

Aplicación de la Termodinámica a los gases

(Conclusión)

RESUMEN DE LAS DIVERSAS HIPÓTESIS ANALIZADAS ANTERIORMENTE, BOLTZMANN Y LA TEORÍA CINÉTICA

Nuestro objeto en el presente estudio no era únicamente exponer en forma sumaria los dos principios de Termodinámica y las fórmulas que el lector puede encontrar en los diversos tratados de Termodinámica, sino analizar algunas nuevas hipótesis ante la experiencia de los gases reales y que resumo brevemente a continuación.

Si la energía interna dependiera únicamente del producto $p v$ las fórmulas (42) sobre calores específicos son válidas y ellas dan una explicación de su variación con la presión y temperatura. La presión interior es entonces (fórmula (85).

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

En una transformación isotérmica se tendría (ecuación 31)

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

Si la energía interna es proporcional a $p v$ según fórmula 64

$$\frac{p v}{T} = \frac{c}{A n} \left(1 - \frac{\beta n p}{T}\right)$$

siendo c el calor específico a volumen constante

De (64) y (63) se obtiene para el calor específico presión constante

$$C = \frac{A}{\frac{T}{(n+1)pv} - \frac{\beta}{v}}$$

siendo $n = \frac{c'}{C'-c'}$. En el punto crítico se tendría entonces

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

La hipótesis sobre energía interna explicaba diversos fenómenos en los gases reales, pero como hemos indicado anteriormente ella debería ser modificada. Se presentaba entonces una nueva hipótesis «los calores específicos dependen sólo de la entropía». Hemos demostrado que entonces la ecuación de estado es de la forma

$$(103) \quad (p+a)(v+b) = RT$$

siendo a y b constantes y R tiene por expresión si se elige como variable v y T

$$(104) \quad R = f \left[T (v+b)^{\frac{1}{\mu-1}} \right]$$

Para $a = b = 0$ hemos visto que

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

siendo C' y c' los calores específicos para el punto de inversión en que el efecto Thomson $\beta = 0$

Si el calor específico a volumen constante dependiera sólo de T la ecuación 37

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

deducida por medio de los dos principios nos da

$$\frac{\delta^2 p}{\delta T^2} = 0$$

e integrando

$$(105) \quad p = T f(v) + \varphi(v)$$

siendo f y φ funciones arbitrarias del volumen específico v. Varias fórmulas propuestas por diversos físicos pertenecen a este tipo entre ellas la de Van der Waals. De (103), (104) y (105) se deduce como solución

$$\frac{(p+a)(v+b)}{T} = R' - \frac{c}{T(v+b)^{\mu-1}}$$

siendo a, b, c, R' constantes y

$$\mu-1$$

una constante que tiene por valor $\frac{c'}{C'-c'}$ para a = b = 0

L. Boltzmann, cuya autoridad en teoría cinética de los gases es conocida, nos dice lo siguiente: «Cualesquiera que sea la ley f(r) de la distancia r de los centros, bajo la misma restricción relativa a la extensión del dominio atractivo se encuentran siempre la misma fórmula *.

$$\frac{p(v-\rho)}{T} = R' - \frac{A}{v-\rho}$$

siendo

$$\rho = \frac{2}{3} \alpha E$$

α es la mitad del volumen ocupado por el espacio crítico, E la razón del diámetro molecular al espesor en el cual la atracción ejerce su influencia.

En pág. 149, Vol. II de la obra citada de Boltzmann, dice lo siguiente: «Un método más general para establecer una mejor concordancia de la fórmula primitiva de Van der Waall, consistiría en introducir en las expresiones $\frac{a}{v^2}$ y v-b que figuran en dicha fórmula en lugar de las constantes funciones del volumen y de la temperatura que se determinaría empíricamente o aun de una manera general reemplazar estas expresiones $\frac{a}{v^2}$ y v-b por funciones análogas que se trataría de adaptar lo mejor posible a las experiencias y que naturalmente deberían ser escogidas de tal manera que se pudiera conservar el mismo carácter cualitativo a los teoremas relativos al estado crítico y a la licuefacción. Clausius y Sarrau han modificado la fórmula de de Van der Waal en este sentido. Estos autores también han sido guiados por ideas teóricas. Sin embargo sus ecuaciones tienen más el carácter de fórmulas aproximadas empíricas, y no me extenderé más aquí sobre estas fórmulas sin querer naturalmente discutir su utilidad práctica».

Posteriormente Amagat ** cuyos estudios y experiencias en los gases son muy importantes, ha establecido una serie de leyes y generalizado la teoría de los estados correspondientes.

Si referimos las isotermas a dos ejes ortogonales, para dos gases del mismo índice atómico y en dos hojas transparentes, llevamos en ordenadas los logaritmos de las presiones y en abcisas los logaritmos de los volúmenes, se ha observado que

* L. Boltzmann.—*Leçons sur la théorie des gaz*. Vol II pág. 261. Signification de la constante b de la loi de Van der Waals. (Traduction A. Gallotti. 1902.

** E. H. Amagat. *La Statiques des fluides* (1917).

basta una simple traslación paralela para efectuar la coincidencia de las curvas trazadas en dichas hojas.

Se comprende la importancia que tienen estos resultados y se ve al mismo tiempo la posibilidad de *establecer una teoría general de la materia en estado fluido*.

VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN DE UNA PERTURBACIÓN EN UN FLUIDO

Según el primer principio de Termodinámica (ecuación 31)

$$106) \quad \left(\frac{\delta p}{\delta v} \right)_T = - \frac{p}{v} \frac{\left(1 - \frac{c \beta_1}{A p} \right)}{\left(1 + \frac{C \beta}{A v} \right)}$$

Consideremos ahora la relación muy conocida

$$107) \quad \left(\frac{\delta p}{\delta v} \right)_Q = \frac{C}{c} \left(\frac{\delta p}{\delta v} \right)_T$$

que hemos demostrado anteriormente (ANALES DEL INST. DE ING) N.º 4 pág. 216). Es necesario observar que esta última ecuación nada tiene que ver con la validez de los dos principios de Termodinámica.

Se deduce de (106) y (107)

$$108) \quad \left(\frac{\delta p}{\delta v} \right)_Q = - \frac{C}{c} \frac{p}{v} \frac{\left(1 - \frac{c \beta_1}{A p} \right)}{\left(1 + \frac{C \beta}{A v} \right)}$$

En *hidrodinámica* se establece que la velocidad de propagación V de una perturbación en un fluido, suponiendo que ella se haga por ondas esféricas y que la perturbación sea adiabática, satisface la ecuación

$$109) \quad \left(\frac{\delta p}{\delta v} \right)_Q = - \frac{V^2}{v^2}$$

Reemplazando en (108) obtenemos la expresión

$$110) \quad V^2 = \frac{C p v}{c} \frac{\left(1 - \frac{c \beta_1}{A p} \right)}{\left(1 + \frac{C \beta}{A v} \right)}$$

En un gas perfecto según los dos principios de Termodinámica

$$\beta_1 = \beta = 0$$

pero éste es un caso ideal.

En un gas real parece que la razón entre el cuadrado de la velocidad y el producto $p v$ debería ser aproximadamente una constante, como vamos a tratar de demostrar a continuación. De (107) y (109) se obtiene

$$111) \quad -\frac{V^2}{v^2} = \frac{C}{c} \left(\frac{\delta p}{\delta v} \right)_T$$

y por consiguiente según (110) y (111)

$$111') \quad * \quad \frac{V^2}{p v} = \frac{C}{c} \frac{\left(1 - \frac{c \beta_1}{A p} \right)}{\left(1 + \frac{C \beta}{A v} \right)} = -\frac{C}{c} \frac{v}{p} \left(\frac{\delta p}{\delta v} \right)_T$$

En la hipótesis de que la energía interna dependa solamente del producto $p v$, hemos demostrado la relación (ecuación 85)

$$112) \quad \frac{\beta_1}{p} = -\frac{\beta}{v}$$

Si la energía interna es proporcional al producto $p v$, hipótesis con la cual hemos explicado un gran número de fenómenos en los gases reales, hemos establecido una relación entre β , v y los calores específicos variables del gas con la presión y la temperatura (ecuación 59)

$$113) \quad C \beta = A v \left[n \cdot \frac{C}{c} - (n+1) \right]$$

siendo n una constante

$$114) \quad n = \frac{c'}{C' - c'}$$

y C' y c' los calores específicos correspondientes al punto de inversión, es decir en que β es cero. Se deduce entonces de (112) y (113)

* Calculemos $-\frac{C}{c} \frac{v}{p} \left(\frac{\delta p}{\delta v} \right)_T$ para la temperatura absoluta $T = 273 + 50$ y presiones de 60 y 90 atmósferas en el anhídrido carbónico utilizando el cuadro de pág. 237 (ANALES INST. ING. N.º 5); obtenemos para $\frac{V^2}{p v}$ los valores 1,29 y 1,25. Sin embargo, la razón entre los calores específicos ha variado de 1,79 a 2,91.

$$\frac{\beta}{A_v} = \frac{n}{c} - \frac{n+1}{C}$$

$$\frac{\beta_1}{A_p} = \frac{n+1}{C} - \frac{n}{c}$$

y reemplazando en (111') se obtiene

$$(115) \quad \frac{C}{c} \frac{\left(1 - \frac{c\beta_1}{A_p}\right)}{\left(1 + \frac{C\beta}{A_v}\right)} = \frac{n+1}{n} = \frac{V^2}{pv}$$

lo que indica que la razón entre el cuadrado de la velocidad y el producto pv debería ser una constante; la expresión de la energía interna sería entonces

$$U = Anpv = \frac{An^2}{(n+1)} V^2$$

Se deduce que sería un grave error aplicar a un gas real la relación

$$\frac{V^2}{pv} = \frac{C}{c}$$

y suponer que C y c representan los calores específicos variables del gas con la temperatura y la presión. Tal relación sólo es válida para un gas perfecto y este gas no podría existir sino con sus calores específicos constantes según la relación (115).

Hemos visto anteriormente que la hipótesis que la energía interna dependiera solamente del producto pv explicaba muchas anomalías observadas en los gases reales, pero que otras experiencias parecían indicar que debería ser modificada (Véase ANALES DEL INSTITUTO DE INGENIEROS N.º 8 pág. 444). Una nueva hipótesis se presentaba y parece que ella da cuenta de muchas experiencias y explica una serie de ecuaciones de estado diversas propuestas en los gases. En esta nueva hipótesis se admite que «los calores específicos dependen únicamente de la entropía» y ha sido analizada ante los dos principios de Termodinámica.

Consideremos la ecuación general (106)

$$(116) \quad \left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_Q = -\frac{C}{c} \frac{p}{v} \frac{\left(1 - \frac{c\beta_1}{A_p}\right)}{\left(1 + \frac{C\beta}{A_v}\right)}$$

Hemos demostrado que se puede explicar varios fenómenos en los gases reales con la hipótesis expresada por ecuación (115)

$$\frac{C}{c} \frac{\left(1 - \frac{c\beta_1}{A_p}\right)}{\left(1 + \frac{C\beta}{A_v}\right)} = \frac{n+1}{n}$$

siendo n una constante característica del gas. En este caso la ecuación 116 se puede integrar. * Pero esta ecuación también se puede integrar si se admite que n no sea ya una constante sino una función de la entropía únicamente. ¿Sería esta hipótesis más exacta que la primera? Sabemos que en gas real se puede admitir que los calores específicos dependan de la entropía, además según (59) en un gas real

$$\frac{C\beta}{A_v} = \frac{n}{c} - \frac{n+1}{C}$$

y entonces $\frac{C\beta}{A_v}$ dependería sólo de la entropía: Por otra parte existe una relación entre β y β_1 como hemos demostrado (ecuación 85)

$$-\frac{\beta_1}{p} = \frac{\beta}{v}$$

lo que indica que $\frac{c\beta_1}{A_p}$ dependería sólo de S

COMO DE FALSAS HIPÓTESIS SE PUEDE OBTENER CONSECUENCIAS MÁS O MENOS EXACTAS

Admitamos que la energía interna sea proporcional al cuadrado del producto $p v$, y escribiremos

$$117) \quad U = K p v^2$$

Se deduce

$$dU = 2K p v (p dv + v dp)$$

Según el principio de equivalencia o primer principio

$$dQ = dU + A p dv$$

y por consiguiente

$$\frac{dQ}{T} = \frac{2K p v^2 dp}{T} + \frac{p dv}{T} (A + 2K p v)$$

pero $\frac{dQ}{T}$ siendo una diferencial exacta según el principio de Carnot, se obtiene

$$118) \quad \frac{4K p v}{T} - \frac{2K p v^2}{T^2} \frac{\delta T}{\delta v} = -\frac{A p + 2K p^2 v}{T^2} \frac{\delta T}{\delta p} + \frac{A + 4K p v}{T}$$

* La ecuación 116 ha sido establecida únicamente con el primer principio de Termodinámica.

Los calores específicos se determinan aplicando ecuaciones 7 y 8)

$$119) \quad \left\{ \begin{array}{l} c = \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_v \\ C = \left[\frac{\delta (U + A p v)}{\delta T} \right]_p \end{array} \right.$$

Considerando 117 obtenemos entonces para c

$$c = 2K p v^2 \left(\frac{\delta p}{\delta T} \right)_v$$

y eliminando K entre esta ecuación y la (118) se obtiene

$$120) \quad c = \frac{1 - \frac{T}{p} \frac{\delta p}{\delta T}}{\frac{\delta v}{\delta T}} \cdot A p \frac{\delta v}{\delta T} \\ 1 - \frac{p}{v} \frac{\delta T}{\frac{\delta p}{\delta T}}$$

Análogamente se obtendría

$$121) \quad C = \frac{1 - \frac{T}{v} \frac{\delta v}{\delta T}}{\frac{\delta v}{\delta T}} A p \frac{\delta v}{\delta T} \\ 1 - \frac{p}{v} \frac{\delta T}{\frac{\delta p}{\delta T}}$$

y por consiguiente la razón entre los calores específicos

$$122) \quad \frac{C}{c} = \frac{p \frac{\delta v}{\delta T} \frac{p v}{T}}{v \frac{\delta p}{\delta T} \frac{p v}{T}}$$

Sabemos que según los dos principios de Termodinámica (fórmulas 61 y 62)

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

de donde

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

En el segundo miembro multipliquemos numerador y denominador por $\frac{p v}{T}$

$$\frac{\beta}{\beta_1} = -\frac{c}{C} \frac{v}{p} \frac{\left(p \frac{\delta v}{\delta T} - \frac{p v}{T} \right)}{\left[v \frac{\delta p}{\delta T} - \frac{p v}{T} \right]}$$

y considerando (122) se obtiene

$$(123) \quad \frac{\beta}{\beta_1} = -\frac{v}{p}$$

relación que ya sabemos se verifica en los gases reales.

Según el primer principio de Termodinámica ecuación (32)

$$A p v = f(T) + \int c \beta_1 dv - \int C \beta dp$$

las integrales debiendo ser efectuadas con T constante. Se tiene entonces

$$A p v = f(T) - \int \frac{c p \beta}{v} dv - \int C \beta dp$$

Según la experiencia el efecto Thomson β depende aproximadamente de T , si además se reemplaza en la primera integral $p = \frac{RT}{v}$ para poder efectuarla, se obtiene

$$\int \frac{c R T}{v^2} \beta dv = -\frac{c R T \beta}{v} = -c \beta p$$

$$\int C \beta dp = C \beta p$$

y entonces

$$(124) \quad \frac{p v}{T} = \frac{f(T)}{A T} - \frac{(C-c) \beta p}{A T}$$

ecuación que como ya sabemos es verificada aproximadamente por un gas real.

En resumen, partiendo de una hipótesis falsa sobre la energía interna, se ha

obtenido las relaciones (120), (121), (122), (123), (124) que son verificadas en un gas real. Las relaciones (120) y (121) han sido verificadas en el anhídrido carbónico (ecuaciones 42).

ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE EL PRIMER PRINCIPIO DE TERMODINÁMICA

Volvamos nuevamente al primer principio de Termodinámica.

Recordemos las fórmulas (5), (25) (29), (30) deducidas con el *primer principio de Termodinámica*

$$(125) \quad (C-c) \frac{\delta^2 T}{\delta p \cdot \delta v} = A + \frac{\delta T}{\delta p} \left(\frac{\delta c}{\delta v} \right)_p - \frac{\delta T}{\delta v} \cdot \left(\frac{\delta C}{\delta p} \right)_v$$

$$(126) \quad \left(\frac{\delta T}{\delta p} \right)_v = \frac{A_v \left(1 + \frac{C\beta}{A_v} \right)}{C-c}$$

$$(127) \quad \left(\frac{\delta T}{\delta v} \right)_p = \frac{A_p \left(1 - \frac{c\beta_1}{A_p} \right)}{C-c}$$

$$(128) \quad \left(\frac{\delta T}{\delta v} \right)_p \left(\frac{\delta T}{\delta p} \right)_v = \frac{A^2 p v}{(C-c)^2} \left(1 + \frac{C\beta}{A_v} \right) \left(1 - \frac{c\beta_1}{A_p} \right)$$

La primera significa únicamente que dU es una diferencial exacta, siendo U la *energía interna*. La última ecuación se obtiene multiplicando miembro a miembro las dos anteriores.

Designemos

$$(129) \quad \frac{A_p v \left(1 + \frac{C\beta}{A_v} \right) \left(1 - \frac{c\beta_1}{A_p} \right)}{C-c} = T$$

siendo ξ en el caso general una función de p y T que no conocemos.

$$(130) \quad * \quad \xi = f(p, T)$$

Hemos admitido que existe una relación entre p, v, T pero todavía no sabemos

* Como demuestro más adelante $\xi=1$ significa que $\frac{dQ}{T}$ es diferencial exacta. ¿Cómo explicar entonces que las únicas transformaciones reversibles sean las adiabáticas y las isotermias?

Parece que ξ debería ser de la forma $\xi = \left(\frac{p}{T^{n+1}} \right)$.

** Otras expresiones de ξ se puede obtener ya reemplazando el producto pv en fórmula (129) por el expresado en ecuación (111') o por el de ecuación (32) entre límites T y O.

*** Véase una aplicación interesante de estas fórmulas en una nota pág. 548.

que es T, ni como se determina. La relación 129 se nos presenta hasta ahora como un teorema de Pero-Grullo: la cantidad ξ es una función de p, T y si consideramos sus dimensiones ξ es pues un coeficiente sin dimensión.

Busquemos ahora otra expresión de ξ para lo cual consideramos la relación (127).

$$131) \quad \left(\frac{\delta T}{\delta v} \right)_p = \frac{A p \left(1 - \frac{c \beta_1}{A p} \right)}{C - c}$$

De (129) y (131) obtenemos

$$132) \quad v \left(1 + \frac{C \beta}{A v} \right) \frac{\delta T}{\delta v} = T \xi$$

Para determinar T y conocer su significado exacto no tenemos otro camino que *imaginar un cuerpo ideal* cuyas propiedades vamos a determinar. Consideremos un cuerpo que satisface rigurosamente a la relación

$$133) \quad p v = R T$$

siendo R una constante. La ecuación anterior nos da

$$134) \quad \begin{cases} \frac{\delta T}{\delta p} = \frac{v}{R} \\ \frac{\delta T}{\delta v} = \frac{p}{R} \end{cases}$$

Identificando estas dos relaciones con las (126) y (127) obtenemos

$$135) \quad \begin{cases} 1 + \frac{C \beta}{A v} = \frac{C - c}{A R} \\ 1 - \frac{c \beta_1}{A v} = \frac{C - c}{A R} \end{cases}$$

de donde

$$136) \quad \frac{C \beta}{v} = \frac{c \beta_1}{p}$$

Es decir, el cuerpo estudiado deberá satisfacer esta relación; pero sabemos ya que los gases reales verifican muy aproximadamente la relación

$$137) \quad \frac{\beta}{v} = - \frac{\beta_1}{p}$$

por consiguiente resultaría para el cuerpo que satisface ecuación 133 una extraña * propiedad, sus calores específicos deberían verificar aproximadamente la relación

$$138) \quad C = c$$

De (129) y (135) se obtiene

$$\frac{(C-c)}{AR} p v = T \xi$$

y considerando (133) obtenemos

$$139) \quad \xi = \frac{C-c}{AR}$$

Demos ahora una nueva propiedad a nuestro cuerpo, supongamos que verifica rigurosamente la relación

$$** \quad 140) \quad C-c = AR$$

y entonces tendremos según 139

$$141) \quad \xi = 1$$

El cuerpo así definido es *el gas perfecto*.

La experiencia nos indica que los gases reales verifican aproximadamente las relaciones (133) y 140), y por consiguiente se puede admitir que la *relación (141) sea verificada aproximadamente*. Así tendríamos entonces para un gas real (ecuaciones 132, 141, 129)

$$142) \quad v \left(1 + \frac{C\beta}{Av} \right) \frac{\delta T}{\delta v} = T$$

$$143) \quad \frac{A p v \left(1 + \frac{C\beta}{Av} \right) \left(1 - \frac{c\beta_1}{Ap} \right)}{C-c} = T$$

* Esta extraña propiedad desaparece como se indica más adelante. En efecto, $\xi=1$ significa que $\frac{dQ}{T}$ es diferencial exacta. Considerando la relación $\frac{dQ}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{A p dv}{T}$ resulta según 133 que $\frac{A p dv}{T}$ es también una diferencial exacta; luego U depende sólo de T y entonces $\beta_1 = 0$. En una transformación con U + A p v constante resultaría $\beta = 0$.

** Esta propiedad no puede ser establecida *rigurosamente* con el primer principio sino únicamente admitiendo $\xi = 1$ y para la relación $p v = R T$.

De (143) y (128)

$$144) \quad \frac{\delta T}{\delta v} \cdot \frac{\delta T}{\delta p} = \frac{A}{C-c} T$$

De (127) y (144) se deduce

$$145) \quad A p \left(1 - \frac{c\beta_1}{A p} \right) = A T \frac{\delta p}{\delta T}$$

Consideremos ahora el caso general en que ξ sea distinto de la unidad. De (128) y (129) se deduce

$$146) \quad \frac{\delta T}{\delta v} \cdot \frac{\delta T}{\delta p} = \frac{A T}{C-c} \xi$$

de donde

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

Llevemos ahora este valor de A en la relación (125) y obtenemos

$$147) \quad (C-c) \frac{\delta^2 T}{\delta p \delta v} = \frac{C-c}{T} \frac{\delta T}{\delta v} \cdot \frac{\delta T}{\delta p} + \frac{\delta T}{\delta p} \left(\frac{\delta c}{\delta v} \right)_p - \frac{\delta T}{\delta v} \cdot \left(\frac{\delta C}{\delta p} \right)_v$$

Consideremos ahora la relación *

$$dQ = C \left(\frac{\delta T}{\delta v} \right)_p dv + c \left(\frac{\delta T}{\delta p} \right)_v dp$$

Esta ecuación no supone ni la exactitud del primer principio ni del segundo. Admitamos ahora la exactitud del primer principio de Termodinámica, y dividamos por T la ecuación anterior y tenemos

$$\frac{dQ}{T} = \frac{C}{T} \frac{\delta T}{\delta v} dv + \frac{c}{T} \frac{\delta T}{\delta p} dp$$

Consideremos ahora (146) y reemplazando $\frac{\delta T}{\delta p}$ la ecuación anterior nos da

$$\frac{dQ}{T} = \frac{C}{T} \frac{\delta T}{\delta v} dv + \frac{c A \xi}{C-c} \frac{\delta v}{\delta T} dp$$

que se puede escribir

* Pero como es fácil comprobar las ecuaciones (142), (143), (144), (145), son las mismas relaciones obtenidas aplicando los dos principios (ecuaciones 61, 62', 33, 62 respectivamente).

$$\frac{dQ}{T} = \frac{C}{T} \frac{\delta T}{\delta v} dv + \frac{cA}{C-c} \cdot \frac{\delta v}{\delta T} dp + \frac{cA(\zeta-1)}{C-c} \frac{\delta v}{\delta T} dp$$

La ecuación (147) con $\zeta = 1$ significa únicamente que $\frac{dQ}{T}$ es diferencial exacta. *

Pero ζ según (132)

$$(148) \quad \zeta = \frac{v + \frac{C\beta}{A}}{T} \frac{\delta T}{\delta v}$$

y por consiguiente

$$\frac{dQ}{T} = \frac{C}{T} \frac{\delta T}{\delta v} dv + \frac{cA}{C-c} \frac{dv}{\delta T} dp - \frac{cA}{C-c} T \left[T \frac{\delta v}{\delta T} - v - \frac{C\beta}{A} \right] dp$$

y para $\zeta=1$ se tiene según 148

$$** \quad T \frac{\delta v}{\delta T} = v + \frac{C\beta}{A}$$

y entonces

$$\frac{dQ}{T} = \frac{C}{T} \frac{\delta T}{\delta v} dv + \frac{cA}{C-c} \frac{\delta v}{\delta T} dp$$

es una diferencial exacta.

Análogamente obtendremos otra expresión de $\frac{dQ}{T}$. De ecuación (1):

$$\frac{dQ}{T} = \frac{C}{T} \frac{\delta T}{\delta v} dv + \frac{c}{T} \frac{\delta T}{\delta p} dp$$

y de 146 se obtiene

$$\frac{dQ}{T} = \frac{C}{C-c} A \xi \frac{\delta p}{\delta T} dv + \frac{c}{T} \frac{\delta T}{\delta p} dp$$

que se puede escribir

$$\frac{dQ}{T} = \frac{C}{C-c} A \frac{\delta p}{\delta T} dv + \frac{c}{T} \frac{\delta T}{\delta p} dp + \frac{C}{C-c} A (\xi-1) \frac{\delta p}{\delta T} dv$$

y considerando (146) y (127) la ecuación anterior nos da

* Ver pág. 231 de los ANAL. INST. ING.

** Esta relación permitiría en la hipótesis $\xi = 1$ determinar la temperatura absoluta. Se indica más adelante otra relación análoga. Ambas dan para T una fórmula exponencial.

$$\frac{dQ}{T} = \frac{C}{C-c} \frac{A}{\delta T} \delta p \, dv + \frac{c}{T} \frac{\delta T}{\delta p} dp - \frac{AC}{(C-c)T} \left[T \frac{\delta p}{\delta T} - p + \frac{c\beta_1}{A} \right] dv$$

y para $\xi = 1$ se obtiene

$$T \frac{\delta p}{\delta T} - p + \frac{c\beta_1}{A} = 0$$

y entonces

$$\frac{dQ}{T} = \frac{C}{C-c} \frac{A}{\delta T} \delta p \, dv + \frac{c}{T} \frac{\delta T}{\delta p} dp$$

es una diferencial exacta

Haremos una observación. Si en ecuación 125 reemplazamos A por Ae y hacemos $\xi = \frac{1}{e^2}$ se obtiene las mismas ecuaciones que hemos establecido anteriormente. ¿Pero cómo justificar e en la ecuación (125) que expresa el principio de equivalencia o primer principio? ¿Deberíamos en la relación clásica del principio de equivalencia

$$dQ = dU + A p \, dv$$

reemplazar A por Ae ? En realidad la relación

$$dT = \int A p \, dv$$

supone ciertas hipótesis.

ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE EL SEGUNDO PRINCIPIO

Bertrand, nos dice H. Poincaré, con su gran autoridad ha formulado varias objeciones al segundo principio en su obra sobre Termodinámica (Capítulo XII pág. 265). La más grave es la que se refiere a la temperatura, puesto que si la temperatura del sistema no es uniforme, la integral de Clausius no tiene significación precisa. La segunda objeción proviene de que la cantidad designada por p , generalmente la presión, cesa de tener un sentido definido cuando esta cantidad no tiene el mismo valor en todo punto del sistema y para toda dirección alrededor de este punto. Sin embargo dice Poincaré, es posible dar una demostración general del teorema de Clausius y evitar estas objeciones.

ULTIMAS IDEAS DE CARNOT

Carnot, antes de su muerte prematura, tenía sobre el calor ideas conformes a nuestras ideas actuales, nos dice H. Poincaré. El las consignó en Notas manuscritas que quedaron ignoradas hasta 1871.

Carnot dice en efecto:

«El calor no es otra cosa que la potencia motriz o más aún el movimiento que ha cambiado de forma. Es un movimiento en las partículas del cuerpo. Siempre que hay destrucción de fuerza motriz, hay al mismo tiempo producción de calor en cantidad precisamente proporcional a la cantidad de potencia motriz destruída. Recíprocamente siempre que hay destrucción de calor, hay destrucción de potencia motriz, y se puede poner en tesis general que la potencia motriz existe en cantidad invariable en la naturaleza; que ella no es propiamente hablando, producida o destruída. En realidad, ella cambia de forma, es decir, que ella produce ya cierta clase de movimiento, ya otro, pero no es jamás destruída».

¿Se puede, nos dice H. Poincaré, expresar de una manera más clara y más precisa el principio de conservación de la energía?

El señor Claude nos dice en su interesante artículo de Termodinámica, publicado en los ANALES DEL INSTITUTO DE INGENIEROS, que Carnot fué víctima de la injusticia como tantos sabios y que su trabajo quedó desconocido. Pero como dice Mach, * es necesario que unos cuantos locos se preocupen de pensar por los demás para el progreso de la ciencia y beneficio de la humanidad. Esta locura es sin embargo reversible, en cambio existe otra mil veces más peligrosa por ser irreversible.

El primer hombre que se ocupó en contemplar la luna y las estrellas, fué indudablemente devorado por sus semejantes o por algún hipopótamo en épocas prehistóricas. Y hoy día ese edificio grandioso que se llama la ciencia nos demuestra el poder inmenso del cerebro humano.

¿El que maneja un aparato de radio le es acaso necesario conocer quienes fueron Maxwell, Hertz, Branley, y si existen o no las ecuaciones del electromagnetismo? Pero en su avance la ciencia va reemplazando el automatismo humano por máquinas más y más complicadas y así dará tiempo a que el cerebro humano se desarrolle y desempeñe funciones más elevadas. En esto no hace más que seguir a la naturaleza en su lenta transformación de los seres.

¿La aplicación de ciertos sistemas en la industria no producirían con el tiempo una degeneración de la raza? Si a través de los siglos se constatará un atrofiaamiento del cerebro y un desarrollo de los demás órganos, se atrevería alguien a decir que la especie humana se ha perfeccionado.

La ciencia no lleva pues al hombre a convertirse en la abeja o la hormiga en las cuales se cree existe sólo el instinto y el automatismo, sino en otros seres más perfeccionados, tal vez en aquellos de que nos ha hablado** Anatole France y cuya rápida transformación ha quedado inexplicable a los naturalistas. Serán ellos los dominadores del mundo si cada uno lucha consigo mismo para destruir la ignorancia y el miedo.

LA ENTROPIA DE UN SISTEMA AISLADO VA CONSTANTEMENTE AUMENTANDO

No haré nada mejor que repetir lo que nos dice uno de los más grandes matemáticos franceses, H. Poincaré, en su obra de Termodinámica:

La entropía S de un sistema es la suma:

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots + S_n$$

* Citado por H. Poincaré.

** El Jardín de Epicuro.

de las entropías de los cuerpos A_1, A_2, \dots, A_n que forman el sistema. Demostremos que cuando un sistema aislado se transforma, su entropía va constantemente aumentando.

Cualesquiera que sean las transformaciones del sistema, la entropía de uno de los cuerpos no puede variar que si recibe calor, sea que este calor haya sido producido por frotamiento a espensas de la fuerza viva del sistema, sea que ella haya sido tomada por conductibilidad o radiación a los otros cuerpos del sistema, puesto que este sistema es supuesto aislado. La destrucción de trabajo por frotamiento aumenta la entropía de los cuerpos que frotan, puesto que estos cuerpos reciben así calor y por consiguiente $dS_1 = \frac{dQ_1}{T_1}$ es una cantidad positiva para estos

cuerpos. Supongamos ahora que un cuerpo del sistema toma o cede calor por conductibilidad o radiación; este cuerpo no podrá tomar calor que a otros cuerpos cuya temperatura es más elevada, ni ceder calor que a otros cuerpos cuya temperatura es más baja. Nos falta entonces demostrar que la entropía del sistema aumenta cuando se establece un transporte de un cuerpo caliente a un cuerpo frío.

Sea T_1 la temperatura de uno de los cuerpos y dQ_1 la cantidad de calor que él recibe; sean T_2 y dQ_2 los valores de las mismas cantidades para el otro cuerpo. Supongamos $T_1 > T_2$; entonces dQ_1 es negativo y dQ_2 positivo; además

$$dQ_1 = -dQ_2$$

puesto que el paso del calor se verifica sin producción de trabajo. La variación de la suma de las entropías de los dos cuerpos es

$$dS_1 + dS_2 = \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2}$$

o considerando la relación entre dQ_1 dQ_2

$$dS_1 + dS_2 = dQ_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Pero según nuestras hipótesis, dQ_2 es positivo; el factor $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$ lo es igualmente; por consiguiente hay un acrecentamiento de la entropía del sistema.

ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE LA TEORÍA CINÉTICA. RADIACIÓN Y CALORES ESPECÍFICOS *

Consideremos un cuerpo sólido y en particular un metal. Se admite que un metal es monoatómico y que es constituido por átomos que vibran con una fre-

* H. Poincaré. *Thermodynamique* pág. 149. Debemos observar que este gran matemático era ingeniero de minas.

* E. Bloch. *Theorie cinétique des Gaz*. 1925.

* A. Blanc. *Rayonnement*.

cuencia determinada alrededor de su posición de equilibrio. Además, cada átomo lo mismo que una molécula de un gas monoatómico en la teoría cinética, puede ser considerado como un simple punto, y posee solamente tres grados de libertad, correspondientes a los tres ejes coordenados necesarios para fijar su posición en el espacio.

Si el principio de igual repartición de la energía fuera aplicable, la energía cinética media de un átomo sería

$$\frac{3}{2} \frac{R}{N} T$$

y como la energía potencial media es siempre igual a la energía cinética media, la energía media del átomo sería

$$\frac{3R}{N} T$$

Para la masa atómica que contiene N átomos la energía es

$$W = 3NT$$

Admitimos que W representa toda la energía interna de la masa atómica del cuerpo considerado. Por consiguiente el calor específico atómico a volumen constante es

$$c = \frac{\delta W}{\delta T} = 3R$$

o sea en calorías

$$c = \frac{3R}{4,19 \times 10^7}$$

Entonces el calor específico atómico de todos los cuerpos sólidos monoatómicos sería constante e igual a 6 más o menos. Es la ley de Dulong et Petit; ella no se verifica sino de manera aproximada, pero las desviaciones respecto a esta ley crece enormemente a las bajas temperaturas. *Nerst ha demostrado que los calores específicos tienden a cero cuando la temperatura desciende indefinidamente.*

Por consiguiente sería necesario abandonar la teoría de igual repartición de la energía *. Einstein admite la hipótesis de Planck y admite que un oscilador lineal puede ser considerado como equivalente a un átomo que tendría sólo un grado de libertad. Para un átomo ordinario, que tiene 3 grados de libertad, es necesario multiplicar por 3; y se obtiene entonces

$$W = \frac{3NhE}{e^{\frac{NhE}{RT}} - 1}$$

siendo E la frecuencia, h la constante de Plank. Haciendo

* Si las ecuaciones generales de la Dinámica y con ellas el principio de Hamilton son aplicables a los líquidos y sólidos, estos cuerpos deberían obedecer al teorema de igual repartición de la energía (H. Poincaré. *Dernières pensées*). El mismo autor demuestra que los principios de aumento de entropía y de mínima acción son inconciliables.

$$\beta = \frac{N}{R} h$$

se obtiene para el calor específico atómico a volumen constante

$$c = \frac{\delta W}{\delta T} = 3 R e \frac{\frac{\beta E}{T} \left(\frac{\beta E}{T} \right)^2}{\left(\frac{\beta E}{e T} - 1 \right)^2}$$

El acuerdo con la experiencia es excelente. Sin embargo a las bajas temperaturas ella da valores demasiado pequeños. Debye ha dado una fórmula que está más de acuerdo con la experiencia.

Para los calores específicos de los sólidos, Brillouin ha demostrado que se podía encontrar, por medio de razonamientos clásicos, los resultados de Einstein.

Conclusión.—El lector encontrará en este estudio una serie de hipótesis para el estudio de los gases reales y que he analizado por medio de los dos principios y de la experiencia. Probablemente habré incurrido en algunos errores a causa de mi poca preparación y agradecería cualquier observación sobre el particular.

Debo manifestar a la Dirección de los ANALES DEL INSTITUTO DE INGENIEROS mis sinceros agradecimientos por la publicación de mi trabajo.

Nota a la pág. 539.—Según el primer principio

$$a) \quad dQ = \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_v dT + \left(\frac{dU}{dv} \right)_T dv + A p dv$$

Según ecuación (27)

$$\left(\frac{\delta U}{dv} \right)_T = -c \beta_1$$

y considerando (29)

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

Reemplazando en (a) se deduce con T constante

$$dQ = (C-c) \frac{\delta T}{\delta v} \cdot dv$$

y considerando (146) obtenemos

$$dQ = A \xi T \frac{\delta p}{\delta T} dv$$

ξ según (130) es función de p y T.

En un vapor saturado la *tensión máxima* p depende sólo de T, luego la relación anterior nos da para el calor de vaporización, que se designa generalmente por L.

$$L = A \xi T \frac{\delta p}{\delta T} (v_1 - v_2)$$

Hasta aquí sólo hemos aplicado el *primer principio de Termodinámica*. Si se admite que la transformación es reversible $\xi = 1$ y entonces llegamos a la conocida fórmula de Clapeyron, que constituye una de las más importantes verificaciones de los dos principios de Termodinámica.