

Dos ecuaciones de Termodinámica

(A la memoria de mi amigo Manuel Almeyda)

INTRODUCCIÓN

En nuestro trabajo de investigación en Termodinámica («Anales», noviembre y diciembre de 1938), habíamos establecido dos leyes cuya validez en los gases y sólidos tratamos entonces de verificar por un pequeño análisis.

Demostramos que se puede llegar a establecer la primera de esas leyes con las dos hipótesis siguientes, en un sólido (pág. 643):

1.ª Que el calor específico a volumen constante depende únicamente de la razón $\frac{\epsilon}{T}$ entre una función ϵ del volumen específico y la temperatura absoluta.

Las expresiones dadas por Einstein, Nernst, Lindenman, son de esa forma.

2.ª Que la razón entre el coeficiente de dilatación y el calor específico es independiente de la temperatura. Es esta la ley descubierta empíricamente por Grüneisen.

Con estas hipótesis se llega a una ley que es también válida en los gases (pág. 591). Más adelante demostraremos que la ecuación de estado que corresponde a esta ley es compatible con un gran número de ecuaciones de estado propuestas por diversos físicos en los gases y que las consecuencias de dichas compatibilidades permiten confirmar su validez.

La validez de la segunda ley fué analizada en «Anales» (diciembre de 1938, pág. 652) y un estudio más detenido que daremos más adelante la confirma nuevamente en los sólidos y gases. Habíamos obtenido esta ley por el estudio de dos ecuaciones de derivadas parciales de segundo orden y que demostramos transformando las ecuaciones diferenciales de los dos principios fundamentales de Termodinámica para transformaciones reversibles de un sistema homogéneo, pero sin introducir ninguna hipótesis restrictiva. Como no hemos encontrado en los tratados de Termodinámica estas ecuaciones de derivadas parciales hemos creído de interés dar su demostración y algunas aplicaciones en esta Memoria. Si elegimos como variables independientes la presión p , y el volumen específico v , estas dos ecuaciones de derivadas parciales son las siguientes:

$$31) \left(A_p + \frac{\delta U}{\delta v} \right)^2 \frac{\delta^2 U}{\delta p^2} - \left(\frac{\delta U}{\delta p} \right)^2 \frac{\delta^2 U}{\delta v^2} = \frac{A(1-G)}{G+1} \frac{\delta U}{\delta p} \left(A_p + \frac{\delta U}{\delta v} \right)$$

$$32) \quad \frac{\frac{\delta^2 S}{\delta v^2}}{\left(\frac{\delta S}{\delta v}\right)^2} - \frac{\frac{\delta^2 S}{\delta p^2}}{\left(\frac{\delta S}{\delta p}\right)^2} = \frac{2AG}{(G+1) \sqrt{\left(Ap + \frac{\delta U}{\delta v}\right) \frac{\delta U}{\delta p} \cdot \frac{\delta S}{\delta p} \cdot \frac{\delta S}{\delta p}}}$$

En estas ecuaciones U es la energía interna, S la entropía, G una función de p , v y $A = \frac{1}{E}$ siendo E el equivalente mecánico del calor. Según la Termodinámica

$$TdS = dU + Ap dv$$

de donde se deduce:

$$33) \quad \left(\frac{\delta U}{\delta S}\right)_v = T$$

Eliminando G entre las ecuaciones (31) y (32), obtenemos una ecuación que con (33) nos da dos ecuaciones de derivadas parciales entre las cinco cantidades U , S , p , v , T .

Se deduce fácilmente que si la energía interna U es dada en función de p , v , conoceríamos G por medio de ecuaciones (31) y entonces la ecuación (32) puede escribirse en la forma:

$$34) \quad \frac{\frac{\delta^2 S}{\delta v^2}}{\left(\frac{\delta S}{\delta v}\right)^2} - \frac{\frac{\delta^2 S}{\delta p^2}}{\left(\frac{\delta S}{\delta p}\right)^2} = \frac{M}{\sqrt{\frac{\delta S}{\delta p} \cdot \frac{\delta S}{\delta v}}}$$

siendo M una función conocida de p , v . Nosotros hemos demostrado que si S_1 es una solución particular de esta ecuación

$$S_2 = K \text{Log } S_1$$

siendo K una constante y Log un logaritmo neperiano, será también una solución de dicha ecuación lo que es fácil verificar:

De (34) y (32) se deduce:

$$M \sqrt{\left(Ap + \frac{\delta U}{\delta v}\right) \frac{\delta U}{\delta p}} = \frac{2AG}{G+1}$$

y por consiguiente

$$A - M \sqrt{\left(Ap + \frac{\delta U}{\delta v}\right) \frac{\delta U}{\delta p}} = \frac{A(1-G)}{1+G}$$

Por eliminación de la función G entre esta ecuación y la (31) obtenemos:

$$\left(A_p + \frac{\delta U}{\delta v} \right)^2 \frac{\delta^2 U}{\delta p^2} - \left(\frac{\delta U}{\delta p} \right)^2 \frac{\delta^2 U}{\delta v^2} \\ = \left[A - M \sqrt{\left(A_p + \frac{\delta U}{\delta v} \right) \frac{\delta U}{\delta p}} \right] \left(A_p + \frac{\delta U}{\delta v} \right) \frac{\delta U}{\delta p}$$

Si se conociera una de las dos funciones G o M se obtendría por integración de dos ecuaciones de derivadas parciales U y S en función de p , v . La ecuación de estado se obtendría en seguida aplicando ecuación (33). La integración introduce funciones arbitrarias.

Se podría pensar en designar estas funciones G , M , funciones características, pero ellas difieren de las funciones características conocidas; así, por ejemplo, éstas llevan siempre como variables independientes una del grupo mecánico (p , v) y otra del grupo calórico (T , S). Las funciones G , M tienen como variables independientes dos del grupo mecánico (*)

En la primera parte de esta Memoria nos ocupamos de la demostración de las ecuaciones (31) y (32), damos también la demostración de la interesante relación:

$$\left(\frac{\delta z}{\delta T} \right)_v - \frac{\left(\frac{\delta z}{\delta T} \right)_p}{C} = \frac{1 - G}{(1 + G) T}$$

siendo

$$z = \frac{C_c}{C - c}$$

El análisis que hemos efectuado y que daremos en la 2.ª parte de esta Memoria nos ha llevado a las conclusiones siguientes:

En los gases y sólidos el término $\frac{1 - G}{(1 + G) T}$ es pequeño respecto a los dos términos del primer miembro de la ecuación anterior y podemos entonces aceptar con bastante exactitud la relación:

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

que es válida rigurosamente para $G = 1$. Ya hemos señalado que la hipótesis $G = 1$ parece confirmarse en sólidos y gases. (Ver «Anales», diciembre 1938, pág.

(*) Efectuando las transformaciones de las ecuaciones de derivadas parciales conforme a lo demostrado en «Anales», julio 1937, obtendríamos dos nuevas funciones G' y M' ; las variables independientes serían ambas del grupo calórico.

652 y el análisis que damos más adelante en esta Memoria). Pero para justificar la validez en los gases de esta hipótesis hemos tenido que emplear algunas ecuaciones de estado propuestas por diversos físicos o bien ecuaciones que difieren muy poco de ellas, y se sabe que Planck dice en su obra de Termodinámica (traducción española de don Julio Palacios, pág. 312) que ninguna de las ecuaciones de estado propuestas hasta la fecha está de acuerdo con el principio de Nerst. Pero es muy fácil demostrar que la hipótesis $G = 1$ es compatible con el principio de Nerst, como veremos más adelante. Por consiguiente hay otras ecuaciones de estado que dan $G = 1$ y están de acuerdo con el principio de Nerst.

Nota.—En las ecuaciones de las teorías elásticas y electromagnéticas de la luz se encuentran propiedades análogas a las que hemos señalado con motivo de ecuación (34). En efecto, se demuestra que conocidas 3 soluciones particulares de la ecuación fundamental se puede formar con ellas otras soluciones particulares (H. Poincaré, *Theorie mathématique de la lumière*, pág. 98).

Por otra parte, hemos demostrado en un trabajo anterior («Anales», Julio 1397 pág. 237) que a cada ecuación de derivadas parciales de la Termodinámica corresponde una segunda que se obtiene fácilmente por permutación de las variables. Esta misma propiedad se demuestra en las ecuaciones de las teorías elásticas y electromagnéticas de la luz (H. Poincaré, obra citada, págs. 15 y 25).

DOS ECUACIONES DE DERIVADAS PARCIALES DE SEGUNDO ORDEN

Según la Termodinámica se tiene para los calores específicos:

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

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

Se deduce fácilmente:

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

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

Multiplicando miembro a miembro estas cauciones y considerando la relación conocida de Termodinámica:

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

obtenemos:

$$35) \quad \frac{C c \cdot A T}{C - c} = \frac{\delta U}{\delta p} \cdot \frac{\delta (U + A p v)}{\delta v}$$

Según la Termodinámica se tiene para la diferencial de la entropía.

$$35)' \quad \left\{ \begin{array}{l} dS = C \frac{dT}{T} - A \left(\frac{\delta v}{\delta T} \right)_p dp \\ dS = c \frac{dT}{T} + A \left(\frac{\delta p}{\delta T} \right)_v dv \end{array} \right.$$

de donde se deduce

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

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

de donde:

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

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

Multiplicando miembro a miembro estas ecuaciones y considerando la relación conocida:

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

obtenemos:

$$36) \quad \frac{A C c}{T (C - c)} = \left(\frac{\delta S}{\delta p} \right)_v \left(\frac{\delta S}{\delta v} \right)_p$$

Haciendo:

$$37) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha = \left(A p + \frac{\delta U}{\delta v} \right) \frac{\delta U}{\delta p} \\ \beta = \frac{\delta S}{\delta p} \cdot \frac{\delta S}{\delta v} \end{array} \right.$$

obtenemos de (35) y (36):

$$38) \quad \begin{cases} T^2 = \frac{\alpha}{\beta} \\ \frac{ACc}{C-c} = \sqrt{\alpha\beta} \end{cases}$$

La primera ecuación (38) nos da:

$$2T \left(\frac{\delta T}{\delta S} \right)_v = -\frac{\alpha}{\beta^2} \frac{\delta \beta}{\delta p} \frac{\delta p}{\delta S} + \frac{1}{\beta} \frac{\delta \alpha}{\delta p} \frac{\delta p}{\delta S}$$

$$2T \left(\frac{\delta T}{\delta S} \right)_p = -\frac{\alpha}{\beta^2} \frac{\delta \beta}{\delta v} \frac{\delta v}{\delta S} + \frac{1}{\beta} \frac{\delta \alpha}{\delta v} \frac{\delta v}{\delta S}$$

y por consiguiente:

$$39) \quad 2T \left[\left(\frac{\delta T}{\delta S} \right)_v - \left(\frac{\delta T}{\delta S} \right)_p \right] = \frac{\alpha}{\beta^2} \left(\frac{\delta \beta}{\delta v} \frac{\delta v}{\delta S} - \frac{\delta \beta}{\delta p} \frac{\delta p}{\delta S} \right) + \frac{1}{\beta} \left(\frac{\delta \alpha}{\delta p} \frac{\delta p}{\delta S} - \frac{\delta \alpha}{\delta v} \frac{\delta v}{\delta S} \right)$$

De las ecuaciones (35') se deduce:

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

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

de donde se obtiene:

$$2T \left[\left(\frac{\delta T}{\delta S} \right)_v - \left(\frac{\delta T}{\delta S} \right)_p \right] = \frac{2T^2(C-c)}{Cc} = \frac{2\alpha A}{\beta \sqrt{\alpha\beta}}$$

y la ecuación (39) puede escribirse:

$$40) \quad \frac{2A}{\sqrt{\alpha\beta}} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\delta \beta}{\delta v} \frac{\delta v}{\delta S} - \frac{\delta \beta}{\delta p} \frac{\delta p}{\delta S} \right) + \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\delta \alpha}{\delta p} \frac{\delta p}{\delta S} - \frac{\delta \alpha}{\delta v} \frac{\delta v}{\delta S} \right)$$

Si hacemos:

$$41) \quad G = \frac{\frac{1}{\beta} \left(\frac{\delta \beta}{\delta v} \frac{\delta v}{\delta S} - \frac{\delta \alpha}{\delta p} \frac{\delta p}{\delta S} \right)}{\frac{1}{\alpha} \left(\frac{\delta \alpha}{\delta p} \frac{\delta p}{\delta S} - \frac{\delta \alpha}{\delta v} \frac{\delta v}{\delta S} \right)}$$

obtenemos las dos ecuaciones siguientes:

$$42) \quad \begin{cases} \frac{2AG}{(G+1)\sqrt{\alpha\beta}} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\delta \beta}{\delta v} \frac{\delta v}{\delta S} - \frac{\delta \beta}{\delta p} \frac{\delta p}{\delta S} \right) \\ \frac{2A}{(G+1)\sqrt{\alpha\beta}} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\delta \alpha}{\delta p} \frac{\delta p}{\delta S} - \frac{\delta \alpha}{\delta v} \frac{\delta v}{\delta S} \right) \end{cases}$$

Transformemos la 2.ª ecuación (42); los dos principios nos dan:

$$TdS = dU + A p dv$$

De donde:

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

y considerando (38) obtenemos:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\left(\frac{\delta U}{\delta p} \right)_v^2}{\left(\frac{\delta S}{\delta p} \right)_v^2}$$

De esta ecuación y de (37) se deduce:

$$\frac{\delta S}{\delta v} = \frac{\sqrt{\alpha\beta}}{\frac{\delta U}{\delta p}}$$

$$\frac{\delta S}{\delta p} = \frac{\sqrt{\alpha\beta}}{Ap + \frac{\delta U}{\delta v}}$$

Reemplazando en la 2.ª ecuación (42) estos valores de $\frac{\delta S}{\delta p}$ y $\frac{\delta S}{\delta v}$ obtenemos

$$42') \quad \frac{2A}{G+1} = \frac{1}{\alpha} \left[\frac{\delta \alpha}{\delta p} \left(A_p + \frac{\delta U}{\delta v} \right) - \frac{\delta \alpha}{\delta v} \frac{\delta U}{\delta p} \right]$$

Según 1.ª ecuación (37):

$$\alpha = \left(A_p + \frac{\delta U}{\delta v} \right) \frac{\delta U}{\delta p}$$

De las dos últimas ecuaciones se deduce finalmente la primera ecuación de derivadas parciales de segundo orden:

$$43) \quad \left(A_p + \frac{\delta U}{\delta v} \right)^2 \frac{\delta^2 U}{\delta p^2} - \left(\frac{\delta U}{\delta p} \right)^2 \frac{\delta^2 U}{\delta v^2} = \frac{A(1-G)}{G+1} \left(A_p + \frac{\delta U}{\delta v} \right) \frac{\delta U}{\delta p}$$

Según la primera ecuación (37):

$$\beta = \frac{\delta S}{\delta p} \frac{\delta S}{\delta v}$$

Llevando este valor en la primera ecuación (42) obtenemos la segunda ecuación de derivadas parciales de 2.º orden:

$$43') \quad \frac{\frac{\delta^2 S}{\delta v^2}}{\left(\frac{\delta S}{\delta v} \right)^2} - \frac{\frac{\delta^2 S}{\delta p^2}}{\left(\frac{\delta S}{\delta p} \right)^2} = \frac{2AG}{(G+1)\sqrt{\alpha\beta}}$$

que se puede escribir reemplazando los valores de α y β dados por (37):

$$44) \quad \frac{\frac{\delta^2 S}{\delta v^2}}{\left(\frac{\delta S}{\delta v} \right)^2} - \frac{\frac{\delta^2 S}{\delta p^2}}{\left(\frac{\delta S}{\delta p} \right)^2} = \frac{2AG}{(G+1)\sqrt{\left(A_p + \frac{\delta U}{\delta v} \right) \frac{\delta U}{\delta p} \cdot \frac{\delta S}{\delta p} \frac{\delta S}{\delta v}}}$$

LA FUNCIÓN G Y LOS CALORES ESPECÍFICOS

La segunda ecuación (38) es:

$$\frac{ACc}{C-c} = \sqrt{\alpha\beta}$$

Haciendo

$$44') \quad \frac{C_c}{C-c} = z = \frac{\sqrt{\alpha\beta}}{A}$$

obtenemos:

$$\left(\frac{\delta z}{\delta s}\right)_p = \frac{1}{2A} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} \frac{\delta \beta}{\delta v} \frac{\delta v}{\delta s} + \frac{1}{2A} \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} \frac{\delta \alpha}{\delta v} \frac{\delta v}{\delta s}$$

$$\left(\frac{\delta z}{\delta s}\right)_v = \frac{1}{2A} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} \frac{\delta \beta}{\delta p} \frac{\delta p}{\delta s} + \frac{1}{2A} \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} \frac{\delta \alpha}{\delta p} \frac{\delta p}{\delta s}$$

de donde:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta z}{\delta s}\right)_v - \left(\frac{\delta z}{\delta s}\right)_p &= \frac{1}{2A} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} \left[\frac{\delta \beta}{\delta p} \frac{\delta p}{\delta s} - \frac{\delta \beta}{\delta v} \frac{\delta v}{\delta s} \right] \\ &+ \frac{1}{2A} \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} \left[\frac{\delta \alpha}{\delta p} \frac{\delta p}{\delta s} - \frac{\delta \alpha}{\delta v} \frac{\delta v}{\delta s} \right] \end{aligned}$$

y considerando ecuaciones (42) obtenemos:

$$\left(\frac{\delta z}{\delta s}\right)_v - \left(\frac{\delta z}{\delta s}\right)_p = -\frac{G}{G+1} + \frac{1}{G+1}$$

de donde:

$$45) \quad \left(\frac{\delta z}{\delta s}\right)_v - \left(\frac{\delta z}{\delta s}\right)_p = \frac{1-G}{1+G}$$

Según los dos principios de Termodinámica:

$$\left(\frac{\delta T}{\delta s}\right)_p = \frac{T}{C}$$

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

Por otra parte, se deduce fácilmente:

$$\left(\frac{\delta z}{\delta s}\right)_p = \left(\frac{\delta z}{\delta T}\right)_p \left(\frac{\delta T}{\delta s}\right)_p = \left(\frac{\delta z}{\delta T}\right)_p \frac{T}{C}$$

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

Llevando estos valores en (45) obtenemos la interesante relación:

$$46) \quad T \left[\frac{\left(\frac{\delta z}{\delta T} \right)_v}{c} - \frac{\left(\frac{\delta z}{\delta T} \right)_p}{C} \right] = \frac{1-G}{1+G}$$

siendo, según ecuación (44')

$$z = \frac{C c}{C - c}$$

Podría creerse, por la demostración dada anteriormente, que la ecuación (46) es una consecuencia de los dos principios fundamentales de Termodinámica; sin embargo se puede demostrar que ella es sólo una consecuencia del primer principio. En efecto, considerando el significado de α la ecuación (42') se puede escribir:

$$\frac{\frac{\delta \alpha}{\delta p}}{\frac{\delta U}{\delta p}} - \frac{\frac{\delta \alpha}{\delta v}}{A_p + \frac{\delta U}{\delta v}} = \frac{2A}{G+1}$$

Además se tiene:

$$\frac{\delta \alpha}{\delta p} = \frac{\delta \alpha}{\delta T} \cdot \frac{\delta T}{\delta p}$$

$$\frac{\delta \alpha}{\delta v} = \frac{\delta \alpha}{\delta T} \cdot \frac{\delta T}{\delta v}$$

$$\frac{\delta U}{\delta p} = c \frac{\delta T}{\delta p}$$

$$A_p + \frac{\delta U}{\delta v} = C \frac{\delta T}{\delta v}$$

Reemplazando obtenemos:

$$\frac{\left(\frac{\delta \alpha}{\delta T} \right)_v}{c} - \frac{\left(\frac{\delta \alpha}{\delta T} \right)_p}{C} = \frac{2A}{G+1}$$

De (35) y (37) se deduce:

$$\alpha = \frac{C_c}{C - c} \cdot A T = z \cdot A T$$

De las dos últimas ecuaciones se obtiene finalmente la ecuación (46).

OTRA FORMA DE LA ECUACIÓN DE LAS DERIVADAS PARCIALES (43)

Podemos dar a la ecuación (43) otra forma menos abstracta y que nos será útil en nuestro estudio. En efecto, se deduce fácilmente:

$$47) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\delta U}{\delta p} \right)_v = \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_v \left(\frac{\delta T}{\delta p} \right)_v = c \left(\frac{\delta T}{\delta p} \right)_v \\ \left(A_p + \frac{\delta U}{\delta v} \right) = \left[\frac{\delta (U + A_p v)}{\delta T} \right]_p \left(\frac{\delta T}{\delta v} \right)_p = C \frac{\delta T}{\delta v} \end{array} \right.$$

de donde se deduce:

$$48) \quad \frac{\left(\frac{\delta U}{\delta p} \right)_v}{\left[A_p + \left(\frac{\delta U}{\delta v} \right)_p \right]} = \frac{c \left(\frac{\delta T}{\delta p} \right)_v}{C \left(\frac{\delta T}{\delta v} \right)_p}$$

Puesto que T es 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 obtenemos:

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

luego, reemplazando en (48) obtenemos:

$$49) \quad \frac{\left(\frac{\delta U}{\delta p} \right)_v}{\left(A_p + \frac{\delta U}{\delta v} \right)} = - \frac{c \frac{\delta T}{\delta p}}{C \frac{\delta T}{\delta v}} = \frac{c}{C} \left(\frac{\delta v}{\delta p} \right)_T$$

Según la Termodinámica se tiene:

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

y, por consiguiente, para una transformación adiabática se deduce:

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

y reemplazando en (49) obtenemos:

$$50) \quad \frac{\left(\frac{\delta U}{\delta p} \right)_v}{A p + \left(\frac{\delta U}{\delta v} \right)_p} = \frac{c}{C} \left(\frac{\delta v}{\delta p} \right)_T = \left(\frac{\delta v}{\delta p} \right)_s$$

Considerando esta relación, la ecuación de derivadas parciales (43) se puede escribir en la forma:

$$51) \quad \frac{\delta^2 U}{\delta p^2} - \frac{\delta^2 U}{\delta v^2} \cdot \left(\frac{\delta v}{\delta p} \right)_s^2 = \frac{A(1-G)}{1+G} \cdot \left(\frac{\delta v}{\delta p} \right)_s$$

Si conociéramos U en función de p y v la ecuación (43) nos daría G en función de p , v ; la ecuación (51) siendo de 2.º grado en $\left(\frac{\delta v}{\delta p} \right)_s$ nos daría entonces dos valores de $\left(\frac{\delta v}{\delta p} \right)_s$.

De ecuaciones (47) se deduce:

$$52) \quad \begin{cases} \frac{\delta^2 U}{\delta p^2} = \left[\frac{\delta \left(c \frac{\delta T}{\delta p} \right)}{\delta p} \right] \\ \frac{\delta^2 U}{\delta v^2} = \frac{\delta \left(C \frac{\delta T}{\delta v} \right)}{\delta v} \end{cases}$$

NOTA.—En gases y sólidos se puede aceptar G constante. En un sólido $\left(\frac{\delta v}{\delta p} \right)_s$ es aproximadamente constante. Con estas hipótesis para el sólido la ecuación (51) es integrable. A la hipótesis $\left(\frac{\delta v}{\delta p} \right)_s$ constante corresponde rigurosamente $G = 0$, como lo demostraremos más adelante. La relación exacta entre U , p , v para G constante se obtiene resolviendo ecuación (43).

Sea:

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

una ecuación de estado dada; para determinar la función G que corresponde a esta ecuación se puede proceder en la forma siguiente. Se determinará por el cálculo uno de los calores específicos. Así, por ejemplo, podemos determinar el calor específico a volumen constante c empleando la relación conocida de Termodinámica:

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

De la ecuación de estado deduciremos $\frac{\delta^2 p}{\delta T^2}$ en función de v, T ; reemplazando en la ecuación anterior y efectuando la integración obtenemos la expresión del calor específico a volumen constante c . La integración introduce una función arbitraria de T ; de la forma de esta función la experiencia podría decidir. En «Anales del Instituto de Ingenieros» de noviembre del año 1938, pág. 591 hemos determinado c para la ecuación de estado de Clausius. Determinaremos en seguida el calor específico a presión constante empleando la relación:

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

para lo cual necesitamos deducir de la ecuación de estado los valores de $\frac{\delta p}{\delta T}$ y $\frac{\delta v}{\delta T}$. Aplicando después las ecuaciones (52) obtendremos los valores de $\frac{\delta^2 U}{\delta p^2}$ y $\frac{\delta^2 U}{\delta v^2}$. Deberá expresarse estas derivadas segundas en función de dos de las variables p, v, T . Es necesario determinar en seguida $\left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_s$ para lo cual emplearemos la relación (50):

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

Llevando, finalmente, los valores así calculados en función de dos de las variables elegidas en la ecuación (51) obtendremos la expresión de la función G .

Se puede también deducir G empleando la ecuación (46).

Empleando datos experimentales se puede deducir G . En efecto, el físico francés Amagat ha dado para el anhídrido carbónico los valores de p, v, T ; pero es necesario completar esos cuadros por la determinación experimental de uno de los calores específicos para cada sistema de valores de p, T . Es la experiencia que deberá decidir sobre el valor de la función G . Nosotros estudiaremos más adelante diversas hipótesis que nos permitirán explicar algunas leyes particulares deducidas en gases y sólidos.