

# Desarrollo elemental de un conjunto orgánico de consideraciones originales sobre los dos primeros principios de la Termodinámica

por el Dr. LEOPOLDO MUZZIOLI

## INTRODUCCION

Con el fin de desarrollar en forma elemental un conjunto orgánico de consideraciones originales que se refieren a los dos primeros principios de la Termodinámica que (como es conocido) son de importancia fundamental para todo ingeniero (objeto de esta memoria), creo oportuno explicar (antes que nada) el concepto de transformación termodinámica de un fluido en una forma especial que, no solamente, es muy conveniente (a mi parecer) desde el punto de vista didáctico, sino que también nos permitirá:

1.º desarrollar el primer principio de la Termodinámica en una forma más clara y comprensible;

2.º ver claramente el significado físico, desde el punto de vista termodinámico técnico, de esa magnitud tan importante y sin embargo tan misteriosa que es la Entropía, obteniendo como consecuencia una nueva expresión del segundo principio de la Termodinámica;

3.º llegar al descubrimiento de una nueva magnitud termodinámica que sintetiza al primero y segundo principio, que he llamado Atropia, y tal que, aplicando a esta nueva magnitud el método analítico de las diferenciales exactas, he tenido la posibilidad de deducir una nueva ecuación, mucho más general que la de Clapeyron para el cálculo de todos los cambios de estado.

Vamos entonces, en primer lugar, a contestar a la pregunta:

¿Qué es una transformación termodinámica de un fluido, sea éste un gas, un vapor saturado húmedo o seco, un vapor recalentado o una mezcla de gases y vapores?

Generalmente se dice con sencillez, con demasiada sencillez (me parece), que un fluido (más bien 1 kg. de un fluido) sufre una transformación AB, cuando, pasa del estado físico A al estado físico B adquiriendo sucesivamente todos los estados intermedios definidos por la curva AB. (Fig. 1).

Esto se dice, sin explícitamente tomar en cuenta todos los otros cuerpos exteriores al fluido que se transforma, cuerpos sin los cuales la transformación no se verificaría y que son (deseo afirmarlo bien explícitamente), de la misma importancia que el fluido mismo, para la realización de la transformación.

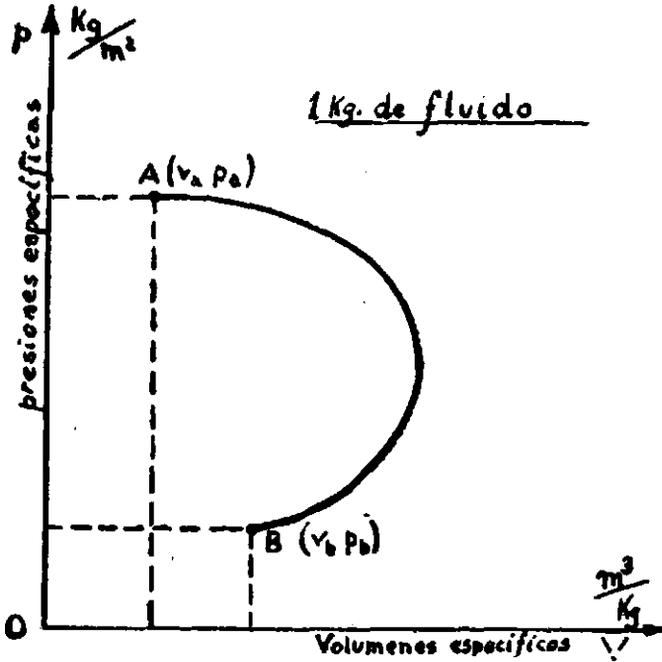


Fig. 1

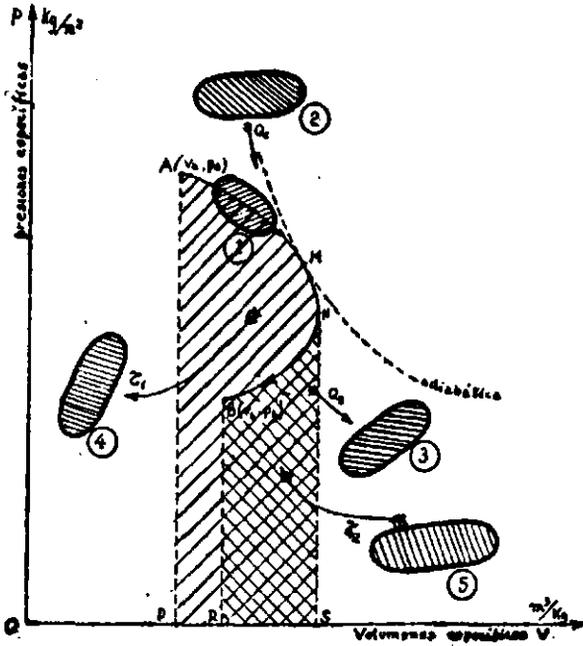


Fig. 2

En efecto (Fig. 2), dado que en la parte de transformación AM (donde M es el punto de tangencia de la curva con una determinada adiabática del fluido que se transforma) el fluido absorbe calor será indispensable, la presencia en el sistema de un cuerpo o, en general, de un conjunto de cuerpos (2), que esté en

la posibilidad de ceder al fluido (1) esta determinada cantidad de calor  $Q_1$  en las oportunas condiciones de temperatura; además en la parte de transformación MB el fluido se encuentra, en cambio, en la necesidad de ceder calor; es necesario entonces otro cuerpo o, en general, otro conjunto de cuerpos (3) que pueden recibir esta determinada cantidad de calor  $Q_2$  en las oportunas condiciones de temperatura: en efecto, como es conocido, para pasar de una adiabática inferior a una adiabática superior, un fluido absorbe calor, cede, en cambio, calor cuando pasa de una adiabática superior a una inferior.

Además en la parte AN de la transformación, donde N es el punto de tangencia de la curva AB con NS paralela al eje de las presiones, el fluido (1) produce un trabajo exterior determinado por el área PANS. Será entonces necesario otro cuerpo u otro conjunto de cuerpos (4) con la posibilidad de recibir este trabajo  $\tau_1$  en las oportunas condiciones de presión. En cambio, en la parte NB de la transformación del fluido sufre una compresión que puede verificarse solamente por efecto de otro cuerpo o, en general, de otro conjunto de cuerpos (5), en la posibilidad de producir el trabajo  $\tau_2$ , definido por el área RBNS en las oportunas condiciones de presión.

*Entonces, además del fluido (1) que se transforma es necesario considerar otros 4 cuerpos o sistemas de cuerpos (que pueden reducirse en ciertos casos particulares); y sin su presencia en el sistema y sin que tengan las características determinadas en correspondencia de cada transformación, la transformación misma no puede verificarse.*

Lo que se ha dicho para una transformación termodinámica abierta puede repetirse para un ciclo termodinámico cerrado. La fig. 3 no tiene necesidades de ulteriores explicaciones.

Dada la importancia del concepto de transformación termodinámica creo oportuno agregar algunas consideraciones más.

Antes que nada, se puede observar que un cuerpo, o mejor dicho, un fluido permanece en un determinado estado con propiedades uniformes en cada punto solamente cuando encuentra un «equilibrio» de condiciones con todos los cuerpos que lo rodean.

En este caso, y solamente en este caso, será posible hablar, sin ambigüedades de una temperatura del cuerpo, de una presión del cuerpo, etc.

Pero cuando se quiere provocar una transformación, es necesario evidentemente turbar este equilibrio gradualmente o rápidamente en forma tal de hacer pasar el fluido del estado inicial al final.

Así que, si se quisiera calentar un fluido entregándole calor, sería indispensable ponerlo en contacto con cuerpos a temperatura más alta de la temperatura inicial del fluido.

Por consiguiente durante una transformación el fluido no podrá más estar en equilibrio de condiciones con los cuerpos exteriores, además no existirá tampoco, el equilibrio interno del cuerpo.

Por ejemplo, si se calienta un fluido, su temperatura no será más uniforme durante el calentamiento; será más alta en los puntos del fluido vecinos a los cuerpos calientes exteriores: por otra parte, así la temperatura fuera uniforme fal-

taría la causa necesaria para los cambios internos de calor, es decir, el cuerpo no podría calentarse!

Entonces, durante la transformación no se podría más evidentemente hablar de una temperatura del cuerpo o de una presión del cuerpo, puesto que estas magnitudes físicas, en cada instante tienen valores diferentes de punto a punto.

No se podría tampoco hablar de un estado del cuerpo y de una representación gráfica de una transformación.

En este caso, la representación gráfica de un estado sería un *segmento* y no un *punto*, y la representación gráfica de una transformación sería una *banda* y no una *línea*.

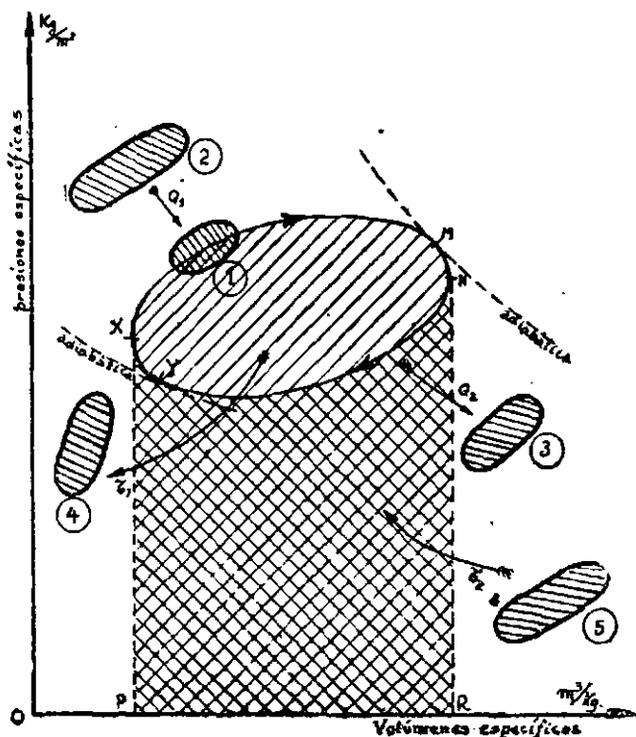


Fig. 3

El ancho de la banda, es decir, el grado de indeterminación de la transformación depende de la lentitud con la cual la transformación se verifica (fig. 4).

Vamos ahora a esclarecer el concepto de *transformaciones reversibles*, tan importante para las consideraciones que siguen.

Vamos a considerar para este fin una transformación AB (fig. 5).

El fluido (1) puede transformarse de A a B, según la transformación AB por efecto de los conjuntos de los cuerpos exteriores indicados con (2) y (3). El primer conjunto (2), corresponde a los cuerpos que entregan al fluido (1) la determinada cantidad de calor  $Q_1$  necesaria para la transformación, el segundo conjunto (3) corresponde a los cuerpos que pueden recibir la determinada cantidad de trabajo mecánico  $\tau_1$  que produce el fluido (1) en su transformación.

Ahora bien, la transformación AB es invertible, cuando los cuerpos exteriores (de aquí se ve aun más su importancia) son tales que el fluido (1) transformándose de B a A según la misma transformación en sentido inverso BA, está en la posibilidad de ceder al conjunto de los cuerpos (2), la misma cantidad de calor  $Q_1$  que antes había recibido; en cambio el conjunto de los cuerpos (3) está en la posibilidad de ceder al fluido (1) que se transforma según la BA, la misma cantidad de trabajo mecánico  $\tau_1$  que antes había recibido del fluido (1) durante la transformación AB.

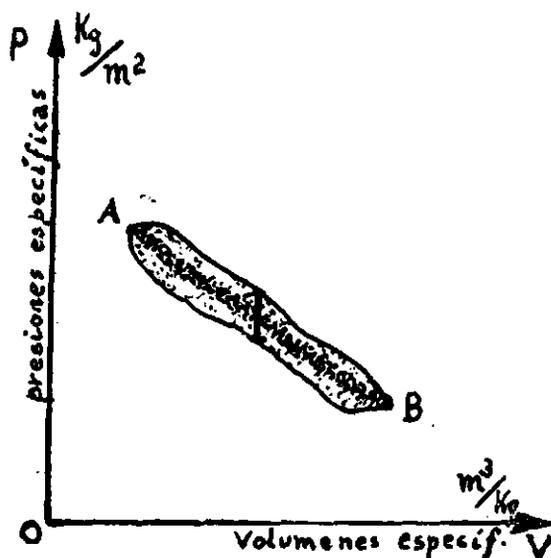


Fig. 4

Una observación importante que puede hacerse es ésta: si se cumple una transformación invertible, en un sentido y en un sentido opuesto, todos los cuerpos que han tomado parte en los fenómenos que se han verificado durante las dos transformaciones, vuelven en las condiciones iniciales, así que el efecto exterior de las dos transformaciones, es nulo.

Lo que se ha dicho para una transformación invertible, puede evidentemente repetirse para un ciclo invertible.

Vamos a ver ahora cuales son las condiciones para que una transformación sea invertible. Ante todo el fluido que se transforma, tiene que tener en cada instante la misma temperatura en todos sus puntos para evitar cambios de calor internos, además se puede demostrar fácilmente que es necesario que se verifique siempre equilibrio de temperatura y de presión entre el cuerpo que se transforma (1) y los conjuntos (2) y (3) de los cuerpos exteriores.

En efecto, si se considera un estado físico M cualquiera, y sean P y T, respectivamente, la presión y la temperatura del fluido (1) en ese estado. Dado que en la transformación directa AB el fluido (1) tiene que vencer a la presión

exterior originada por el conjunto de cuerpos (3), cuando el fluido (1) llega al estado M, su presión tiene que ser superior a la exterior, pero, para que se verifique la transformación en aquel sentido, es suficiente que el fluido (1) supere la presión exterior de una cantidad pequeñísima ya al límite las dos presiones podrían ser iguales.

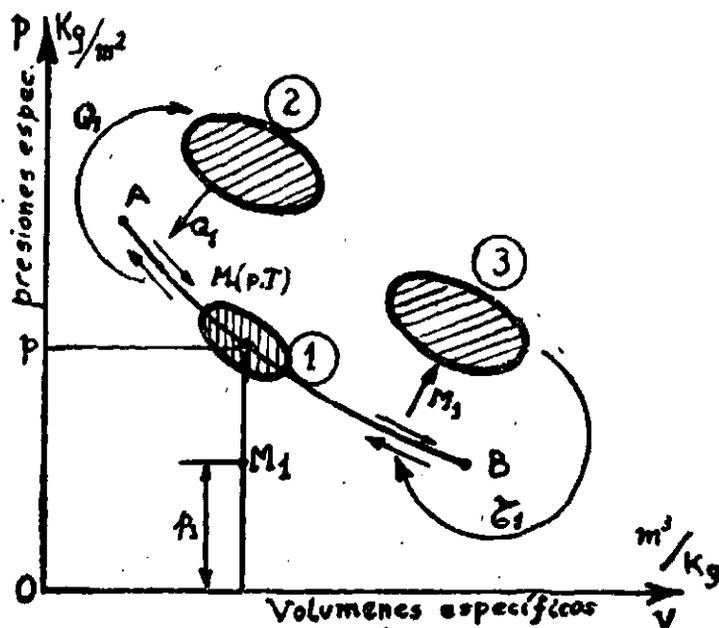


Fig. 5

Si la diferencia entre las dos presiones fuera finita, y si por ejemplo la exterior (del conjunto de cuerpos (3)) fuera igual a  $p_1$ ; en la transformación inversa el conjunto de cuerpos (3) no estaría en grado de hacer pasar el fluido (1) para el estado M, más al máximo podría hacerlo pasar para el estado  $M_1$  con la presión  $p_1$ . Repitiendo el mismo razonamiento para todos los otros puntos de la línea AB se podría ver que la transformación no sería invertible. En efecto, en este caso, si se quisiera obligar al fluido (1) a seguir la transformación inversa BA, no sería suficiente el conjunto de cuerpos (3); necesitaría otro conjunto (3') cuya presión en cada instante fuera por lo menos igual a la del fluido (1); pero entonces el conjunto (3') debería cumplir durante toda la transformación BA un trabajo  $\tau'$  mayor del trabajo  $\tau_1$  cedido durante la transformación directa AB por el fluido (1); así que al final de las dos transformaciones el sistema no se encontraría en las condiciones primitivas.

Un razonamiento semejante puede hacerse para la temperatura. Si durante la transformación directa AB, cuando el fluido (1) pasa por el estado M recibe calor del conjunto de cuerpos (2), significa que su temperatura T es inferior a la del conjunto (2), pero, para que se verifique el pasaje del calor, basta que la diferencia de temperatura sea pequeñísima y al límite podría ser también nula.

Si la diferencia fuera finita, en la transformación inversa BA, cuando el fluido (1) se encuentra en el estado M, no podría más restituir el calor que había recibido a los cuerpos (2), porque se encontraría a temperatura más baja, y pasando por aquel estado, recibiría calor en cambio de cederlo. Se podría, es cierto, ponerlo en contacto con un nuevo conjunto de cuerpos (2') a temperatura inferior a T, pero entonces necesitaría poner otro conjunto de cuerpos que antes no existía; y al final de las dos transformaciones el sistema no podría encontrarse en las condiciones primitivas.

Queda así demostrado que para que una transformación sea invertible, necesita que se verifique siempre equilibrio de presión y de temperatura entre el cuerpo que se transforma (1) y el conjunto (2) y (3) de los cuerpos exteriores.

## I.ª SECCION

### PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

Enunciado explícitamente casi contemporáneamente por Mayer (1842) y por Joule (1843) puede llamarse principio de la posibilidad de la transformación del calor en trabajo mecánico.

Es oportuno dividir su estudio en dos partes:

a) Supongamos que un cuerpo o un sistema de cuerpos (que no forman un sistema aislado siendo, por lo tanto, en la posibilidad de recibir o actuar acciones exteriores) sufra una sucesión cerrada cualquiera de transformaciones, sea reversibles o no reversibles.

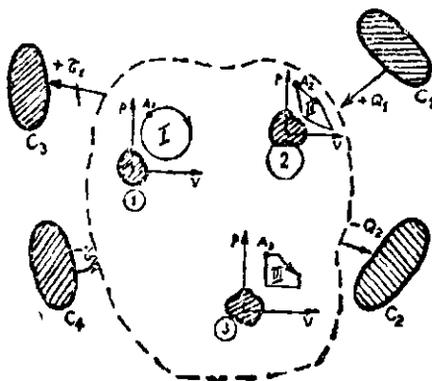


Fig. 6

Para fijar las ideas consideremos que el sistema se compone de tres fluidos: 1, 2 y 3. Estos fluidos se encuentran inicialmente en los estados  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_3$ . Si se hace cumplir a estos cuerpos tres ciclos cerrados indicados en la fig. 6 después de las transformaciones los tres fluidos vuelven en las condiciones iniciales  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_3$ , así que todo el sistema de fluidos vuelve en las condiciones iniciales.

Ahora bien, para que los ciclos I, II y III se verifiquen, los flúidos 1, 2 y 3 deberán recibir y ceder calor por parte de dos conjuntos de cuerpos exteriores y ceder y recibir trabajo por parte de otros dos conjuntos de cuerpos exteriores.

Si  $+Q_1$  es la cantidad de calor que el conjunto de cuerpos  $C_1$  cede a los flúidos 1, 2 y 3 para que sufran los ciclos cerrados I, II y III,  $-Q_2$  la cantidad de calor que el conjunto de cuerpos  $C_2$  recibe por los flúidos, y si  $+ \tau_1$  es el trabajo mecánico que los flúidos ceden al conjunto de cuerpos  $C_3$  y  $- \tau_2$  es el trabajo mecánico que el conjunto de cuerpos  $C_4$  entrega a los flúidos; se ve experimentalmente que si los ciclos se cumplen en sentido de las flechas;  $Q_1$  no es igual (en valor absoluto) a  $Q_2$  y más precisamente  $Q_1 > Q_2$  y  $\tau_1$ , tampoco es igual (en valor absoluto) a  $\tau_2$ , y más precisamente  $\tau_1 > \tau_2$ .

Entonces, a pesar de que los cuerpos 1, 2 y 3 después de haber cumplido los ciclos cerrados vuelven en las condiciones iniciales, los flúidos han recibido una cantidad de calor  $Q = Q_1 - Q_2$  y han cedido una cantidad de trabajo  $\tau = \tau_1 - \tau_2$ .

Este hecho experimental, induce a pensar que el calor  $Q$  recibido por los flúidos es restituído por los flúidos mismos bajo forma de trabajo mecánico  $\tau$  sobre todo si se piensa que los flúidos 1, 2 y 3 han vuelto en las condiciones iniciales, y no se comprendería cómo podrían contener en sentido algebraico calor o trabajo mecánico en cantidades diferentes de las iniciales.

Esta suposición se transforma en certeza cuando se ve experimentalmente que cualesquiera que sean los ciclos cerrados que sufren los flúidos la relación

$$\frac{\tau}{Q}$$

es siempre constante!

Precisamente: si las cantidades de calor se miden en calorías-gramos y las cantidades de trabajo se miden en Joule se obtiene experimentalmente:

$$(1) \quad \frac{\tau}{Q} = E = 4, 186 \text{ (Joule para cada Cal.-gr.)}$$

Con la aproximación probable de 1 ÷ 2 por mil.

En ingeniería las unidades de medida más usadas son: Calorías-kilogramos y el Kilogramo-metro, entonces con estas unidades de medida:

$$(1) \text{ bis} \quad \frac{\tau}{Q} = E = 427 \text{ (Kgm. para cada Cal.-Kg.)}$$

En este caso, el valor de  $E$  varía con la latitud porque la unidad de trabajo, el Kgm., varía proporcionalmente con la aceleración de gravedad  $g$ .

Este resultado es debido a un importante complejo de investigaciones experimentales iniciados por Mayer (1842) seguidos por Jólue (1843) y completados por Hirn Schuster, Reynolds, Violle, Rowland, etc.

Se puede, por lo tanto, afirmar que todo se verifica como si el calor pudiera transformarse en trabajo mecánico y viceversa en una relación constante; es decir, como si el calor y el trabajo mecánico fuesen dos formas diferentes de una misma magnitud física, la energía.

El símbolo  $E$  se llama equivalente mecánico del calor, y el símbolo  $A = \frac{1}{E}$  indica en cambio el equivalente térmico de la energía.

Se obtiene, entonces, que para ciclos cerrados es:

$$(2) \quad \frac{\tau}{Q} = E$$

$$y \quad (3) \quad EQ - T = 0$$

b) Si el sistema de flúidos 1, 2 y 3 sufre en cambio transformaciones abiertas (fig. 7) y se calcula la diferencia  $EQ - T$ , se ve que en este caso esta diferencia no es nula.

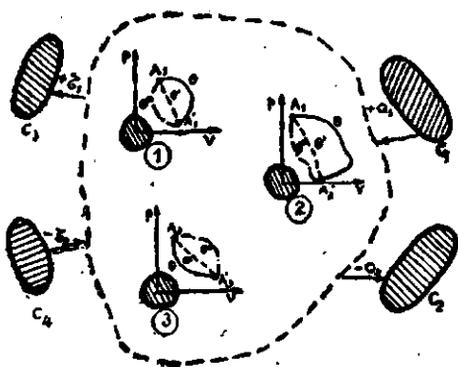


Fig. 7

Sin embargo, es difícil suponer que un principio de aspecto tan general como el de la transformabilidad del calor en trabajo mecánico pueda dejar de verificarse por efecto de una diferente particularidad de las transformaciones.

Se presentan a la mente dos posibilidades: la primera es que el calor, aún transformándose en trabajo mecánico (o viceversa) se transforma con una relación  $E$  diferente de  $E$  que es la relación que vale para los ciclos cerrados; la segunda que, mientras en los ciclos cerrados toda la cantidad de calor se transforma en trabajo mecánico, en los ciclos abiertos se transforma solamente una parte; el resto permanecería en los cuerpos del sistema, almacenado en alguna forma, cosa que se puede admitir si se piensa que el estado final del sistema es diferente del inicial.

La primera hipótesis conduce a consecuencias tan poco verosímiles que puede descartarse. Si en cambio se opta por la segunda hipótesis y se calcula para las transformaciones abiertas el valor de la diferencia  $EQ - \tau$  (dando a  $E$  el valor correspondiente a los ciclos cerrados) se encuentra este hecho importante: el valor de la diferencia  $EQ - \tau$  depende solamente de los estados inicial y final del sistema considerado de cuerpos. En otros términos si los flúidos (fig. 7) 1, 2 y 3 pasan de los estados iniciales  $A_1, A_2, A_3$ , a los estados finales  $A'_1, A'_2$  y  $A'_3$  la dife-

rencia  $EQ - \tau$  no varía aún variando la forma de las transformaciones, es decir,  $EQ - \tau$  tiene el mismo valor, sea que verifiquen las transformaciones  $\theta$ ,  $\theta'$ , o  $\theta''$ .

Este hecho tan importante es evidentemente el que debería verificarse propiamente cuando la diferencia  $EQ - \tau$  constituyera verdaderamente energía almacenada en el sistema de cuerpos, por cuanto el valor de este almacenamiento puede lógicamente depender solamente de los estados extremos de los cuerpos del sistema.

Nace, entonces, la posibilidad de introducir una nueva magnitud física que mide la cantidad de energía que un cuerpo (o un sistema de cuerpos) contiene bajo formas no directamente visibles cuyo valor depende solamente del estado del cuerpo (o del sistema de cuerpos) y varía, por lo tanto, con el variar de los estados y recobra los mismos valores cuando el cuerpo (o el sistema de cuerpos) vuelve en los mismos estados.

Esta nueva magnitud física introducida por Kelvin se llama Energía Interna, se indica con una  $U$  y depende solamente de las variables independientes que caracterizan el estado de un cuerpo (o de un sistema de cuerpos) y adquirirá, por consiguiente, los mismos valores cuando el cuerpo (o el sistema de cuerpos) pasa otra vez en los mismos estados. Así que cuando un cuerpo (o un sistema de cuerpos) sufre una transformación cualquiera, pasando de un estado 1 a un estado 2, la variación de energía interna será medida por la diferencia  $U_2 - U_1$  de los valores que la magnitud tiene en los estados extremos.

Para una sucesión abierta de transformaciones se podrá, entonces, escribir:

$$EQ - \tau = U_2 - U_1 \quad (4)$$

La (3) es un caso particular de la (4) que es la primera ecuación fundamental de la termodinámica.

Si la sucesión de transformaciones se reduce a una transformación infinitesimal, la (4) puede escribirse:

$$E dQ - d\tau = dU \quad (4) \text{ bis.}$$

## II.ª SECCION

### SIGNIFICADO FISICO DE ENTROPIA Y UNA NUEVA EXPRESION DEL SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

No es el caso de desarrollar el segundo principio de la termodinámica intuído por Carnot (1824) y demostrado por Clausius (1850), por cuanto este estudio es bien conocido; baste recordar que como resultado final se obtuvo que para un ciclo invertible cualquiera (fig. 8):

$$(1) \quad \int_{ABCD} \frac{dQ}{T} = 0$$

que es la trascendental ecuación de Clapeyron, o segunda ecuación fundamental de la termodinámica.

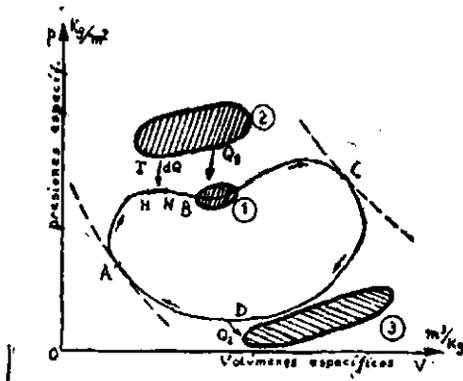


Fig. 8

El significado «analítico» de la (1) está claro: se trata de imaginar el entero ciclo dividido en infinitos elementos como HN y de considerar para cada elemento la cantidad de calor  $dQ$  entregada o sacada al fluido (1) por los cuerpos exteriores, y la temperatura  $T$ , a la cual la operación se verifica, que será la temperatura correspondiente al fluido (1) y a los cuerpos exteriores (2) y (3) en el elemento de ciclo considerado, y de hacer la suma algebraica de todos los infinitos términos. Si se trata de un ciclo cerrado invertible la (1) establece, por lo tanto, que esta suma es siempre nula, cualquiera que sean la forma del ciclo y la naturaleza del fluido que se transforma.

Si se consideran, ahora, dos estados cualquiera de un fluido cualquiera representados por los puntos A y B (fig. 9) y se consideran dos transformaciones reversibles cualquiera, en la posibilidad de llevar al fluido del estado A al estado B, por ejemplo las ACB y ADB; en las hipótesis hechas, ACBDA es un ciclo cerrado invertible, se podrá entonces aplicar la (1), la cual se podrá escribir:

$$(2) \quad \int_{ACBDA} \frac{dQ}{T} = \int_{ACB} \frac{dQ}{T} + \int_{BDA} \frac{dQ}{T} = 0$$

inviertiendo los límites de integración, en uno de los integrales se puede escribir también:

$$(3) \quad \int_{ACB} \frac{dQ}{T} = \int_{ADB} \frac{dQ}{T}$$

Dado que las transformaciones ACB, ADB eran cualquiera, la (3) significa en substancia, que el valor de la integral de  $\frac{dQ}{T}$  entre los límites A y B, no depende de la sucesión de los estados intermedios, es decir, de la forma de las transformaciones con tal que sean invertibles, depende solamente de los estados extremos.

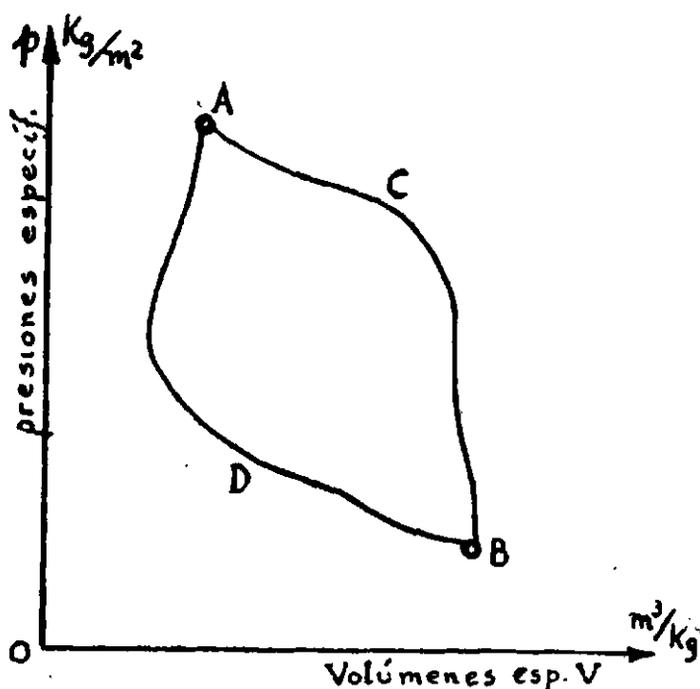


Fig. 9

Este resultado demuestra la existencia en la naturaleza de una nueva magnitud física, característica del fluido y definida unívocamente para cada estado, cuya variación, cuando el fluido pasa de un estado A a otro B cualquiera, esta medida por el valor que adquiere la integral de  $\frac{dQ}{T}$  entre A y B a lo largo de una cualquiera de las infinitas transformaciones invertibles posibles, capaces de hacer pasar el fluido de uno a otro estado. Esta nueva magnitud física, puesta en evidencia por Clausius se llama *Entropía*. Indicándola con  $S$ , se obtendrá evidentemente:

$$(4) \quad \Delta S_{AB} = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

y a lo largo de una transformación infinitesimal:

$$(5) \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

donde  $dS$  es una diferencial exacta.

La (4) y la (5), como se ve, permiten calcular solamente las variaciones de la entropía; en realidad, eso no importa mucho, por cuanto, lo que interesa cono-

cer, es la variación que sufre la entropía de un cuerpo, cuando pasa de un estado a otro, y como valor absoluto convencional de entropía en un estado cualquiera, puede considerarse la variación que sufre, al pasar de un estado convencional inicial al estado que se considera.

Podría pensarse, además, que el concepto de entropía, deducido por consideraciones relacionadas a las transformaciones invertibles, se pudiera aplicar solamente a ellas y que, por lo tanto, tuviese importancia nula o limitada a lo que se refiere a los fenómenos reales. La verdad, en cambio, es diferente. En efecto, se puede observar, que siendo la entropía de un fluido una magnitud física que depende solamente de su estado, su existencia tiene que ser independiente del hecho que el fluido haya alcanzado el estado considerado a través de transformaciones invertibles o no invertibles; exactamente como se verifica para todas las otras magnitudes físicas que dependen solamente del estado: presión, volumen, temperatura, energía interna, etc.

En las consideraciones que preceden, hemos expuesto la definición de Entropía y su significado analítico, pero todavía no tenemos de esa magnitud el concepto de su significado físico desde el punto de vista termodinámico.

Trataremos, por lo tanto, de esclarecer ese significado porque, como hemos dicho al comienzo de esta sección, además de profundizar más las ideas sobre esta magnitud física *tan importante*, tendremos la posibilidad de llegar al desarrollo de una nueva expresión del segundo principio de la termodinámica.

He dicho magnitud física tan importante, más me atrevería a añadir otro tanto misteriosa, porque en realidad, la entropía se estudia y se aplica en tantas ramas de la ciencia: la Física, la Física-Química, la Física-Matemática, la Física Técnica, las Máquinas-Térmicas; pero, en general, de ella se tiene siempre una idea muy vaga.

Vamos, entonces, a contestar a la pregunta ¿Qué es el significado físico de la Entropía desde el punto de vista termodinámico? O más precisamente: ¿Qué es el significado físico de la variación que sufre la entropía de un cuerpo, cuando pasa de un estado a otro?

Supongamos tener a disposición (fig. 10) un cuerpo (5) de grande capacidad térmica y a la temperatura constante  $T_0$ , menor de la temperatura de todo cuerpo que se encuentre en el sistema, y sea A ( $p_1, v_1, T_1$ ) el estado inicial de un Kg. de un fluido (1) cualquiera. Si se considera una transformación invertible cualquiera AR donde el fluido (1) se transforma desde A hasta el estado R caracterizado por las condiciones físicas del cuerpo (5), para que la transformación se verifique, necesita ante todo la presencia de un complejo de cuerpos exteriores (2) con determinadas condiciones de presión, en la posibilidad de entregar al fluido (1) un trabajo  $\theta_A$  medido por el área QRAM: además, el fluido (1) en la transformación AR se encuentra en la posibilidad de ceder una determinada cantidad de calor, debida al trabajo  $\theta_A$  absorbido por el fluido (1) y a la variación de energía interna que sufre pasando de A a R.

Como hemos dicho, explicando el concepto de transformación termodinámica necesitará también, otro complejo de cuerpos en situación de recibir este calor en las determinadas condiciones de temperatura, para que la transformación se verifique.

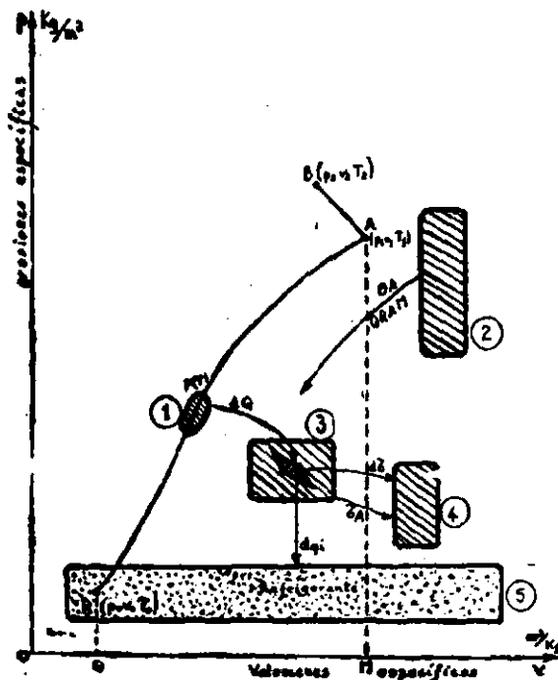


Fig. 10

Ahora bien, vamos a considerar que el fluido (1) que se transforma, se comporte en todo instante, como fuente caliente, como hogar, diría cediendo su calor a otro fluido (3) en situación de funcionar en todo instante como máquina térmica perfecta (según ciclos de Carnot) cuyo refrigerante sea el cuerpo (5) caracterizado por el estado R y la temperatura  $T_0$ .

Se puede observar que el fluido (1) que se transforma, disminuye su temperatura, disminuye por lo tanto, instante por instante el rendimiento de la transformación de calor en trabajo de las infinitas máquinas térmicas infinitesimales consideradas.

Si en un determinado instante, el fluido (1) se encuentra en un estado P con la temperatura T, y si en ese instante entrega a la máquina térmica que funciona con el fluido (3) una cantidad de calor  $dQ$ ; la cantidad de trabajo  $d\tau$  que se produce y es absorbida por otro conjunto de cuerpos (4), es tal que:

$$(1) \quad A d\tau = dQ \frac{T - T_0}{T}$$

Así que, todo el trabajo teóricamente disponible en el calor que puede extraerse del fluido (1) enfriándolo hasta la temperatura  $T_0$  con la transformación AR, será:

$$(2) \quad A \tau_A = \int_{T_1}^{T_0} dQ \frac{T - T_0}{T}$$

Como también antes hemos convenido, vamos a considerar, positivas las cantidades de calor entregadas al fluido, y negativas las que se sacan del fluido; así que el término  $dQ$  resulta negativo.

Descomponiendo la integral e invirtiendo los límites de integración, tomando en cuenta que  $T_0$  es constante se obtiene:

$$(3) \quad A \tau_A = \int_{T_0}^{T_1} dQ - T_0 \int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ}{T}$$

El primer integral representa el calor  $Q$  que se almacena en el cuerpo (1) en la transformación RA, representa también en valor absoluto el calor que puede extraerse del cuerpo (1) en la transformación AR, y el segundo integral representa la correspondiente variación de entropía. Si las entropías y las cantidades de calor se miden a partir del estado R, y si con  $S_A$  y  $Q_A$  se indican respectivamente la entropía y la cantidad de calor relativas al estado A con respecto a R, la (3) puede escribirse:

$$(4) \quad A \tau_A = Q_A - T_0 S_A$$

O también:

$$(5) \quad T_0 S_A = Q_A - A \tau_A$$

El segundo miembro de la (5) es la diferencia entre el calor almacenado por el cuerpo en la transformación RA, y el equivalente térmico del trabajo mecánico teórico máximo que puede utilizarse de ese calor, suponiendo de tener a disposición un refrigerante a temperatura  $T_0$ . Esa diferencia entonces, es el calor que no puede transformarse en trabajo, es el calor inutilizable: indicándolo con  $q_{iA}$ , la (5) se puede escribir:

$$(6) \quad T_0 S_A = q_{iA}$$

O también:

$$(7) \quad S_A = \frac{q_{iA}}{T_0}$$

Si se considera otro estado físico B ( $p_2 v_2 T_2$ ) del mismo Kg. de fluido (1), repitiendo los mismos razonamientos, se encuentra una relación análoga:

$$(8) \quad S_B = \frac{q_{iB}}{T_0}$$

Restando miembro a miembro la (8) y la (7) se obtiene:

$$(9) \quad S_B - S_A = \frac{q_{iB} - q_{iA}}{T_o}$$

El primer miembro representa la variación que sufre la entropía del fluido (1) en la transformación AB, y el numerador de segundo miembro, la correspondiente variación de la energía inutilizable.

Indicando con  $\Delta S$  una variación cualquiera de la entropía y con  $\Delta q_i$  la correspondiente variación de la energía inutilizable, la relación (9) puede escribirse:

$$(10) \quad T_o \Delta S = \Delta q_i$$

y para transformaciones infinitesimales:

$$(11) \quad T_o dS = dq_i$$

La relación (10) dice que toda variación de la entropía es acompañada por una variación del calor no utilizable, almacenado en el cuerpo que se considera, y que la relación entre esas dos magnitudes es constante.

La relación (10) contesta también a la pregunta ¿qué es el significado físico de entropía? Porque esa relación nos dice que la entropía puede considerarse como una magnitud física, cuyo valor aumenta cuando en el cuerpo que se considera se almacena calor inutilizable, o más bien la variación de entropía por una constante (que es la temperatura del refrigerante a disposición) es precisamente la correspondiente variación del calor no utilizable.

Además, dado que, como hemos visto antes, la variación que sufre la entropía, depende solamente de los estados inicial y final de una transformación, y no depende de la forma de la transformación misma, es decir, la entropía es una magnitud física que depende solamente del estado del cuerpo, también la variación del calor inutilizable será independiente de la forma de transformación y dependerá solamente de los estados inicial y final del cuerpo, es decir, también el calor inutilizable es una magnitud física que depende solamente del estado del cuerpo.

Así que como se ve en la relación (11), como  $dS$  es una diferencial exacta, también  $dq_i$  es una diferencial exacta.

Todas las afirmaciones que preceden se han deducido por medio de consideraciones que se refieren al segundo principio de la termodinámica; por lo tanto, las conclusiones a las cuales hemos llegado pueden considerarse como otras expresiones del segundo principio de la termodinámica.

Estamos, entonces, finalmente en la posibilidad de establecer una nueva expresión del segundo principio de la termodinámica que puede definirse en esta forma:

Del calor almacenado en una transformación cualquiera de un fluido cualquiera, solamente una parte puede también teóricamente transformarse en trabajo mecánico, la parte que no puede transformarse, que se puede llamar Calor inuti-

lizable no depende de la forma de la transformación, depende solamente de los estados inicial y final.

Es decir, el Calor inutilizable es una magnitud física que depende solamente del estado, y admite, por lo tanto, una diferencial total o diferencial exacta.

Si se consideran, por ejemplo, dos estados A ( $p_1 v_1 T_1$ ), B ( $p_2 v_2 t_2$ ) de un Kg. de un fluido (fig. 11) pasando de A a B según las transformaciones ARB, AQB,

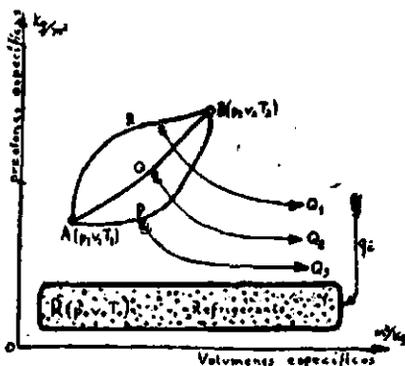


Fig. 11

APB, las cantidades de calor almacenadas por el cuerpo serán diferentes, por ejemplo, respectivamente  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$ , pero la parte de estas cantidades de calor, que no puede también teóricamente transformarse en trabajo mecánico es la misma  $q_i$ ; en las tres transformaciones.

Esta consideración puede, como se comprenderá fácilmente, tener mucha importancia, también práctica.

### III.<sup>a</sup> SECCION

#### LA ATROPIA Y UNA NUEVA ECUACION SOBRE LOS CAMBIOS DE ESTADO

Para este estudio vamos a considerar un conjunto de cuerpos (fig. 12) del tipo considerado en la sección anterior.

Supongamos de tener a disposición un cuerpo R (Refrigerante) de gran capacidad térmica y a temperatura constante  $T_0$  menor de la temperatura de cualquier otro cuerpo que se encuentre en el sistema.

Sea, además, A ( $p_{AV} T_A$ ) un estado inicial cualquiera de 1 kg. de un fluido (1) cualquiera. Si se considera una transformación reversible cualquiera AR, donde el fluido (1) se transforma del estado A al estado R caracterizado por las condiciones físicas del cuerpo (5); para que la transformación se verifique es necesario, ante todo, la presencia de un conjunto de cuerpos exteriores (2) en determinadas condiciones de presión en las posibilidades de ceder al fluido (1) sucesivas



Este trabajo  $\tau_A$  será recibido por otro conjunto de cuerpos (4) en las condiciones oportunas para recibirlo.

Vamos a considerar ahora el sistema en un determinado instante.

Si en ese instante, el fluido (1) se encuentra en el estado P con la temperatura T y cede a la máquina térmica perfecta (infinitesimal) que funciona con el fluido (3) en un elemento de la transformación AR una cantidad de calor  $dQ$ ; la cantidad de trabajo  $d\tau$  que se produce y es absorbida por el conjunto de cuerpos (4), es tal que:

$$(1) \quad A d\tau = dQ \frac{T - T_0}{T}$$

o sea:

$$(2) \quad A \tau_A = \int_{T_A}^{T_0} dQ \frac{T - T_0}{T}$$

Considerando (como se hace normalmente), positivas las cantidades de calor cedidas al fluido y negativas las que se sacan del fluido; el término  $dQ$  (con esta convención resulta negativo).

Invirtiendo los límites de integración y tomando en cuenta que  $T_0$  es constante, se obtiene:

$$(3) \quad A \tau_A = \int_{T_0}^{T_A} dQ - T_0 \int_{T_0}^{T_A} \frac{dQ}{T}$$

La primera integral representa el calor que se almacena en el cuerpo (1) en la transformación RA; representa también en valor absoluto el calor que puede extraerse del cuerpo (1) en la transformación AR, y la segunda integral, la correspondiente variación de la entropía.

Si la entropía y las cantidades de calor (como hemos indicado para las otras magnitudes) se miden con referencia al estado R, y si con  $S_A$  y  $Q_A$  se indican respectivamente la entropía y la cantidad de calor relativas al estado A con respecto a R, la (3) puede escribirse:

$$(4) \quad A \tau_A = Q_A - T_0 S_A$$

Si se considera otro estado B ( $p_B$   $v_B$   $t_B$ ) cualquiera del mismo fluido (1), y se repiten los mismos razonamientos se encuentra:

$$(5) \quad A \tau_B = Q_B - T_0 S_B$$

En las relaciones (4) y (5) es insito el segundo principio de la termodinámica, en efecto, es suficiente poner de relieve que dichas relaciones se han obtenido en base a la concepción de Carnot relacionada al máximo rendimiento de las máquinas ideales que funcionan según su ciclo reversible, y a la definición de Clausius, de Entropía.

Si ahora en las relaciones (4) y (5) reemplazamos a  $Q_A$  y  $Q_B$  sus valores deducidos considerando el primer principio de la termodinámica, obtendremos otras dos relaciones que encerrarán los dos principios.

Si se indica (como se ha dicho para otras magnitudes) con  $U_A$  y  $U_B$  las energías internas correspondientes al fluido (1) en los estados A y B relativas al estado R, aplicando el primer principio de la termodinámica se obtiene:

$$(6) \quad Q_A = A U_A + A \theta_A$$

$$(7) \quad Q_B = A U_B + A \theta_B$$

Reemplazando y restando se obtiene:

$$(8) \quad A (\tau_B - \tau_A) = A (U_B - U_A) + A (\theta_B - \theta_A) - T_0 (S_B - S_A)$$

La relación (8) se refiere a una transformación cualquiera AB del fluido; así que en general puede escribirse:

$$(9) \quad A \Delta \theta - A \Delta \tau = T_0 \Delta S - A \Delta U$$

y para una transformación elemental:

$$(10) \quad A d\theta - A d\tau = T_0 dS - A dU$$

Las ecuaciones (9) y (10) dan lugar, ante todo, a dos consideraciones muy importantes:

I.º Dado que  $\Delta S_0 T_0 \Delta S$ , la variación que sufre la entropía (segundo principio) y  $\Delta U_0 A \Delta U$ , la variación que sufre la energía interna (primer principio), dependen solamente del estado inicial y final y no de la forma de la transformación, también la diferencia ( $A \Delta \theta - A \Delta \tau$ ) para que la (9) sea verdadera, dependerá solamente del estado inicial y final, y no de la forma de la transformación.

Por lo tanto (y esta es la consideración más interesante), a pesar de que  $\Delta \theta$  y  $\Delta \tau$  (o también  $A \Delta \theta$  y  $A \Delta \tau$ ) dependen no solamente del estado inicial y final, mas también de la forma de la transformación: su diferencia, en cambio, es independiente de la forma de la transformación y depende solamente del estado inicial y final del cuerpo.

II.º Dado que  $dS$  (o también  $T_0 dS$ ) es una diferencial exacta (segundo principio) y  $dU$  (o también  $A dU$ ) es una diferencial exacta (primer principio), también la diferencia ( $A d\theta - A d\tau$ ) para que la (10) sea verdadera deberá ser una diferencial exacta.

Por lo tanto (y esta es la consideración más interesante), a pesar de que  $d\theta$  y  $d\tau$  (o también  $Ad\theta$  y  $Ad\tau$ ) no son diferenciales exactas, su diferencia, en cambio, es una diferencial exacta.

Por efecto de las relaciones (9) y (10) y en base a las consideraciones I y II se vislumbra la existencia en la naturaleza de una nueva magnitud física (diferencia de los trabajos  $\theta$  y  $\tau$ ) que depende sólo del estado del cuerpo y es unívocamente definida para cada estado de cada cuerpo.

En efecto si ponemos:

$$(11) \quad \lambda = \theta - \tau$$

se obtiene:

$$(12) \quad \Delta \lambda = \frac{T_0}{A} \Delta S - \Delta U$$

$$(13) \quad d\lambda = \frac{T_0}{A} dS - dU$$

Las ecuaciones (12) y (13) establecen lo que antes había señalado, eso es que  $\Delta \lambda$ , la variación que sufre  $\lambda$  en una transformación cualquiera de un fluido cualquiera, depende solamente del estado inicial y final y no de la forma de la transformación, y que  $d\lambda$  es una diferencial exacta.

Así que  $\lambda$  depende solamente del estado del cuerpo, es decir de los valores de las variables independientes que lo caracterizan y adquiere, por lo tanto, los mismos valores cuando el cuerpo pasa en los mismos estados.

Se demuestra entonces la existencia en la naturaleza de una nueva magnitud física característica del fluido y definido unívocamente para cada estado, cuya variación finita (cuando el fluido pasa de un estado a otro cualquiera) puede calcularse mediante la (12), cuya variación infinitesimal puede, en cambio, calcularse por medio de la (13).

Esta nueva magnitud física que he puesto en evidencia y que he indicado con  $\lambda$ , la he llamado «Atropia».

La Atropia, desde el punto de vista físico (bajo un cierto aspecto), puede considerarse el trabajo inutilizable en la transformación, en cuanto a la diferencia entre el trabajo  $\theta$  cedido al fluido y el trabajo  $\tau$  que puede obtenerse del fluido.

La Atropia es una magnitud física que encierra, sintetiza al primero y segundo principio de la termodinámica, en cuanto nace de las relaciones (4) y (5), debidas al segundo principio por efecto de la concepción (en realidad un poco rara) de las infinitas máquinas perfectas infinitesimales consideradas, y de las relaciones (6) y (7) debidas al primer principio.

Parece, por lo tanto, que se puede afirmar que, como el primer principio de la termodinámica da lugar a la concepción de una nueva magnitud física característica del cuerpo: «la Energía interna  $U$ »; el segundo principio a la con-

cepción de otra nueva magnitud física característica del cuerpo; la «Entropía  $S$ »; el conjunto de los dos principios da lugar a la concepción de una tercera magnitud física característica del cuerpo: la «Atropía  $\lambda$ ».

Nace espontáneamente ahora la pregunta:

¿Es posible obtener de esta nueva magnitud física que sintetiza al primero y segundo principio de la termodinámica (la «Atropía»), nuevas relaciones que se refieren a los fenómenos termodinámicos?

Si esto fuera posible, no solamente se tendría la ventaja de tener a disposición nuevas relaciones que podrían ser muy importantes desde el punto de vista físico y desde el punto de vista técnico, sino que se tendría la posibilidad de nuevas demostraciones experimentales de los dos primeros principios de la Termodinámica.

Dado que, como hemos visto, la «Atropía» es una magnitud característica de un cuerpo y depende, por lo tanto (desde el punto de vista termodinámico), de dos variables independientes, se puede aplicar a dicha magnitud el método analítico de las diferenciales exactas.

¿Qué es el método analítico de las diferenciales exactas?

Si tenemos una función de dos variables

$$(1) \quad Z = Z(x, y)$$

Una de las condiciones necesarias y suficientes para que  $Z$  admita una diferencial exacta es que su integral curvilínea extendida entre los puntos  $A$  y  $B$  no dependa de la curva  $AB$ , mas solamente de los dos extremos  $A$  y  $B$ .

En este caso se puede escribir:

$$(2) \quad dz = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy$$

y se verifica la relación

$$(3) \quad \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

es decir, las derivadas segundas no dependen del orden de derivación.

Si la (2) se escribe en la forma

$$(4) \quad dZ = X(x, y) dx + Y(x, y) dy$$

se tiene que

$$(5) \quad \frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}$$

Dada la enorme importancia, sea desde el punto de vista *Físico*, como desde el punto de vista *técnico* del estudio de los cambios de estado, he tratado de

aplicar el método analítico de las diferenciales exactas a la nueva magnitud física *Atropia* en el caso de las mezclas univariantes de dos estados de un mismo cuerpo.

Vamos a considerar, por lo tanto, una cualquiera de estas mezclas.

Por ejemplo: Mezcla de un sólido con un líquido, donde puede verificarse la fusión o la solidificación; mezcla de un líquido con su vapor donde puede verificarse la evaporación o la condensación; mezcla de un sólido con su vapor, donde puede verificarse la sublimación o la condensación.

Antes de iniciar nuestro estudio es oportuno definir claramente las magnitudes físicas que interesan a los cambios de estado; y precisamente:

$l$  = masa de la mezcla de las dos fases del mismo cuerpo (1 kg.),

$x$  = título de la fase correspondiente al estado del cuerpo después del cambio, expresado en kg.,

$(1 - x)$  = título de la fase correspondiente al estado del cuerpo antes del cambio, expresado en kg.

$s$  = volumen específico de la fase correspondiente al estado del cuerpo después del cambio, es decir, la del título  $X$ , expresado en  $m^3$ .

$a$  = volumen específico de la fase correspondiente al estado del cuerpo antes del cambio, es decir, la del título  $(1 - X)$  expresado en  $m^3$ .

$v$  = volumen específico de la mezcla, expresado en  $m^3$ .

$T$  = temperatura de la mezcla, expresada en grados Kelvin,

$P$  = Presión de la mezcla, expresada en  $kg. m^2$ ,

$r$  = calor de transformación, calor que necesita entregar a la unidad de masa del cuerpo en la primera fase (cuya temperatura es la del cambio de estado correspondiente a la presión a la cual se encuentra) para que se transforme totalmente en la segunda fase,

$\gamma$  = calor específico a título constante de la mezcla,

$\gamma_2$  = calor específico a título constante de la fase después del cambio, es decir, la que tiene título  $X$ ,

$\gamma_1$  = calor específico a título constante de la fase antes del cambio, es decir, la que tiene título  $1 - X$ ,

encontré oportuno elegir, como variables independientes el título  $x$  y la temperatura  $T$ .

En efecto, cuando se conoce la proporción entre las dos fases que forman la mezcla y se conoce la temperatura de la mezcla, se tienen, evidentemente, los elementos más apropiados para individualizar eficazmente su estado.

Así que para un sistema univariante de dos fases de un mismo cuerpo, nuestra magnitud  $\lambda$  (que, como hemos visto, depende solamente del sistema termodinámico) puede considerarse como función de las dos variables  $x$  y  $T$ ; es decir:

$$(1) \quad \lambda = \lambda (x; T)$$

y si la diferencia total puede ponerse en la forma:

$$(2) \quad d\lambda = A dx + B dT$$

donde, evidentemente, A y B serán funciones también de las dos variables  $x$  y  $T$ ; en base a las consideraciones hechas anteriormente relacionadas al método de las diferenciales exactas, deberá verificarse la relación:

$$(3) \quad \frac{\partial A}{\partial T} = \frac{\partial B}{\partial x}$$

y la ecuación (3) será una nueva relación entre todas las magnitudes que interesan todos los cambios de estados y entre las dos variables  $x$  y  $T$ .

Debemos, por lo tanto, tratar, antes que nada, de expresar  $d\lambda$  en la forma correspondiente a la ecuación (2). Dado que:

$$(4) \quad d\lambda = \frac{T_0}{A} dS - dU$$

y por el segundo principio:

$$(5) \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

y por el primer principio:

$$(6) \quad dU = \frac{1}{A} dQ - p dv$$

así que:

$$(7) \quad d\lambda = \frac{T_0}{A} \frac{dQ}{T} - \frac{1}{A} dQ + p dv$$

es decir:

$$(8) \quad d\lambda = p dv - \frac{1}{A} \left( \frac{T - T_0}{T} \right) dQ$$

tenemos que calcular entonces  $dv$  y  $dQ$ ;

a) *Cálculo de  $dv$ :*

$$(9) \quad v = s x + \sigma (1 - x)$$

$$(10) \quad v = \sigma + x (s - \sigma)$$

$$(11) \quad dv = d\sigma + (s - \sigma) dx + x d(s - \sigma)$$

dado que  $s$  y  $\sigma$  son funciones sólo de la temperatura  $T$  (y no del título  $x$ ), considerando  $v$  como función de las dos variables elegidas  $x$  y  $T$ : su diferencial total será:

$$(12) \quad dv = \frac{d\sigma}{dT} dT + (s - \sigma) dx + x \frac{d(s - \sigma)}{dT} dT$$

b) Cálculo de  $dQ$ :

Si se cede una cantidad elemental de calor a una mezcla univariante de dos fases de un mismo cuerpo, se obtendrá en general:

*primero*: una variación del título ( $dx$ ) debida al hecho que una cantidad elemental de la masa del cuerpo de la primera fase cambia de estado y pasa a la segunda fase;

*segundo*: una variación de temperatura ( $dT$ ) del sistema total de las dos fases.

De manera que después de una cesión elemental de calor  $dQ$ , las dos fases tendrán los títulos  $(1 - x - dx)$  y  $(x + dx)$ , y la temperatura del sistema (conjunto de las dos fases) será:  $(T + dT)$ .

Así que:

$$(13) \quad dQ = r dx + 1 \cdot \gamma \cdot dT$$

pero:

$$(14) \quad 1 \cdot \gamma = \gamma_2 x + \gamma_1 (1 - x)$$

$$(15) \quad \gamma = \gamma_1 + x (\gamma_2 - \gamma_1)$$

reemplazando:

$$(16) \quad dQ = r dx + [\gamma_1 + x (\gamma_2 - \gamma_1)] dT$$

Ahora que hemos expresado  $dv$  y  $dQ$  por medio de las relaciones (12) y (16), reemplazando estos valores en la (8) se obtiene:

$$(17) \quad d\lambda = p \left\{ \frac{d\sigma}{dT} dT + (s - \sigma) dx + x \frac{d(s - \sigma)}{dT} dT \right\} - \\ - \frac{1}{A} \frac{T - T_0}{T} \left\{ r dx + [\gamma_1 + x (\gamma_2 - \gamma_1)] dT \right\}$$

Recordando que debemos expresar  $d\lambda$  en la forma (2) se tiene:

$$(18) \quad d\lambda = \left\{ p (s - \sigma) - \frac{1}{A} r + \frac{T_0}{A} \frac{r}{T} \right\} dx +$$

$$+ \left\{ p \frac{d\sigma}{dT} + p x \frac{d(s-\sigma)}{dT} - \frac{1}{A} \gamma_1 - \frac{1}{A} x (\gamma_2 - \gamma_1) + \frac{T_0}{A} \frac{\gamma_1}{T} + \frac{T_0}{A} \frac{x}{T} (\gamma_2 - \gamma_1) \right\} dT$$

Esta última relación nos da la diferencial total  $d\lambda$  en la forma (2), donde:

$$(19) \left\{ \begin{aligned} A &= p(s-\sigma) - \frac{1}{A} r + \frac{T_0}{A} \frac{r}{T} \\ B &= p \frac{d\sigma}{dT} + p x \frac{d(s-\sigma)}{dT} - \frac{1}{A} \gamma_1 - \frac{1}{A} x (\gamma_2 - \gamma_1) + \\ &+ \frac{T_0}{A} \frac{\gamma_1}{T} + \frac{T_0}{A} \frac{x}{T} (\gamma_2 - \gamma_1) \end{aligned} \right.$$

Para calcular  $\frac{\partial A}{\partial T}$  y  $\frac{\partial B}{\partial x}$ , es oportuno notar que, evidentemente,  $T_0$  y  $A$

(la temperatura del refrigerante a disposición y el equivalente térmico del trabajo) son constantes; y en cambio  $r$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $p$ ,  $s$ ,  $\sigma$ , son funciones solamente de la temperatura  $T$  y no del título  $x$ .

Podemos, por lo tanto, ejecutar los cálculos, y obtenemos:

$$(20) \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial T} &= \frac{dp}{dT} (s-\sigma) + p \frac{d(s-\sigma)}{dT} - \frac{1}{A} \frac{dr}{dT} + \frac{T_0}{A} \frac{\frac{dr}{dT} T - r}{T^2} \\ \frac{\partial B}{\partial x} &= p \frac{d(s-\sigma)}{dT} - \frac{1}{A} (\gamma_2 - \gamma_1) + \frac{T_0}{AT} (\gamma_2 - \gamma_1) \end{aligned} \right.$$

En base a la (3) igualando los segundos miembros de la (20) podemos finalmente aplicar el método de las diferenciales exactas a nuestra nueva magnitud física, la Atropía  $\lambda$ , y escribir:

$$(21) \quad \frac{dp}{dT} (s-\sigma) + p \frac{d(s-\sigma)}{dT} - \frac{1}{A} \frac{dr}{dT} + \frac{T_0}{A} \frac{\frac{dr}{dT} T - r}{T^2} = \\ = p \frac{d(s-\sigma)}{dT} - \frac{1}{A} (\gamma_2 - \gamma_1) + \frac{T_0}{AT} (\gamma_2 - \gamma_1)$$

que simplificada es:

$$(22) \quad \frac{dr}{dT} \left( \frac{T - T_0}{T} \right) + T_0 \frac{r}{T^2} = (\gamma_2 - \gamma_1) \frac{T - T_0}{T} + A \frac{dp}{dT} (s-\sigma)$$

Esta última ecuación que hemos logrado obtener, es una nueva relación, de notable importancia, y es valedera para cualquier sistema univariante de dos fases de un mismo cuerpo, es decir, para todos los casos relacionados con los «cambios de estado».

En efecto nuestra ecuación relaciona todas las magnitudes físicas que interesan todos los cambios de estado: esto es:

T la temperatura a la cual se verifica el cambio de estado

P la presión correspondiente a aquella temperatura

$\frac{dp}{dT}$  la inclinación de la curva

r el calor de transformación

$\frac{dr}{dT}$  la inclinación de la curva

$\sigma$  el volumen específico de la fase antes del cambio

s el volumen específico de la fase después del cambio

$\gamma_1$  el calor específico a título constante de la fase antes del cambio

$\gamma_2$  el calor específico a título constante de la fase después del cambio.

Todas magnitudes, que como es conocido, se pueden determinar experimentalmente y en efecto se han determinado, especialmente para los cambios de estado más importantes desde el punto de vista Físico Técnico y se encuentran en tablas en todos los manuales de ingeniería.

Además, dado que nuestra ecuación se ha obtenido considerando la Atropía  $\lambda$  como una nueva magnitud física unívocamente definida para cada estado de cada cuerpo o sistema termodinámico, y dado que esta magnitud (como hemos visto) sintetiza al primero y segundo principio de la Termodinámica, la verificación experimental de dicha ecuación, resulta, indirectamente como una verificación experimental tanto del primero como del segundo principio de la Termodinámica.

Podemos ahora hacer la siguiente consideración:

la ecuación (22) debe ser evidentemente verificada para cualquier valor de la temperatura  $T_0$  del refrigerante a disposición.

Aprovechando de esta consideración, vamos a escribir la (22) en la forma:

$$(23) \left\{ \frac{r}{T^2} + \frac{1}{T} (\gamma_2 - \gamma_1) - \frac{1}{T} \frac{dr}{dT} \right\} T_0 = \left\{ A \frac{dp}{dT} (s - \sigma) + \gamma_2 - \gamma_1 - \frac{dr}{dT} \right\}$$

y para que esta ecuación sea verificada para cualquier valor de  $T_0$  deberán verificarse evidentemente las dos relaciones:

$$(24) \quad \frac{r}{T^2} + \frac{1}{T} (\gamma_2 - \gamma_1) - \frac{1}{T} \frac{dr}{dT} = 0$$

$$(25) \quad A \frac{dp}{dT} (s - \sigma) + \gamma_2 - \gamma_1 - \frac{dr}{dT} = 0$$

Estas dos relaciones son también muy importantes, y multiplicando la (24) por  $T$  y restando miembro a miembro se obtiene la clásica ecuación de Clapeyron:

$$(26) \quad A T \frac{d p}{d T} = \frac{r}{s - \sigma}$$

la ecuación de Clapeyron puede obtenerse de la (22) también poniendo  $T_0 = T$ .

La ecuación (22) nos da entonces, entre otras cosas, la posibilidad de deducir la clásica ecuación de Clapeyron con otros dos procedimientos distintos que pueden agregarse a los varios procedimientos ya aplicados para obtener dicha ecuación.

La ecuación de Clapeyron, como es conocido, es muy importante para el estudio de todos los cambios de estado, por cuanto relaciona en forma bastante sencilla la inclinación de la curva  $p = f(T)$  con magnitudes que se pueden medir fácilmente  $r$ ,  $T$ ,  $s$ ,  $\sigma$ .

Pero a pesar de que la ecuación (22) es más compleja de la de Clapeyron, siendo formada de cuatro términos en vez de dos, se puede afirmar, en cambio, que en realidad es más completa por cuanto además de la inclinación de la curva  $p = f(T)$  y de las magnitudes  $r$ ,  $T$ ,  $s$ ,  $\sigma$ , relaciona también la inclinación de la curva  $r = \varphi(T)$  y los calores específicos  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  de las dos fases correspondientes a todos los sistemas univariantes de dos fases de un mismo cuerpo, esto es, a todos los cambios de estado.

Puede ser, en fin, interesante ver como se reduce la ecuación (27) haciendo  $T_0 = 0$ .

En tal caso se obtiene:

$$(27) \quad \frac{d r}{d T} = \gamma_2 - \gamma_1 + A \frac{d p}{d T} (s - \sigma)$$

idéntica a la (25) ya obtenida precedentemente.