V],

$$\frac{\partial f}{\partial p} dp + \frac{\partial f}{\partial v} dv + \frac{\partial f}{\partial T} dT = 0. \quad [53-V]$$

Si en la anterior suponemos  $T$  constante, resulta  $dT = 0$ , y podemos despejar la  $dp/dv$  para el valor de  $T$  constante, o sea,

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = - \frac{\partial f / \partial v}{\partial f / \partial p}. \quad [54-V]$$

El volumen reducido ideal de la mezcla se obtiene de la ecuación [31-V] aplicada a un mol:

$$v_{RM} = v_M \frac{p_{cM}}{R_M \cdot T_{cM}}, \quad [45-V]$$

en la cual  $v_M$  es el volumen que ocupa un mol de la mezcla y  $R_M$  es la constante molar.

Mediante las [44-V] y [45-V] es posible emplear el gráfico de compresibilidad y resolver los problemas de mezcla de gases reales.

49. COEFICIENTES FUNDAMENTALES QUE SE OBTIENEN DE LA ECUACIÓN DE ESTADO. Si partimos de la ecuación de estado de cualquier sustancia, su expresión general, escrita en forma implícita, es

$$f(p, v, T) = 0. \quad [46-V]$$

La anterior puede también escribirse en forma explícita, despejando ya sea la presión, el volumen o la temperatura. Se obtienen entonces en cada caso las siguientes funciones:

$$p = f_1(v, T), \quad [47-V]$$

$$v = f_2(T, p) \quad [48-V]$$

y 
$$T = f_3(p, v). \quad [49-V]$$

Cualquier variación de presión que obre sobre la sustancia, por diferenciación de la [47-V] estará expresada por

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT. \quad [50-V]$$

Análogamente, diferenciando la [48-V] y la [49-V] se obtienen las variaciones de volumen y de temperatura:

$$dv = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp, \quad [51-V]$$

y 
$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp + \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv. \quad [52-V]$$

En las tres fórmulas anteriores aparecen entre los tres parámetros, presión, volumen y temperatura, de la ecuación de estado, seis derivadas parciales que no pueden elegirse arbitrariamente, pues existen entre ellas cuatro relaciones de dependencia; las tres primeras son inmediatas, por cuanto debe verificarse que

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = 1, \quad \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = 1 \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = 1.$$

Diferenciando la [46-V],

$$\frac{\partial f}{\partial p} dp + \frac{\partial f}{\partial v} dv + \frac{\partial f}{\partial T} dT = 0. \quad [53-V]$$

Si en la anterior suponemos  $T$  constante, resulta  $dT = 0$ , y podemos despejar la  $dp/dv$  para el valor de  $T$  constante, o sea,

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = - \frac{\partial f / \partial v}{\partial f / \partial p}. \quad [54-V]$$

Análogamente, para  $v$  constante,  $dv = 0$ , y de la [53-V] despejamos la  $dT/dp$  para el valor de  $v$  constante, resultando

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = -\frac{\partial f/\partial p}{\partial f/\partial T}, \quad [55-V]$$

Si en la [53-V] consideramos  $p$  constante, es  $dp = 0$ , y despejando de la misma la  $dv/dT$  para el valor de  $p$  constante, puede escribirse

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{\partial f/\partial T}{\partial f/\partial v}, \quad [56-V]$$

Multiplicando miembro a miembro las [54-V], [55-V] y [56-V] se llega, simplificando, a

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -1, \quad [57-V]$$

la cual constituye la mencionada cuarta relación de dependencia entre las derivadas parciales de las fórmulas [50-V] a [52-V].

Para una transformación a presión constante se define como *coeficiente de dilatación* de la sustancia a la variación de volumen experimentada por una elevación de temperatura de un grado centígrado o Kelvin, relacionada con el volumen a cero grados, es decir que

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad [58-V]$$

Para una transformación a volumen constante, se llama *coeficiente de tensión* de la sustancia a la variación de presión producida por un aumento de temperatura de un grado centígrado o Kelvin, comparada con la presión a  $0^\circ\text{C}$ , es decir que

$$\beta = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \quad [59-V]$$

Como se estudió en el título 30, para el caso particular de los gases perfectos, según la ley de Charles - Gay Lussac, estos coeficientes tienen un valor constante e independiente del gas, por cuanto  $\alpha = \beta = 1/273,16$ .

Si consideramos una transformación isotérmica, o sea a temperatura constante, se define como *coeficiente de compresibilidad* a la variación de volumen producida por una variación infinitamente pequeña de presión, y por unidad de volumen a cero grado centígrado, es decir que

$$c = -\frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \quad [60-V]$$

El signo negativo de la anterior corresponde a que a un incremento de presión se produce una contracción de la sustancia. En esta forma,  $c$  es un coeficiente positivo. La inversa del coeficiente de compresibilidad es

$$E = \frac{1}{c} = -v_0 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \quad [61-V]$$

Es decir que  $E$  representa la relación entre un incremento infinitamente pequeño de presión y la contracción producida por una unidad de volumen. Se lo llama *módulo de elasticidad* de la sustancia.

Si reemplazamos en la [57-V] los valores de las derivadas parciales despejados de las [58-V], [59-V] y [61-V], se obtiene

$$-\frac{E}{v_0} \frac{1}{p_0 \cdot \beta} \alpha \cdot v_0 = -1,$$

por lo que, simplificando, haciendo operaciones y considerando la [61-V],

$$\alpha = \frac{p_0 \cdot \beta}{E} = p_0 \cdot \beta \cdot c, \quad [62-V]$$

fórmula que nos relaciona estos coeficientes y nos permite calcular uno de ellos en función de los otros dos.

50. GENERALIZACIÓN DE LA NOCIÓN DE CALOR ESPECÍFICO. ECUACIONES DE CLAU-SIUS. Si consideramos el primer principio de la Termodinámica para una transformación abierta, observamos que, en forma general, podemos expresar la cantidad de calor que un sistema cambia con el medio exterior mediante una cierta función:

$$dQ = f(dp, dv, dT), \quad [63-V]$$

es decir que la variación  $dQ$  es función de las variaciones de los parámetros  $p$ ,  $v$  y  $T$ . Estos no son independientes, sino que se relacionan entre sí mediante la ecuación de estado [53-V]; por ello, si entre la [63-V] y la [53-V] se elimina uno de estos parámetros, se obtendrá  $dQ$  en función de los otros dos. Si eliminamos  $dp$ ,

$$dQ = a \cdot dv + c_v \cdot dT, \quad [64-V]$$

siendo  $a$  y  $c_v$  dos coeficientes que definimos. Para  $dT = 0$  es  $dQ = a \cdot dv$  y, por ello,

$$a = \left( \frac{\partial Q}{\partial v} \right)_T;$$

$a$  representa, por lo tanto, la cantidad de calor necesaria para producir la variación unitaria de volumen mientras la temperatura permanece constante. Se llama *calor latente de dilatación*.

Si en la [64-V] hacemos  $dv = 0$ , se obtiene  $dQ = c_v \cdot dT$ , por lo que

$$c_v = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v,$$

o sea, *el calor específico a volumen constante*, pues  $c_v$  representa la cantidad de calor necesaria para producir la variación unitaria de temperatura a volumen constante.

Si entre la [63-V] y la [53-V] eliminamos  $dv$ , se tiene

$$dQ = e \cdot dp + c_p \cdot dT, \quad [65-V]$$

siendo  $e$  y  $c_p$  dos coeficientes. El primero se define haciendo  $dT = 0$ ; luego,  $dQ = e \cdot dp$  y

$$e = \left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right)_T;$$

$e$  representa el *calor latente de compresión*, o sea una cantidad de calor necesaria para producir una variación unitaria de presión a temperatura constante.

Si, en cambio, en la [65-V] hacemos  $dp = 0$ , será  $dQ = c_p \cdot dT$  y

$$c_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p;$$

por lo tanto,  $c_p$  es el calor específico a presión constante, pues representa la cantidad de calor necesaria para producir una variación unitaria de temperatura, manteniendo la presión constante. Las ecuaciones [64-V] y [65-V] son debidas a Clausius.

51. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA PARA LAS TRANSFORMACIONES DE UN GAS REAL. CALORES ESPECÍFICOS. Aplicando el primer principio de la Termodinámica para un sistema cerrado que realiza una transformación abierta reversible,

$$dQ = dU + A \cdot p \cdot dv \quad \text{en kcal/kg.} \quad [66-V]$$

Para un gas real la función de estado  $U$  depende de dos variables; por ejemplo, la temperatura y el volumen. Por lo tanto, si consideramos que  $U = f(v, T)$ , podemos escribir

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT. \quad [67-V]$$

Reemplazando en la [66-V] y sacando  $dv$  factor común se obtiene

$$dQ = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left[ A \cdot p + \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \right] dv. \quad [68-V]$$

Para una transformación a volumen constante tenemos, por calorimetría,  $dQ = c_v \cdot dT$ , e igualando esta fórmula con la anterior, para  $dv = 0$  se halla

$$c_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \quad [69-V]$$

y reemplazando en la [68-V], resulta

$$dQ = c_v \cdot dT + \left[ A \cdot p + \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \right] dv, \quad [70-V]$$

que es la expresión del primer principio para las transformaciones del gas real.

Supongamos un proceso que se realiza manteniendo el parámetro  $x$  constante; por calorimetría,

$$dQ_x = c_x \cdot dT; \quad [71-V]$$

homologando con la [70-V], dividiendo por  $dT$  y simplificando se halla

$$c_x = c_v + \left[ A \cdot p + \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \right] \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_x.$$

Si la transformación se realizara a presión constante,

$$c_p = c_v + \left[ A \cdot p + \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \right] \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

y la diferencia de calores específicos sería

$$c_p - c_v = \left[ A \cdot p + \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \right] \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad [72-V]$$

la cual constituye *la extensión de la fórmula de Mayer del gas perfecto, aplicable ahora a un gas real.*

También podemos expresar el primer principio, considerando la función entalpía, según la [49-IV],

$$dQ = di - A \cdot v \cdot dp; \quad [73-V]$$

tomando a  $i = f(p, t)$  puede escribirse

$$di = \left( \frac{\partial i}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial i}{\partial p} \right)_T dp, \quad [74-V]$$

y reemplazando en la [73-V] y sacando  $dp$  factor común

$$dQ = \left( \frac{\partial i}{\partial T} \right)_p dT + \left[ \left( \frac{\partial i}{\partial p} \right)_T - A \cdot v \right] dp. \quad [75-V]$$

Para una transformación a presión constante tenemos, por calorimetría,  $Q_p = c_p \cdot dT$ , e igualando con la anterior, para  $dp = 0$  se halla

$$c_p = \left( \frac{\partial i}{\partial T} \right)_p; \quad [76-V]$$

por lo tanto, reemplazando en la [75-V], resulta

$$dQ = c_p \cdot dT + \left[ \left( \frac{\partial i}{\partial p} \right)_T - A \cdot v \right] dp, \quad [77-V]$$

la cual constituye *otra expresión del primer principio para un gas real.*

52. ESTRANGULACIÓN DE UN GAS REAL. COEFICIENTE DE JOULE-THOMSON. Luego de las experiencias mencionadas en el título 28, Joule y Thomson realizaron otras, en las cuales producían la estrangulación de gases haciendo pasar los mismos a través de un tapón poroso intercalado en una tubería. Mediante una aislación adecuada se trataba de que no hubiera cambios de calor con el medio exterior.

De acuerdo con lo estudiado en el título 20, *d*), la transformación se efectuaba cumpliendo la igualdad

$$i_1 = i_2, \quad [78-V]$$

es decir que la entalpía inicial del gas antes de la estrangulación, en la sección I (fig. 50), es igual a la entalpía final del gas luego de la estrangulación, siendo este proceso irreversible. De acuerdo con la fórmula [78-V],  $di = 0$ , y teniendo en cuenta la [74-V] puede escribirse

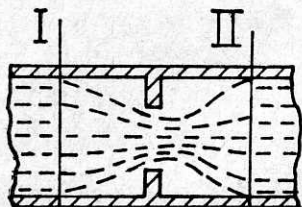


FIG. 50

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p dT = 0;$$

por lo tanto, despejando la  $\partial T/\partial p$ , para esta transformación en que  $i$  no ha variado,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i = -\frac{(\partial i/\partial p)_T}{(\partial i/\partial T)_p}. \quad [79-V]$$

El primer miembro de la [79-V] recibe el nombre de *coeficiente de Joule-Thomson*, que designaremos con la notación  $\mu_{JT}$ , y representa la variación de la temperatura con respecto a la presión en este proceso. En la fórmula anterior el denominador del segundo miembro, de acuerdo con la [76-V], representa el calor específico a presión constante; luego, puede escribirse

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T.$$

Como  $i = U + A \cdot p \cdot v$ , la anterior toma la forma

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{c_p} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + A \left(\frac{\partial(p \cdot v)}{\partial p}\right)_T \right], \quad [80-V]$$

y como  $U$  es función de estado, se cumple que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T,$$

por lo que, reemplazando en la [80-V], resulta

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{c_p} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + A \left(\frac{\partial(p \cdot v)}{\partial p}\right)_T \right]. \quad [81-V]$$

La fórmula anterior es aplicable a cualquier gas real. Como caso particular para un gas perfecto,  $(\partial U/\partial v)_T = 0$ , y como  $p \cdot v = R \cdot T$ , la  $[\partial(p \cdot v)/\partial p]_T$  vale también cero, y entonces  $\mu_{JT} = 0$ . Es decir que si el coeficiente de Joule-Thomson vale cero, la  $(\partial T/\partial p)_i = 0$ , y no hay variación de temperatura en la estrangulación de un gas ideal. A un mismo resultado se llega considerando que la entalpía de un gas perfecto depende sólo de la temperatura (título 30), y al no variar  $i$ , tampoco tiene que variar  $T$ .

53. PUNTO DE INVERSIÓN. En la [81-V] la  $(\partial U/\partial v)_T$  tiene como dimensión energía/volumen, o sea, fuerza/superficie, es decir, presión. Se la llama presión interna, y desde el punto de vista físico puede consi-

derarse que está producida por las fuerzas de atracción y de repulsión molecular. Esta magnitud, similar al término  $a/v^2$  de van der Waals, es generalmente positiva y aumenta con la presión.

Si analizamos ahora el factor  $(\partial v/\partial p)_T$  de la misma fórmula, observamos que éste siempre es negativo, pues en una transformación a temperatura constante, al aumentar la presión ( $dp > 0$ ), disminuye el volumen ( $dv < 0$ ), o bien, si  $dp < 0$ , resulta, en cambio,  $dv > 0$ . Si observamos, además, la representación gráfica de las curvas isotérmicas de los gases reales en el diagrama  $p$ - $v$ , sucede lo mismo que para los perfectos, en los cuales la pendiente  $(\partial v/\partial p)_T$  resulta apreciable para bajas presiones y disminuye al aumentar éstas.

Por lo tanto, puede establecerse que el producto  $(\partial U/\partial v)_T(\partial v/\partial p)_T$  de la fórmula [81-V] es en general negativo y que, por compensación de efectos, su valor numérico no depende de la presión.

Analizando el término  $[\partial(p \cdot v)/\partial p]_T$  que sigue en la [81-V], el signo de éste puede obtenerse de acuerdo con las pendientes de las isotérmicas de los gráficos de compresibilidad (figs. 45 y 49); de ellos se deduce que esta derivada, para todos los gases, con excepción del hidrógeno y del helio, es negativa a bajas presiones y recién se hace positiva a presiones elevadas.

Entonces la [81-V], por estar afectada de un signo menos, será positiva a presiones bajas, es decir que

$$\mu_{JT} > 0, \quad \text{o sea,} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i > 0,$$

es decir que *la temperatura del gas real disminuye al disminuir la presión en una estrangulación a presiones bajas.*

Si aumentamos la presión, el término  $[\partial(p \cdot v)/\partial p]_T$  se hace positivo y llega un momento en que se puede anular el valor de la [81-V]. Para cada gas, a una presión determinada, la temperatura para la cual  $\mu_{JT} = 0$  se llama *temperatura de inversión*. Si la presión es suficientemente elevada y excedemos esta temperatura de inversión,

$$\mu_{JT} < 0, \quad \text{o sea,} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i < 0,$$

es decir que *la temperatura del gas aumenta al estrangularse.*

El análisis anterior se ha hecho exceptuando al hidrógeno y al helio, pues para estos gases, como se estudió al analizar las curvas de compresibilidad, para todas las presiones y temperaturas corrientes,  $[\partial(p \cdot v)/\partial p]_T > 0$  y, por lo tanto, casi siempre  $\mu_{JT} < 0$ . Es decir que para estos dos gases, al ser  $(\partial T/\partial p)_i < 0$ , resulta, al efectuarse la estrangulación y disminuir la presión, que se produce un aumento de temperatura. Sería necesario enfriarlos a temperaturas muy bajas para lograr el efecto de inversión.

Este proceso de estrangulación es empleado en la licuación industrial de gases, en la cual se logra un enfriamiento adicional estrangulando cuando  $\mu_{JT} > 0$ , debiendo buscarse valores elevados de este coeficiente a bajas temperaturas y presiones.

54. PROBLEMAS. N° 107. Calcular la presión existente sobre 1 kg de etano si su temperatura es de 20° C y ocupa un volumen de 0,03 m<sup>3</sup>. Emplear: a) la ecuación de estado del gas perfecto, b) la ecuación de van der Waals, c) la ecuación de Beattie y Bridgeman, d) la ley de los estados correspondientes, e) la ley modificada de los estados correspondientes, f) el gráfico de compresibilidad.

a) De la ecuación de estado del gas perfecto despejamos el valor de  $p$ , y reemplazando valores para el estado dado,

$$p = \frac{R \cdot T}{v} = \frac{27,88 \text{ kgm/kg} \cdot ^\circ\text{K} \times 293,16^\circ \text{K}}{0,03 \text{ m}^3/\text{kg}} = 272\,440 \text{ kg}'/\text{m}^2 = 27,244 \text{ kg}'/\text{cm}^2.$$

b) Para aplicar la ecuación de van der Waals consideramos la fórmula [6-V]:

$$p = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

en la cual, para este gas, según la tabla 12,

$$a = 62,83 \frac{\text{kg}' \text{ m}^6}{\text{m}^2 \text{ kg}^2} \quad \text{y} \quad b = 0,002162 \text{ m}^3/\text{kg}.$$

Por lo tanto, reemplazando en la anterior,

$$p = \frac{27,88 \times 293,16}{0,03 - 0,002162} - \frac{62,83}{0,03^2} = 223\,800 \text{ kg}'/\text{m}^2 = 22,38 \text{ kg}'/\text{cm}^2.$$

c) Para calcular de acuerdo con la fórmula de Beattie-Bridgeman, obtenemos de la tabla 13 las constantes

$$A_0 = 67,190 \frac{\text{kg}' \text{ m}^6}{\text{m}^2 \text{ kg}^2}, \quad a = 0,001949 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}, \quad b = 0,000637 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}},$$

$$B_0 = 0,003126 \text{ m}^3/\text{kg} \quad \text{y} \quad c = 29\,930 \text{ m}^3 \cdot ^\circ\text{K}^3/\text{kg};$$

reemplazando en la fórmula [22-V], resulta

$$p = \frac{27,88 \times 293,16 \left(1 - \frac{29\,930}{0,03 \times 293,16^3}\right)}{0,03^2} \left[0,03 + 0,003126 \left(1 - \frac{0,000637}{0,03}\right)\right] - \frac{67,190}{0,03^2} \left(1 - \frac{0,001949}{0,03}\right),$$

o sea,

$$p = 232\,200 \text{ kg}'/\text{m}^2 = 23,22 \text{ kg}'/\text{cm}^2.$$

d) Aplicaremos la ley de los estados correspondientes por medio de la ecuación reducida de van der Waals [27-V], de la cual despejamos  $p_R$ , obteniendo

$$p_R = \frac{8 T_R}{3 v_R - 1} - \frac{3}{v_R^2}. \quad (1)$$

Calculamos el volumen y la temperatura reducida:

$$v_R = \frac{v}{v_c} = \frac{0,03}{0,00492} = 6,098 \quad \text{y} \quad T_R = \frac{T}{T_c} = \frac{293,16}{305,43} = 0,960,$$

habiendo tomado los valores críticos de la tabla 12. Reemplazando valores en la fórmula (1), resulta

$$p_R = \frac{8 \times 0,960}{3 \times 6,098 - 1} - \frac{3}{6,098^2} = 0,363.$$

La presión valdrá

$$p = p_R \cdot p_c = 0,363 \times 49,8 \text{ kg}'/\text{cm}^2 = 18,077 \text{ kg}'/\text{cm}^2.$$

e) Si consideramos la ley modificada de los estados correspondientes por medio de la ecuación reducida de van der Waals [35-V], despejamos de ella el valor de  $p_R$ , obteniendo

$$p_R = \frac{8 T_R}{8 v_{RI} - 1} - \frac{0,422}{v_{RI}^2}; \tag{2}$$

en esta fórmula la temperatura reducida vale igual que en la anterior,  $T_R = 0,960$ , y el volumen reducido ideal se calcula mediante la [31-V]:

$$v_{RI} = \frac{v \cdot p_c}{R \cdot T_c} = \frac{0,03 \times 498\,000}{27,88 \times 305,43} = 1,754.$$

Reemplazando en la (2),

$$p_R = \frac{8 \times 0,960}{8 \times 1,754 - 1} - \frac{0,422}{1,754^2} = 0,452.$$

La presión será

$$p = p_R \cdot p_c = 0,452 \times 49,8 = 22,51 \text{ kg}'/\text{cm}^2.$$

f) Para emplear el gráfico de compresibilidad calcularemos el volumen reducido mediante la [31-V]. En ella tomamos

$$R = \frac{R_M}{\mu} = \frac{847,83 \text{ kgm/mol} \cdot \text{°K}}{30,070 \text{ kg/mol}} = 28,20 \text{ kgm/kg} \cdot \text{°K}.$$

Aplicando dicha fórmula,

$$v_{RI} = \frac{v \cdot p_c}{R \cdot T_c} = \frac{0,03 \text{ m}^3/\text{kg} \times 498\,000 \text{ kg}'/\text{m}^2}{28,20 \text{ kgm/kg} \cdot \text{°K} \times 305,43 \text{ K}} = 1,734.$$

Del gráfico de compresibilidad, para  $v_{RI} = 1,734$  y  $T_R = 0,960$  se obtiene (fig. 51)  $Z = 0,80$  y  $p_R = 0,44$ , por lo que calculamos

$$p = p_R \cdot p_c = 0,44 \times 49,8 = 21,9 \text{ kg}'/\text{cm}^2.$$

Nº 108. Calcular la masa de anhídrido carbónico que está contenida en un recipiente de 200 dm<sup>3</sup> de capacidad a la temperatura de 50° C y a la presión de 50 kg'/cm<sup>2</sup>. Emplear: a) la ecuación de estado del gas ideal, b) el gráfico de compresibilidad.

a) De la ecuación de estado del gas perfecto despejamos el valor de  $m$ , y reemplazando valores para el estado dado,

$$m = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{500\,000 \text{ kg}'/\text{m}^2 \times 0,200 \text{ m}^3}{19,13 \text{ kgm/kg} \cdot \text{°K} \times 323,16 \text{ K}} = 16,2 \text{ kg}.$$

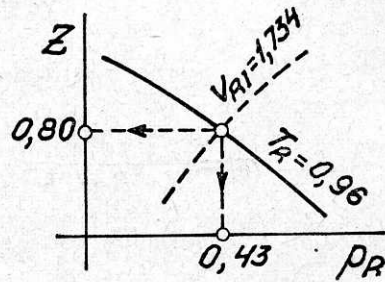


FIG. 51

b) Para emplear el gráfico de compresibilidad calcularemos la presión y la temperatura reducidas con ayuda de la tabla 12:

$$p_R = \frac{p}{p_c} = \frac{50}{75,3} = 0,664 \quad \text{y} \quad T_R = \frac{T}{T_c} = \frac{323,16}{304,2} = 1,06.$$

Del gráfico de compresibilidad obtenemos, en función de las cantidades anteriores, los valores (fig. 52)  $Z = 0,78$  y  $v_{RI} = 1,25$ . Podemos calcular el volumen específico despejándolo de la [31-V]:

$$v = v_{RI} \frac{R \cdot T_c}{p_c} = \frac{1,25 \times 19,26 \text{ kgm/kg} \cdot \text{°K} \times 304,2 \text{°K}}{753 \text{ 000 kg'/m}^2} = 0,00973 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}},$$

habiendo tomado en la anterior

$$R = \frac{R_M}{\mu} = \frac{847,83 \text{ kgm/mol} \cdot \text{°K}}{44,011 \text{ kg/mol}} = 19,26 \text{ kgm/kg} \cdot \text{°K}.$$

Por lo tanto, la masa del gas será

$$m = \frac{V}{v} = \frac{0,200 \text{ m}^3}{0,00973 \text{ m}^3/\text{kg}} = 20,5 \text{ kg}.$$

A un mismo resultado se llega despejando  $m$  de la [37-V] y reemplazando valores:

$$m = \frac{p \cdot V}{Z \cdot R \cdot T} = \frac{500 \text{ 000 kg'/m}^2 \times 0,200 \text{ m}^3}{0,78 \times 19,26 \text{ kgm/kg} \cdot \text{°K} \times 323,16 \text{°K}} = 20,6 \text{ kg},$$

cantidad que coincide con la anterior.

Nº 109. Calcular el volumen ocupado por una masa de 2 kg de oxígeno que se halla a 100° C y sometido a una presión de 120 kg'/cm<sup>2</sup>, mediante: a) la ecuación de estado del gas perfecto, b) el gráfico de compresibilidad.

R. a) 0,0129 m<sup>3</sup>, b) 0,0122 m<sup>3</sup>.

Nº 110.—Calcular el número de moles de una masa de nitrógeno contenida en un recipiente de 0,400 m<sup>3</sup> de capacidad a la presión de 580 kg'/cm<sup>2</sup> y temperatura de 200° C. Emplear: a) la ecuación de estado del gas ideal, b) el gráfico de compresibilidad.

R. a) 5,78 mol·kg, b) 4,45 mol·kg.

Nº 111. Calcular el volumen ocupado por una mezcla de gases constituida por 2 moles de oxígeno, 3 moles de óxido de carbono y 5 moles de hidrógeno. La temperatura es de 200° C y la presión total vale 60 kg'/cm<sup>2</sup>.

Si consideramos una mezcla de gases ideales, el volumen total valdrá

$$V = \frac{n \cdot R_M \cdot T}{p} = \frac{10 \text{ mol} \times 847,83 \text{ kg/mol} \cdot \text{°K} \times 473,16 \text{°K}}{600 \text{ 000 kg'/m}^2} = 6,686 \text{ m}^3.$$

Para la mezcla de gases reales aplicaremos el procedimiento de Kay. La temperatura y la presión pseudocríticas valdrán, de acuerdo con la [42-V],

$$T_{cM} = \sum_{i=1}^3 x_i \cdot T_{ci} = 0,20 \times 154,78 + 0,30 \times 132,91 + 0,50 \times 33,24 = 87,45 \text{°K}$$

y

$$p_{cM} = \sum_{i=1}^3 x_i \cdot p_{ci} = 0,20 \times 51,81 + 0,30 \times 35,676 + 0,50 \times 13,222 = 27,68 \text{ kg'/cm}^2,$$

habiendo obtenido las constantes críticas de la tabla 12. La temperatura y la presión reducidas de la mezcla resultan

$$p_R = \frac{p}{p_{cM}} = \frac{60}{27,68} = 2,17, \quad T_R = \frac{T}{T_{cM}} = \frac{473,16}{87,45} = 5,42.$$

Del gráfico de compresibilidad, para  $p_R = 2,17$  y  $T_R = 5,42$  se obtiene (figura 53) un valor  $Z = 1,025$ ; por lo tanto, de la [38-V] despejamos

$$V = Z \frac{n \cdot R_M \cdot T}{p} = 1,025 \times 6,686 = 6,853 \text{ m}^3.$$

Nº 112. Calcular la presión ejercida por una mezcla de 3 kg de metano y 16 kg de isobutano si ocupan un volumen de 0,24 m<sup>3</sup> a la temperatura de 240° C.

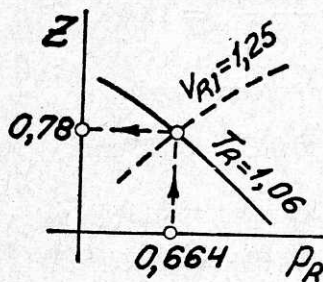


FIG. 52

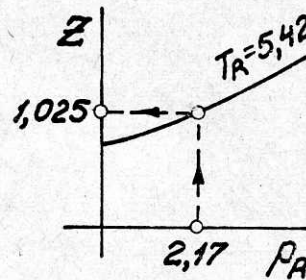


FIG. 53

Resolveremos el problema considerando primero una mezcla de gases perfectos y luego una mezcla de gases reales. En el primer caso aplicamos las leyes de Dalton y calculamos las presiones parciales; para el metano,

$$p_1 = \frac{m_1 \cdot R_1 \cdot T}{V} = \frac{3 \text{ kg} \times 52,78 \text{ kgm/kg} \cdot \text{K} \times 513,16^\circ \text{K}}{0,24 \text{ m}^3} =$$

$$= 338\,600 \text{ kg}'/\text{m}^2 = 33,86 \frac{\text{kg}'}{\text{cm}^2},$$

y para el isobutano,

$$p_2 = \frac{m_2 \cdot R_2 \cdot T}{V} = \frac{16 \times 14,15 \times 513,16}{0,24} = 484\,100 \text{ kg}'/\text{m}^2 = 48,41 \text{ kg}'/\text{cm}^2.$$

Por lo tanto, la presión total valdrá

$$p = p_1 + p_2 = 33,86 + 48,41 = 82,27 \text{ kg}'/\text{cm}^2.$$

Considerando la mezcla de gases reales emplearemos el procedimiento de Kay. Los porcentajes en masa valdrán, para el metano,

$$g_1 = \frac{m_1}{m} = \frac{3}{3 + 16} = 0,158,$$

y para el isobutano,

$$g_2 = \frac{m_2}{m} = \frac{16}{3 + 16} = 0,842.$$

Las fracciones molares de cada componente la obtenemos aplicando la [83-IV]; resulta, así,

$$x_1 = \frac{g_1/\mu_1}{(g_1/\mu_1) + (g_2/\mu_2)} = \frac{0,158/16,043}{(0,158/16,043) + (0,842/58,124)} = 0,405$$

para el metano y

$$x_2 = \frac{g_2/\mu_2}{(g_1/\mu_1) + (g_2/\mu_2)} = \frac{0,842/58,124}{0,02434} = 0,595$$

para el isobutano. La temperatura pseudocrítica de la mezcla vale, según la [42-V],

$$T_{cM} = x_1 \cdot T_{c1} + x_2 \cdot T_{c2} = 0,405 \times 190,7 + 0,595 \times 408,14 = 320^\circ \text{K},$$

y la presión pseudocrítica resulta

$$p_{cM} = x_1 \cdot p_{c1} + x_2 \cdot p_{c2} = 0,405 \times 47,3 + 0,595 \times 37,2 = 31,3 \text{ kg}'/\text{cm}^2,$$

habiendo tomado los valores críticos de la tabla 12. La temperatura reducida de la mezcla será

$$T_{RM} = \frac{T}{T_{cM}} = \frac{513,16}{320} = 1,604.$$

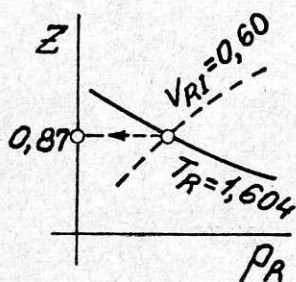


Fig. 54

El número de moles de metano vale

$$n_1 = m_1/\mu_1 = 3/16,043 = 0,187 \text{ mol},$$

y para el isobutano,

$$n_2 = m_2/\mu_2 = 16/58,124 = 0,275 \text{ mol}.$$

Por lo tanto, el número total de moles es

$$n = n_1 + n_2 = 0,187 + 0,275 = 0,462 \text{ mol},$$

y el volumen molar valdrá

$$v_M = \frac{v}{n} = \frac{0,24}{0,462} = 0,519 \text{ m}^3/\text{mol}.$$

El volumen reducido ideal de la mezcla se obtiene de la [45-V]:

$$v_{RM} = v_M \frac{p_{cM}}{R_M \cdot T_{cM}} = 0,519 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \frac{313\,000 \text{ kg}'/\text{m}^2}{847,83 \text{ kgm}/\text{mol} \cdot ^\circ\text{K} \times 320^\circ \text{K}} = 0,60.$$

Empleando el gráfico de compresibilidad, para  $v_{RM} = 0,60$  y  $T_{RM} = 1,604$  se obtiene del mismo un coeficiente (fig. 54)  $Z = 0,87$ .

La presión valdrá, entonces,

$$p = \frac{Z \cdot R_M \cdot T}{v_M} = \frac{0,87 \times 847,83 \text{ kgm}/\text{mol} \cdot ^\circ\text{K} \times 513,16^\circ \text{K}}{0,519 \text{ m}^3/\text{mol}} =$$

$$= 729\,300 \frac{\text{kg}'}{\text{m}^2} = 72,93 \frac{\text{kg}'}{\text{cm}^2}.$$