

# Aplicación de la Termodinámica a los gases

(Continuación)

## IMPORTANCIA DE ALGUNAS FÓRMULAS OBTENIDAS ANTERIORMENTE

De lo expuesto anteriormente se deduce la importancia de la fórmula

$$67) \quad * \quad T = \frac{A}{C-c} \left( p - \frac{c\beta_1}{A} \right) \left( v + \frac{C\beta}{A} \right)$$

deducida únicamente aplicando los dos principios de Termodinámica, sin ninguna hipótesis restrictiva.

En efecto, según el primer principio (fórmulas 25 y 29)

$$\left( \frac{\delta T}{\delta p} \right)_v = \frac{Av + C\beta}{C-c}$$

$$\left( \frac{\delta T}{\delta v} \right)_p = \frac{Ap - c\beta_1}{C-c}$$

y reemplazando en la ecuación (33) obtenida por medio de los principios

$$\left( \frac{\delta T}{\delta p} \right)_v \left( \frac{\delta T}{\delta v} \right)_p = \frac{AT}{C-c}$$

se obtiene entonces la ecuación (67). En esta fórmula  $c\beta_1$  representa, según lo expuesto en pág. 226 del N.º 6 de los LOS ANALES DEL INSTITUTO DE INGENIEROS,

---

\* Es necesario observar que  $\beta$  no representa en esta ecuación una función de la temperatura, sino una función de  $p$  y  $T$ , puesto que no hemos hecho ninguna hipótesis sobre  $\beta$  para obtener ecuación 67,

el producto del calor específico a volumen constante por el límite de la razón entre el aumento de temperatura y de volumen específico en una transformación en que la energía interna quede constante; por consiguiente, si la ley de Joule fuera exacta,  $c\beta_1$  sería cero.

El término  $C\beta$  representa el producto del calor específico a presión constante por el límite de la razón entre el aumento de temperatura y de presión en una transformación en que la suma de la energía interna y  $Apv$  sea constante; es pues la experiencia clásica de Thomson.

Por otra parte, hemos demostrado que si el efecto Thomson fuera cero, la ley Gay-Lussac sería verificada.

En efecto, según los dos principios de Termodinámica (fórmula 61)

$$C\beta = AT \left( \frac{\delta v}{\delta T} \right)_p - Av$$

lo que nos da con  $\beta = 0$

$$\frac{v}{T} = f(p)$$

Se llega pues a la ley de Gay-Lussac.

Pero las experiencias realizadas demuestran que las leyes de Gay-Lussac y de Joule no son rigurosas.

Por consiguiente, la fórmula 67 es pues útil en el estudio de los gases, y ella es general puesto que se obtiene únicamente con los dos principios de Termodinámica.

Los calores específicos  $C$  y  $c$  a presión y volumen constante respectivamente son en general variables y dependen de la presión y la temperatura y sólo entre ciertos límites son aproximadamente constantes.

La fórmula (67) no es indicada en los tratados de Termodinámica que dan las fórmulas del gas perfecto o alguna ecuación de estado, sin hacer notar muchas veces los límites en que son aplicables, o en que regiones la experiencia está en desacuerdo.

#### DOS HIPÓTESIS PARA ESTABLECER UNA ECUACIÓN DE ESTADO

Admitiremos que la energía interna sea expresada por

$$(68) \quad U = Anpv + \mu$$

---

\* El término  $-\frac{c\beta_1}{A}$  se designa en Termodinámica con el nombre de presión interior y conforme a los dos principios resulta también como expresión la ecuación (62)  $-c\beta_1 = AT \frac{\delta p}{\delta T} - Ap$ , lo que permite calcularlo para una ecuación de estado cualquiera.

siendo  $n$  y  $\mu$  constantes y  $A = \frac{1}{E}$ ;  $E$  es el equivalente mecánico del calor. Como segunda hipótesis para obtener una ecuación de estado consideramos que el efecto Thomson depende sólo de  $T$ .

Hemos demostrado que la hipótesis sobre energía interna nos da ecuaciones de la forma

$$(69) \quad \frac{p v}{T} = F\left(\frac{p}{T^{n+1}}\right)$$

(Véase Anales del Instituto de Ingenieros pags. 347-348.)

Determinemos entonces la función  $F$ . En la experiencia de Thomson  $U + A p v$  queda constante por consiguiente al admitir la hipótesis sobre energía interna resultaría el producto  $p v$  constante.

De la ecuación (69) con  $p v$  constante se deduce

$$-\frac{p v}{T^2} \frac{\delta T}{\delta p} = \frac{F'}{T^{n+1}} - \frac{(n+1)}{T^{n+2}} F' \frac{\delta T}{\delta p}$$

de donde

$$T^n \frac{\delta T}{\delta p} = - \frac{F'}{F - \frac{(n+1)p}{T^{n+1}}} F'$$

Pero  $\frac{\delta T}{\delta p}$  es el efecto  $\beta$  que según nuestra hipótesis depende sólo de  $T$ . El primer miembro es una función de  $T$ , el segundo de  $\frac{p}{T^{n+1}}$ : dicha ecuación debiendo ser verificada cualesquiera que sean los valores arbitrarios atribuidos a  $T$  y  $\frac{p}{T^{n+1}}$  deberá ser una constante que designaremos por  $K$ , luego tenemos las dos ecuaciones

$$T^n \beta = K$$

$$\frac{F}{F - \frac{(n+1)p}{T^{n+1}}} F' = -K$$

La primera nos da para el efecto Thomson

$$(70) \quad \beta = \frac{K}{T^n}$$

La segunda se puede escribir en la forma

$$\frac{F'}{F} = - \frac{K}{1 - K \frac{(n+1)p}{T^{n+1}}}$$

y la integración nos da si por R designamos una constante

$$F = R \left[ 1 - K \frac{(n+1)p}{T^{n+1}} \right] \frac{1}{n+1}$$

y reemplazando en (69) obtenemos como ecuación de estado

$$71) \quad \frac{pv}{T} = R \left[ 1 - K \frac{(n+1)p}{T^{n+1}} \right] \frac{1}{n+1}$$

Para  $n = 2$  lo que corresponde a una razón entre calores específicos en el punto de inversión  $\frac{C'}{c'} = 1,5$  se obtiene la ecuación deducida por Plank al analizar las experiencias de Thomson y según el método que hemos indicado con motivo de la fórmula (61).

La fórmula obtenida por Plank es la siguiente:

$$72) \quad \frac{pv}{T} = \frac{C'}{3} \left[ \left( 1 - \frac{3\alpha p}{T^3} \right)^{\frac{1}{3}} + B \right]$$

para un efecto Thomson.

$$73) \quad \beta = \frac{\alpha}{T^2}$$

siendo B una constante. (Plank Termodinámica pág. 150. edición española). Agrega al mismo tiempo este autor que las fórmulas (72) y (73) sólo tiene una validez limitada.

Determinemos ahora otra expresión de la constante K. La relación (59) obtenida con la hipótesis sobre energía interna

$$\frac{C\beta}{Av} = n \frac{C}{c} - (n+1)$$

nos da para el punto crítico haciendo C infinito

$$\beta_c = \frac{Anvc}{c_1}$$

y la relación (63) nos da en el punto crítico

$$T_c = \frac{A n (n + 1) p_c v_c}{c_1}$$

Se deduce de las dos ecuaciones anteriores

$$\beta_c = \frac{T_c}{(n + 1) p_c}$$

La relación (70) en el punto crítico da

$$T_c^n \beta_c = K$$

luego

$$K = \frac{T_c^{n+1}}{(n+1) p_c}$$

y reemplazando en (70) se deduce para el efecto Thomson

$$74) \quad \beta = \frac{T_c}{(n+1) p_c} \cdot \left( \frac{T_c}{T} \right)^{n+1}$$

relación que ya habíamos verificado en el anhídrido carbónico,

#### LA HIPÓTESIS SOBRE ENERGÍA INTERNA DEBERÁ SER MODIFICADA

La hipótesis sobre energía interna que hemos analizado, explica pues muchas anomalías de los gases reales y que las leyes de Mariotte, Joule y Gay-Lussac no permitían explicar. Pero un análisis más detenido nos lleva a la conclusión que ella debe ser modificada como discutiremos a continuación.

Pero la hipótesis al analizarla ante los dos principios fundamentales de Termodinámica nos dió una serie de consecuencias interesantes.

Cada una de estas consecuencias, siendo más general que la hipótesis misma, un análisis de ellas separadamente aplicando los dos principios fundamentales nos permitiría elegir la más satisfactoria conforme a los nuevos fenómenos que se trata de explicar.

Determinaremos previamente algunas relaciones que nos servirán para discutir un punto débil de la hipótesis citada. Designemos

$$75) \quad \Delta = \frac{1}{v} \left( \frac{\delta(pv)}{\delta p} \right)_T = 1 + \frac{p}{v} \left( \frac{\delta v}{\delta p} \right)_T$$

$$76) \quad \Delta' = \frac{T}{v} \left( \frac{\delta v}{\delta T} \right)_p - 1$$

$$77) \quad \Delta'' = \frac{T}{p} \left( \frac{\delta p}{\delta T} \right)_v - 1$$

Siendo T una función de p y v se deduce

$$dT = \frac{\delta T}{\delta p} dp + \frac{\delta T}{\delta v} dv$$

de donde con T constante

$$78) \quad \left( \frac{\delta v}{\delta p} \right)_T = - \frac{\left( \frac{\delta T}{\delta p} \right)_v}{\left( \frac{\delta T}{\delta v} \right)_p}$$

pero, de (76) y (77) se deduce

$$\left( \frac{\delta T}{\delta v} \right)_p = \frac{1}{1 + \Delta'} \cdot \frac{T}{v}$$

$$\left( \frac{\delta T}{\delta p} \right)_v = \frac{1}{1 + \Delta''} \cdot \frac{T}{p}$$

y reemplazando en (78)

$$-\left( \frac{\delta v}{\delta p} \right)_T = \left( \frac{(1 + \Delta')}{(1 + \Delta'')} \right) \frac{v}{p}$$

Llevando este valor en (75) obtenemos:

$$79) \quad 1 - \Delta = \frac{1 + \Delta'}{1 + \Delta''}$$

Según los dos principios de la Termodinámica (ecuaciones 61 y 62) obtenemos

$$80) \quad \Delta' = \frac{C\beta}{Av}$$

$$81) \quad \Delta'' = -\frac{c\beta_1}{Ap}$$

Se deduce de las tres ecuaciones últimas que si dos cualesquiera de las cantidades  $\Delta$ ,  $\Delta'$ ,  $\Delta''$  son cero la tercera también lo será igualmente. Si el efecto Thomson es cero y si además la ley de Joule se verificase  $\beta_1$  sería cero y entonces resultaría  $\Delta$  igual cero lo que significaría según (79) que la ley de Mariotte sería verificada.

Pasemos ahora a analizar la hipótesis sobre energía interna. Si la energía dependiera solamente del producto  $p v$ , la razón entre los calores específicos sería entonces

$$\frac{C}{c} = \frac{p \left( \frac{\delta v}{\delta T} \right)_p - \frac{p v}{T}}{v \left( \frac{\delta p}{\delta T} \right)_p - \frac{p v}{T}}$$

puesto que dicha relación es válida para el caso en que *la energía interna sea una función cualquiera del producto  $p v$*  (Anales del Instituto de Ingenieros N.º 6 pág. 236 y N.º 7 pág. 343 y 344),

Pero si designamos

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

la ecuación anterior se puede escribir en la forma

$$82) \quad \frac{C}{c} = \frac{\left( \frac{\delta R}{\delta T} \right)_p}{\left( \frac{\delta R}{\delta T} \right)_v}$$

Haciendo igualmente  $\frac{p v}{T} = R$  las ecuaciones generales deducidas únicamente con los dos principios de Termodinámica, ecuaciones (61) y (62) se escriben

$$83) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{C \beta}{A v} = \frac{T}{R} \left( \frac{\delta R}{\delta T} \right)_p \\ \frac{-c \beta_1}{A p} = \frac{T}{R} \left( \frac{\delta R}{\delta T} \right)_v \end{array} \right.$$

Dividiendo las dos últimas se deduce

$$84) \quad \frac{C}{c} = - \frac{\beta_1}{\beta} \cdot \frac{v}{p} \cdot \frac{\left( \frac{\delta R}{\delta T} \right)_p}{\left( \frac{\delta R}{\delta T} \right)_v}$$

como expresión general para la razón entre los calores específicos según los dos principios fundamentales de Termodinámica.

En el caso particular de la hipótesis que estudiamos, hemos obtenido la relación (82).

Luego entonces se deduce de ambas relaciones

$$* \quad 85) \quad \frac{\beta}{\beta_1} = \frac{v}{p}$$

Relación interesante puesto que  $\beta$  representa el límite de la razón entre los aumentos de temperatura y de presión en una transformación con  $U + A p v$  constante, es la experiencia clásica de Thomson;  $\beta_1$  es el límite de la razón entre los

\* A partir de una ecuación de estado, como las de Callendar, Clausius, Vander Wals se puede por medio de los dos principios fundamentales determinar las cantidades  $\beta$  y  $\beta_1$  siguiendo el método general indicado más adelante en problema V. Entonces se podrá comparar los resultados con los dados por fórmula (85).

\*\* Las ecuaciones (61) y (33),

$$C\beta + Av = AT \frac{\delta v}{\delta T}$$

$$C - c = AT \frac{\delta v}{\delta T} \frac{\delta p}{\delta T}$$

nos dan dividendos ambas ecuaciones

$$\frac{C\beta + Av}{C - c} = \frac{\delta T}{\delta p}$$

y la hipótesis de energía interna proporcional al producto  $p v$  nos da para el calor específico a volumen constante que hemos verificado en el anhídrido carbónico

$$(a) \quad c = Anv \frac{\delta p}{\delta T}$$

de donde reemplazando en la anterior se obtiene

$$\frac{C\beta + Av}{C - c} = \frac{Anv}{c}$$

Reemplazando  $\frac{C\beta + Av}{C - c} = \frac{\delta T}{\delta p}$  que no es más que una fórmula deducida con el primer principio de Termodinámica (25) en ecuación 87 se deduce

$$T = \left[ p + \frac{c p \beta}{Av} \right] \frac{\delta T}{\delta p}$$

relación interesante de estudio en los vapores saturados en que como se sabe  $p$  sólo depende de  $T$ .

aumentos de temperatura y de volumen en una transformación en que la energía interna  $U$  fuera constante es decir  $\frac{dT}{dv}$

Si reemplazamos en la ecuación deducida únicamente con los dos principios (67).

$$86) \quad T = \frac{\Lambda}{C-c} \left[ p - \frac{c\beta_1}{A} \right] \left[ v + \frac{C\beta}{A} \right]$$

se obtiene

$$87) \quad ** \quad T = \frac{A}{C-c} \left( p + \frac{c p \beta}{A v} \right) \left( v + \frac{C \beta}{A} \right)$$

siendo  $C$  y  $c$  los calores específicos variables con la presión y la temperatura.

Por consiguiente, resultaría que la presión \* interior  $-\frac{c\beta_1}{A} = \frac{c p \beta}{A v}$  puede ser positiva o negativa según sea el signo del efecto Thomson. Según las experiencias de Amagat \*\* la presión interior puede ser positiva, cero o negativa en el hidrógeno; la fórmula de Van der Waals no explicaría este fenómeno, pues ella da como presión interior

$$-\frac{c\beta_1}{A} = \frac{a}{v^2}$$

siendo  $a$  una constante.

En la hipótesis que analizamos si el efecto Thomson fuera cero, lo serían igualmente la presión interior, y según 79, se tendría

$$\Delta = 0$$

es decir

$$\left( \frac{\partial p v}{\partial p} \right)_T = 0$$

Amagat, cuyas experiencias son muy conocidas, ha trazado para diversos gases las isothermas, llevando en ordenadas los productos  $p v$  y en abscisas las presiones, y obtenido como lugar geométrico de los mínimos de los productos  $p v$  una curva de forma parabólica. Esta curva se obtendría por las relaciones

\* La presión interior se determina a partir de una ecuación de estado aplicando la ecuación general (62)

$$-\frac{c\beta_1}{A} = T \frac{\partial p}{\partial T} - p$$

\*\* H. Amagat. La Statiques des fluides, pág. 123 (1917).

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

$$\left( \frac{\delta p v}{\delta p} \right)_T = 0$$

siendo la primera la ecuación de estado.

Considerando la ecuación de estado y sucesivamente las condiciones  $\beta_1 = 0$  y  $\beta = 0$  se obtendría dos curvas análogas a las anteriores.

Según la hipótesis sobre energía interna, las tres curvas deberían coincidir, lo que la experiencia parece no verificar.

Demostremos ahora que en la ecuación de Van der Waal, la presión interior debe ser modificada. Esta ecuación da como presión interior

$$-\frac{c\beta_1}{A} = \frac{a}{v^2}$$

siendo  $a$  una constante. Consideremos ahora los puntos de la curva de los mínimos de  $p v$ , es decir, en que se tiene

$$\left( \frac{\delta p v}{\delta p} \right)_T = 0$$

y según (75)

$$\Delta = 0$$

por consiguiente, según 79, 80 y 81,

$$\Delta' = \Delta''$$

o sea

$$\frac{C\beta}{A v} = -\frac{c\beta_1}{A p}$$

y reemplazando ahora el valor

$$-\frac{c\beta_1}{A} = \frac{a}{v^2}$$

dado por Van der Waals, obtenemos que en todos los puntos de la curva de los mínimos de  $p v$  debe verificarse

$$C\beta = \frac{a}{p v}$$

Pero en algunas regiones de esa curva de mínimos  $p v$  será aproximadamente proporcional a  $T$ , y por otra parte, si las variaciones de  $C$  son pequeñas, resulta-

ría que el efecto Thomson  $\beta$  debería variar aproximadamente en razón inversa de la temperatura absoluta. Hemos indicado que Rose-Innes interpretaba sus experiencias en el hidrógeno por la relación  $\beta = \frac{b}{T} - m$  siendo  $b$  y  $m$  constantes; ¿pero entonces las experiencias de Thomson serían inexactas y válidas sólo aproximadamente para cierto número de gases entre los límites de las experiencias realizadas?

Pero admitida válida la ecuación de Van der Waals en el hidrógeno, ella debería explicar las variaciones de la presión interior que puede ser positiva, cero o negativa según las experiencias de Amagat; y se llega nuevamente a la conclusión que el término  $\frac{a}{v^2}$  no expresa bien la *presión interior de un fluido* ni aun cualitativamente.

#### UNA RELACIÓN DEDUCIDA DE LOS DOS PRINCIPIOS. CONSIDERACIONES SOBRE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES

Es interesante establecer una nueva relación con los dos principios de Termodinámica. Si reemplazamos  $\Delta'$  y  $\Delta''$  expresadas en ecuaciones 80 y 81 en 79 obtenemos

$$1 - \Delta = \frac{1 + \frac{C\beta}{Av}}{1 - \frac{c\beta_1}{Ap}}$$

y reemplazando en la ecuación general 67 el valor  $c\beta_1$  deducido de esta relación se deduce

$$88 \quad T = \frac{A}{(C-c)} \frac{pv \left( 1 + \frac{C\beta}{Av} \right)^2}{(1 - \Delta)}$$

Pero  $\Delta$  tiene por expresión según 75

$$\Delta = \frac{1}{v} \left( \frac{\delta pv}{\delta p} \right) T$$

que se puede escribir en la forma siguiente haciendo

$$\frac{pv}{T} = R$$

$$\Delta = \frac{pT}{pv} \left( \frac{\delta \frac{pv}{T}}{\delta p} \right)_T = \frac{p}{R} \left( \frac{\delta R}{\delta p} \right)_T$$

Según fórmula (61)

$$\frac{C\beta}{Av} = \frac{T^2}{v} \left( \frac{\delta \frac{v}{T}}{\delta T} \right)_p$$

que se puede escribir

en la forma

$$\frac{C\beta}{Av} = \frac{T}{R} \left( \frac{\delta R}{\delta T} \right)_p$$

por consiguiente, reemplazando en 88 se obtiene

$$89) \quad \frac{C-c}{A} = \frac{R \left[ 1 + \frac{T}{R} \left( \frac{\delta R}{\delta T} \right)_p \right]^2}{1 - \frac{p}{R} \left( \frac{\delta R}{\delta p} \right)_T} = \frac{R \left[ 1 + \left( \frac{\delta LR}{\delta LT} \right)_p \right]^2}{1 - \left( \frac{\delta LR}{\delta Lp} \right)_T}$$

Esta ecuación no es más que una transformación de la expresión conocida,

$$T = \frac{C-c}{A} \frac{\delta T}{\delta p} \cdot \frac{\delta T}{\delta v}$$

lo que es fácil verificar

Del estudio sobre la hipótesis de la energía interna

$$U = Anpv + \mu$$

hemos demostrado que  $\frac{pv}{T}$  es decir R, y los calores específicos dependen sólo de una variable la entropía S (ecuaciones 53, 57, 58) de donde resultaría que la diferencia entre los calores específicos dependería sólo de R. Por consiguiente, si hacemos en ecuación 89

$$\frac{C-c}{A} = F(R)$$

y resolvemos la ecuación de derivadas parciales 89, se tendría una solución más general, de la cual la hipótesis sobre energía interna

$$U = An p v + \gamma$$

sería sólo un caso particular.

Son interesantes estas observaciones sobre la ecuación (89) si se estudia las leyes de Amagat sobre los estados correspondientes\*.

«Puede creerse, dice Amagat, que el teorema de estados correspondientes, como una serie de leyes establecidas, sea una consecuencia de la forma particular de la ecuación de estado de Van der Waals. Es fácil disipar esta ilusión y se puede demostrar que toda ecuación de estado homogénea que contiene tres constantes características, conduce a una ecuación de estado reducida independiente de estas constantes y de carácter universal.»

La noción de estados correspondientes, según Amagat, cuando se ensaya de aplicarla a todos los flúidos, se llega a la conclusión de que es necesario dividir los cuerpos en grupos particulares para los cuales resulta entonces verificada con un alto grado de aproximación. Así por ejemplo, Leduc ha llegado de sus investigaciones relativas a los calores específicos a la conclusión de restringir la *noción de correspondencia a los flúidos de la misma atomicidad.*

#### UNA CONSECUENCIA IMPORTANTE DE LA HIPÓTESIS SOBRE ENERGÍA INTERNA

Partiendo de la hipótesis sobre energía interna, hemos demostrado que los *calores específicos dependían sólo de la entropía.* Esta consecuencia siendo más general podrá explicar los fenómenos que la hipótesis sobre la energía interna no explicaba. La analizaremos entonces ante los dos principios y deduciremos la expresión correspondiente de la ecuación de estado y de energía interna.

Sean  $C$  y  $c$  los calores específicos

$$90 \quad \left\{ \begin{array}{l} C = \frac{1}{\varphi'(S)} \\ c = \frac{1}{f'(S)} \end{array} \right.$$

siendo  $\varphi'(S)$  y  $f'(S)$  funciones de la entropía y derivadas de  $\varphi$  y  $f$  respectivamente.

Los dos principios fundamentales de Termodinámica (ecuaciones 35 y 36) nos dan

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C}{T}$$

\* H. Amagat, *La Statique de fluides* (pág. 102) año 1917.

\* Si los calores específicos tienden a cero, la entropía tendería a un valor constante; se llegaría al principio de Nerst.

$$\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_v = \frac{c}{T}$$

por consiguiente

$$\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_p = \frac{1}{\varphi'(S) T}$$

$$\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_v = \frac{1}{f'(S) T}$$

Si por  $\beta$  designamos una función de la presión la integración de la primera nos da

$$91) \quad T = \beta e^{\varphi}$$

Análogamente integrando la segunda y designando por  $\alpha$  una función de volumen

$$92) \quad T = \alpha e^f$$

De (91 y (92) se deduce

$$L T = L \beta + \varphi$$

$$L T = L \varphi + f$$

de donde con T constante obtenemos

$$93) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\beta'}{\beta} + \varphi' \left(\frac{\delta S}{\delta p}\right)_T = 0 \\ \frac{\alpha'}{\alpha} + f' \left(\frac{\delta S}{\delta v}\right)_T = 0 \end{array} \right.$$

y entonces

$$94) \quad \frac{\alpha' \beta'}{\alpha \beta} = \varphi' f' \left(\frac{\delta S}{\delta p}\right)_T \left(\frac{\delta S}{\delta v}\right)_T$$

Los dos principios, fórmulas 35 y 36 nos dan

$$\left(\frac{\delta S}{\delta p}\right)_T = -A \left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\delta S}{\delta v}\right)_T = A \left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v$$

y la fórmula (33)

$$T = \frac{C-c}{A} \frac{\delta T}{\delta p} \frac{\delta T}{\delta v}$$

De esas tres últimas relaciones se obtiene

$$\frac{C-c}{T} = A \frac{\delta p}{\delta T} \frac{\delta v}{\delta T} = -\frac{1}{A} \left(\frac{\delta S}{\delta p}\right)_T \left(\frac{\delta S}{\delta v}\right)_T$$

y reemplazando en 94

$$-\frac{\alpha' \beta'}{\alpha \beta} = \frac{C-c}{T} A \varphi' f'$$

pero según 92

$$T = \alpha e^f$$

luego

$$95) \quad \frac{\alpha' \beta'}{\beta} = -\frac{(C-c) A \varphi' f'}{e^f} = W$$

W. designa una función de la entropía S solamente. Con S constante obtenemos

$$96) \quad \frac{\beta'}{\beta} \alpha'' \left(\frac{\delta v}{\delta p}\right)_S + \alpha' \left[\frac{d \frac{\beta'}{\beta}}{d p}\right] = 0$$

De (91) y (92) obtenemos

$$\beta e^\varphi = \alpha e^f$$

y con S constante

$$\frac{\beta'}{\alpha'} \left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_S = \frac{e^f}{e^\varphi} = \frac{\beta}{\alpha}$$

Eliminando  $\left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_S$  entre esta ecuación y la 96 obtenemos

$$\frac{\alpha \alpha''}{\alpha'^2} = -\frac{\beta^2}{\beta'^2} \left( \frac{d \frac{\beta'}{\beta}}{d p} \right)$$

que se puede también escribir en la forma siguiente

$$1 + \frac{\alpha^2}{\alpha'^2} \left( \frac{d \frac{\alpha'}{\alpha}}{d v} \right) = -\frac{\beta^2}{\beta'^2} \frac{d \frac{\beta'}{\beta}}{d p}$$

Pero  $\alpha$  es una función de  $v$  y  $\beta$  de  $p$ , por consiguiente el primer miembro es una función de  $v$  y el segundo de  $p$ . Esa relación debiendo ser verificada siempre cualquiera que sean los valores arbitrarios atribuidos a  $p$  y  $v$  deberá ser una constante que designaremos por  $\mu$  y tenemos para obtener  $\alpha$  y  $\beta$  las dos ecuaciones

$$-\frac{\beta^2}{\beta'^2} \frac{d \frac{\beta'}{\beta}}{d p} = \mu$$

$$1 + \frac{\alpha^2}{\alpha'^2} \frac{d \frac{\alpha'}{\alpha}}{d v} = \mu$$

La primera nos da designando por  $m'$  y  $m_1$  dos constantes

$$97) \quad \beta = m' (\mu p + m_1) \frac{1}{\mu}$$

y la segunda

$$98) \quad \alpha = n' [(1-\mu) v + n_1] \frac{1}{1-\mu}$$

$n'$  y  $n_1$  siendo dos nuevas constantes.

Luego las ecuaciones (91) y (92) podemos escribirlas en la forma

$$99) \quad \begin{cases} T = N(p + \gamma) \frac{1}{\mu} e^{\psi} \\ T = M(v + \delta) \frac{1}{1-\mu} e^{\phi} \end{cases}$$

siendo  $\gamma = \frac{m_1}{\mu}$  y  $\delta = \frac{n_1}{1-\mu}$

Estas ecuaciones dan pues la solución del problema  $\varphi$  y  $f$  son funciones de la entropía cuyas derivadas figuran en ecuaciones (90). Elevando la primera al exponente  $\mu$  y la segunda a  $\mu-1$  y dividiendo ambas ecuaciones se obtiene

$$(100) \quad \frac{(p + \gamma) (v + \delta)}{T} = \frac{(\mu-1) f - \mu \varphi}{N^\mu M^{1-\mu}}$$

El segundo miembro es una función de la entropía  $S$  que designaremos por  $R$

$$\frac{(p + \gamma) (v + \delta)}{T} = R$$

Si se toma como variable  $p$  y  $T$  resulta entonces una ecuación de estado de la forma

$$\frac{(p + \gamma) (v + \delta)}{T} = F \left[ \frac{p + \gamma}{T^\mu} \right]$$

y con variables  $v$  y  $T$  (ecuaciones 100 y 69)

$$\frac{(p + \gamma) (v + \delta)}{T} = F_1 \left[ T (v + \delta)^{\frac{1}{\mu-1}} \right]$$

siendo  $F$  y  $F_1$  funciones que la teoría deja indeterminadas.

Como expresión de los calores específicos a presión y volumen constante, lo que es fácil establecer resultan \*

$$101 \quad \begin{cases} C = \frac{A R \mu}{1 - A \mu R'} \\ c = \frac{A R (\mu - 1)}{1 - A (\mu - 1) R'} \end{cases}$$

siendo  $R$  una función de la entropía únicamente según 100 y  $R'$  su derivada respecto a  $S$ .

\* Haciendo  $R = \frac{f}{f' A n}$  en ecuación 53 se deduce

$$R' = \frac{1}{A n} \left( 1 - \frac{f f''}{f'^2} \right)$$

y las ecuaciones (57) y (58) se pueden expresar en función de  $R$  y  $R'$ . Se obtiene entonces las ecuaciones 101 para  $\mu - 1 = n$

Determinemos ahora la energía interna  $U$ . Según los dos principios de Termodinámica (fórmulas 35 y 36)

$$\left( \frac{\delta S}{\delta p} \right)_T = -A \left( \frac{\delta v}{\delta T} \right)_p$$

$$\left( \frac{\delta S}{\delta v} \right)_T = A \left( \frac{\delta p}{\delta T} \right)_v$$

y según ecuaciones 93 y 90

$$\left( \frac{\delta S}{\delta p} \right)_T = -\frac{\beta'}{\beta \varphi'} = -\frac{C \beta'}{\beta}$$

$$\left( \frac{\delta S}{\delta v} \right)_T = -\frac{\alpha'}{\alpha f'} = -\frac{c \alpha'}{\alpha}$$

por consiguiente

$$A \left( \frac{\delta v}{\delta T} \right)_p = \frac{C \beta'}{\beta}$$

$$A \left( \frac{\delta p}{\delta T} \right)_v = -\frac{c \alpha'}{\alpha}$$

Según los dos principios de Termodinámica (ecuaciones 7 y 8)

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

$$c = \left( \frac{\delta U}{\delta T} \right)_v$$

luego reemplazando en las ecuaciones anteriores e integrando

$$U + A p v = A v \frac{\beta}{\beta^2} + F(p)$$

$$-U = A p \frac{\alpha'}{\alpha} + F_1(v)$$

Sumando ambas ecuaciones y reemplazando los valores ya obtenidos para  $\alpha$ ,

$\alpha'$ ,  $\beta$  y  $\beta'$  obtenemos

$$A p v = A v (\mu p + m_1) + A p [(1-\mu) v + n_1] + F(p) + F_1(v)$$

y separando las variables

$$-A p n_1 - F(p) = A v m_1 + F_1(v)$$

relación que debe verificarse siempre, cualesquiera que sean los valores arbitrarios atribuidos a  $p$  y  $v$ , luego designando por  $B$  una constante

$$A v m_1 + F_1(v) = B$$

de donde

$$F_1(v) = B - A v m_1$$

y reemplazando este valor en la expresión de la energía interna obtenemos

$$U = -A p \frac{\alpha}{\alpha'} + A v m_1 - B$$

y llevando los valores de  $\alpha$  y  $\alpha'$

$$U = A p [(\mu - 1)v + n_1] + A v m_1 - B$$

que se puede escribir en la forma

$$102) \quad U = A (\mu - 1) \left( p + \frac{m_1}{\mu - 1} \right) \left( v + \frac{n_1}{\mu - 1} \right) + \text{Cte}$$

siendo según 97, 98 y 99

$$\gamma = \frac{m_1}{\mu}$$

$$\delta = \frac{n_1}{1 - \mu}$$

Debemos observar que las funciones  $\varphi'$  y  $f'$  no pueden ser arbitrarias ellas deben satisfacer una relación que vamos a establecer. Determinemos el producto  $\frac{\alpha' \beta'}{\beta}$

Se obtiene fácilmente

$$\frac{\alpha' \beta'}{\alpha} = \frac{n' [(1 - \mu) v + n_1]^{1-\mu}}{\mu p + m_1}$$

v considerando 99 se deduce

$$\frac{\alpha' \beta'}{\beta} = \frac{m'^{\mu}}{n'^{\mu-1}} e^{\mu \varphi - \mu f}$$

En el segundo miembro tenemos una relación entre  $\varphi$ ,  $f$  que son funciones de la entropía, pero según 95 reemplazando  $C$  y  $c$  por sus valores dados por 90

$$\frac{\alpha' \beta'}{\beta} = - \frac{\left( \frac{1}{\varphi'} - \frac{1}{f'} \right) A \varphi' f'}{e^f}$$

y reemplazando en la ecuación anterior obtendremos

$$103) \quad \frac{m'^{\mu}}{n'^{\mu-1}} e^{\mu \varphi - (\mu-1)f} = (\varphi' - f') A$$

lo que demuestra que  $\varphi'$  y  $f'$  de relación (90) no pueden ser arbitrarios sino que existe una relación entre los calores específicos.

$$\begin{aligned} \text{Para } m_1 &= 0 \\ n_1 &= 0 \end{aligned}$$

hemos visto ya que el significado de  $\mu-1$  es

$$\mu-1 = \frac{c'}{C'-c'}$$

siendo  $C'$  y  $c'$  los calores específicos correspondientes al punto de inversión en que el efecto Thomson es cero, como hemos demostrado para la hipótesis sobre energía interna \*

$$U = Anpv + \mu$$

ALGUNOS PROBLEMAS COMO APLICACIÓN DE LAS FÓRMULAS DEDUCIDAS ANTERIORMENTE

*Problema 1.* Conocida la ecuación de estado

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

deducir las expresiones de los calores específicos.

La ecuación de estado nos da  $\left( \frac{\delta T}{\delta p} \right)_v$  y  $\left( \frac{\delta T}{\delta v} \right)_p$  y reemplazando estos valores en ecuación (33) obtendremos la diferencia entre los calores específicos

\* Consultar págs. 347 a 352 de los LOS ANALES DEL INSTITUTO DE INGENIEROS N.º 7.

$$C_{-c} = \varphi(p, T)$$

Determinemos ahora  $\frac{\delta^2 v}{\delta T^2}$  correspondiente a la ecuación de estado, y expresemos dicho valor en función  $p$  y  $T$ ; reemplazando en ecuación (38)

$$\frac{1}{T} \left( \frac{\delta C}{\delta p} \right)_T = -A \frac{\delta^2 v}{\delta T^2}$$

y efectuando la integración obtenemos  $C$ . Es necesario observar que la integración introduce una función arbitraria de  $T$ .

*Problema II.* Conocida la ecuación de estado

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

determinar los calores específicos aplicando fórmulas (42), en las cuales la primera representa el calor específico a presión constante y la segunda el calor específico a volumen constante. Comparar los resultados así obtenidos con los del problema anterior.

*Problema III.*—Determinar la razón entre los calores específicos para la ecuación de estado

$$\frac{pv}{T} = R - \frac{\mu R}{T^n v}$$

aplicando fórmulas (42);  $\mu, R$  y  $n$  son constante.

Las fórmulas (42) nos dan para la razón entre los calores específicos

$$\frac{C}{c} = \frac{p \frac{\delta v}{\delta T} - \frac{pv}{T}}{v \frac{\delta p}{\delta T} - \frac{pv}{T}}$$

se obtiene como solución

$$\frac{C}{c} = \frac{(n+1)}{n \left( 2 - \frac{RT}{pv} \right)}$$

Para el punto crítico se tendría, puesto que  $C$  tiende a infinito

$$2 - \frac{RT_c}{p_c v_c} = 0$$

*Problema IV.*—Determinar la expresión de los calores específicos en las hipótesis expresadas por ecuaciones (68) y (71).

La primera da para el calor específico a volumen constante

$$c = A n v \frac{\delta p}{\delta T}$$

y la ecuación (71) da el valor de  $\frac{\delta p}{\delta T}$ . Análogamente se determina C.

Es interesante observar que si hacemos

$$\frac{p v}{T} = R'$$

la razón entre los calores específicos se puede escribir

$$\frac{C}{c} = \frac{p \frac{\delta v}{\delta T} - \frac{p v}{T}}{v \frac{\delta p}{\delta T} - \frac{p v}{T}}$$

o lo que es equivalente

$$\frac{C}{c} = \frac{\left( \frac{\delta R'}{\delta T} \right)_p}{\left( \frac{\delta R'}{\delta T} \right)_v}$$

Problema V. Dada la ecuación de estado

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

determinar  $\beta$  y  $\beta_1$  aplicando solamente los dos principios fundamentales de Termodinámica.

Según los dos principios fórmulas generales (61) y (62).

$$C\beta = A T \left( \frac{\delta v}{\delta T} \right)_p - A v$$

$$-c\beta_1 = A T \left( \frac{\delta p}{\delta T} \right)_v - A p$$

La ecuación de estado da  $\frac{\delta v}{\delta T}$  y  $\frac{\delta p}{\delta T}$ , y el método indicado en problema I da las expresiones de C y c lo que permite obtener  $\beta$  y  $\beta_1$ . Hemos demostrado anteriormente que si la energía interdependiera solamente del producto p v se tendr

$$\frac{\beta}{\beta_1} = - \frac{v}{p} \quad (\text{fórmula 85}).$$

(Continuará).