Ing. Marcos Pedrer

Algunas aplicaciones de Termodinámica[1]

(*Conclusión*)

LOS PRINCIPIOS DE SARRAUT Y DE NERST Y OTRAS APLICACIONES DE LA TERMODINÁMICA

Según el principio de Sarraut, la isoterma crítica presenta en el punto crítico un punto de inflexión. Por consiguiente, se tiene en el punto crítico:

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

2) $$\left(\frac{\delta^2 p}{\delta v^2}\right)_T = o$$

Si se conoce la ecuación de estado del cuerpo:

3) $$F(p, v, T) = o$$

las tres ecuaciones anteriores permitirán entonces determinar la presión, el volumen específico y la temperatura crítica. Si aceptamos como ecuación de estado la ecuación de Van der Waal:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

en la cual R, a, b son constantes características, se obtiene fácilmente

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = o$$

$$\frac{d^2p}{dv^2} = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = o$$

NOTA.—En nuestro trabajo de Termodinámica publicado en estos ANALES, pág 240, año 1937, N.° 7, dice: De (9) se obtiene. Debe decir: De (3) se obtiene.

(1) La Sociedad Científica de Chile nos ha honrado dedicando 120 páginas a nuestrros trabajos de investigación. (Consultar Actas de la Societé Scientifiqué du Chili (1933-1935).

El otro principio es el de Nerst que se puede enunciar diciendo que «cuando la temperatura desciende indefinidamente, la entropia de todo cuerpo químicamente homogéneo de densidad finita tiende indefinidamente a un valor determinado independiente de la presión, del estado de agregación y de la modificación química en que se encuentre». Pero como la entropia contiene una constante arbitraria, se puede sin limitar la generalidad, suponer nulo el valor de la entropia para la temperatura absoluta $T = o$. De este modo el principio térmico de Nerst se enuncia: la entropia de todo cuerpo químicamente homogéneo de densidad finita tiende indefinidamente hacia cero a medida que disminuye la temperatura también indefinidamente. (Planck, «Termodinámica», traducción española de don Julio Palacios, pág. 304).

A las bajas temperaturas, la teoría de Debye da para el calor específico a volumen constante del cuerpo sólido:

$$c_v = 12\,B\,T^3$$

relación en la cual B depende únicamente del volumen específico; ella está de acuerdo con las experiencias realizadas. Nosotros hemos demostrado que la teoría de Debye da:

$$c_v = 3\,S$$

en la cual S es la entropia.

«Hasta la fecha, dice Planck, han sido propuestas una porción de formas para ecuación de estado: además de las ecuaciones de Van der Waal y Clausius existe toda una serie de ecuaciones que llenan muy bien su cometido en ciertos dominios limitados: ninguna de ellas, a mi modo de ver, es aplicable, sin embargo, en una extensión que permita llegar en el estado líquido a las más bajas temperaturas». Según Nerst el coeficiente de dilatación de la substancia líquida debe anularse para $T = o$; esta exigencia no es satisfecha por ninguna de las ecuaciones de estado propuestas hasta la fecha (Planck, obra citada, págs. 312 y 313).

Nosotros vamos a demostrar en este trabajo, que en los sólidos el calor específico a volumen constante depende únicamente de la entropia y que a esta consecuencia conducen varias teorías.

Por el análisis, demostramos que la teoría de Debye en los sólidos da la relación:

$$c_v = 3\,S$$

entre el calor específico y la entropia S. Esta teoría es válida únicamente a las bajas temperaturas. La teoría de Einstein da también

$$c_v = f\,(S)$$

en la cual $f\,(S)$ es una función de la entropia.

Todo cuerpo, cuyo calor específico a volumen constante dependa de la entropia, debe tener como energía interna una expresión de la forma:

$$U = pf + \varphi$$

en la cual f y φ son funciones únicamente del volumen específico; la demostración es dada en esta Memoria. La teoría de Debye da una expresión de esa forma. En la teoría de Einstein se obtiene:

$$U = - A p \frac{\varepsilon}{\varepsilon'}$$

en la cual $A = \frac{1}{E}$ y E el equivalente mecánico del calor, ε el quantum que se supone depender únicamente del volumen específico, ε' su derivada respecto a v.

En los gases, nosotros hemos demostrado que la expresión de energía interna

$$U = A n p (v-b)$$

en la cual A, n, b son constantes, permite dar una explicación de un gran número de ecuaciones de estado propuestas por diversos físicos, de las experiencias de Thomson en los gases y deducir nuevas relaciones; la constante n dependería de la constitución molecular del cuerpo y debe intervenir como exponente de las variables en las ecuaciones de estado. (Anales de la Sociedad Científica de Chile, Anales de la Sociedad Española de Física y Química. Madrid. Vol. XXXIV. Año 1936).

Entre las leyes obtenidas, debemos mencionar una relación entre los elementos críticos y el número de átomos en la molécula del cuerpo, relación que hemos verificado en 59 cuerpos con atomicidades comprendidas entre 1 y 26 (Anales del Inst. de Ingenieros. Año 1934).

Considerando la relación anterior de energía interna, resultaría que en los gases el calor específico a volumen constante dependería únicamente de la entropia.

Según la Termodinámica se tiene para los calores específicos:

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

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

y se deduce entonces:

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

$$C = A (n + 1) p \left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p$$

Reemplazando los valores de $\frac{\delta p}{\delta T}$ y $\frac{\delta v}{\delta T}$ en la relación conocida de Termodinámica:

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

obtenemos para los gases:

$$\frac{C-c}{Cc} = \frac{T}{A\,n\,(n+1)\,p\,(v-b)}$$

En un sólido, la relación confirmada por la experiencia es:

$$\frac{C-c}{Cc} = \mu\,T$$

relación dada por Nerst (Langevin et Broglie. La theorie de rayonnement et les Quanta, pág. 264) en la cual μ es, aproximadamente, una constante. Para establecer esta relación deberíamos entonces hacer un cálculo análogo al que hemos hecho para los gases, pero empleando la relación:

$$U = pf + \varphi$$

Por el análisis y aplicando los dos principios fundamentales de Termodinámica nosotros hemos deducido (*) la ecuación de estado en la hipótesis que el calor específico a volumen constante dependiera únicamente de la entropia y hemos entonces estudiado la compatibilidad con las ecuaciones de estado propuestas por diversos físicos en los gases. Así, por ejemplo, resulta que la ecuación de estado de Clausius:

$$p = \frac{R\,T}{v-b} - \frac{a}{T\,(v+m)^2}$$

en la cual R, a, b, m son constantes no es rigurosamente compatible; la compatibilidad exige la condición

$$m = -b$$

Pero esta modificación no tendría gran importancia siempre que la razón $\frac{m}{v}$ fuera pequeña pero si m y v difieren poco como sucede en las proximidades del punto crítico, la modificación sería inaceptable. Sin embargo, la ecuación de estado de Clausius y todas las ecuaciones de estado propuestas hasta la fecha, dice Planck, están en desacuerdo con el principio de Nerst y deben ser modificadas (Planck, Termodinámica, traducción española de don Julio Palacios, págs. 312 y 313).

Un punto interesante que conviene señalar cuando se piensa en la continuidad de los diversos estados de la materia es el siguiente. Los dos principios fundamentales de «Termodinámica» permiten establecer en forma rigurosa la relación:

(*) Conferencias de la Sociedad Científica de Chile.

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

relación en la cual $A = \frac{1}{E}$ siendo E el equivalente mecánico del calor, U la energía interna; p, v la presión y el volumen específico que han sido elegidas como variables independientes.

Si se considera la fórmula de Nerst entre los calores específicos del sólido el segundo miembro debería ser muy aproximadamente una constante: en los gases el segundo miembro sería aproximadamente porporcional al producto de la presión por el volumen específico.

Pero hemos visto anteriormente que la expresión de energía interna

$$U = pf + \varphi$$

en la cual f y φ son funciones que dependen únicamente del volumen específico, corresponde a una ley que parece válida en los sólidos y gases. ¿Cuál es la forma de estas funciones f y φ?

Por el análisis hemos establecido una nueva relación entre los calores específicos de un cuerpo y que hemos verificado en los sólidos y gases al final de esta Memoria.

LEY DE GRÜNEISEN EN LOS SÓLIDOS

Según Grüneisen en los sólidos la razón entre el coeficiente de dilatación $\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{\delta T}\right)_p$ y el calor específico a volumen constante es independiente de la temperatura. Esta ley fué descubierta empíricamente por Grüneisen. Planck demuestra que la teoría de Debye conduce a la ley de Grüneisen. (Planck. «Termodinámica», traducción española de don Julio Palacios, pág. 306). Pero la teoría de Debye, analizada por Planck, es válida únicamente a las bajas temperaturas.

Según Nerst a las bajas temperaturas el coeficiente de la dilatación es proporcional al calor específico a volumen constante c_v pero a las temperaturas más elevadas es proporcional al calor específico a presión constante. (Langevin et Broglie. «La theorie de rayonnement et les quanta», pág. 285). A las bajas temperaturas ambos calores específicos son prácticamente iguales.

CALORES ESPECÍFICOS EN LOS SÓLIDOS

La expresión del calor específico en los sólidos fué por primera vez establecida por Einstein y confirmada por una serie de experiencias entre las cuales debemos mencionar las realizadas por Nerst y sus alumnos en el laboratorio de Leyde. Nerst ha dado una fórmula empírica que traduce mejor los resultados experimentales que la de Einstein. Otras expresiones para los calores específicos han sido dadas por Lindemann y Debye.

Las fórmulas dadas para el calor específico en los sólidos son de la forma

4) $$c_v = f\left(\frac{\varepsilon}{T}\right)$$

siendo $\frac{\varepsilon}{T}$ la razón entre el quantum ε y la temperatura absoluta T. Según las hipótesis de Planck y de Einstein ε sólo dependería del volumen específico v.

Nosotros vamos a demostrar que si se admite como rigurosa la expresión (4), el calor específico a volumen constante del sólido dependerá únicamente de la entropía, cualquiera que sea la forma de la función f. En efecto, se deduce de (4) con T constante y admitiendo que ε dependa únicamente del volumen específico.

$$\left(\frac{\delta c}{\delta v}\right)_T = \frac{\varepsilon'}{T} f'\left(\frac{\varepsilon}{T}\right)$$

Por otra parte, según los dos principios fundamentales de Termodinámica

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

siendo $A = \frac{1}{E}$ y E el equivalente mecánico del calor. De las dos relaciones anteriores se deduce:

$$\frac{\varepsilon'}{A\,T^2} f'\left(\frac{\varepsilon}{T}\right) = \left(\frac{\delta^2 p}{\delta T^2}\right)_v$$

Integrando obtenemos:

$$\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v = \int \frac{\varepsilon'}{A\,T^2} f'\left(\frac{\varepsilon}{T}\right) dT$$

$$\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v = -\int \frac{\varepsilon'}{A\,\varepsilon} f'\left(\frac{\varepsilon}{T}\right) d\left(\frac{\varepsilon}{T}\right)$$

5) $$\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v = -\frac{\varepsilon'}{A\,\varepsilon} f\left(\frac{\varepsilon}{T}\right) + F(v)$$

siendo $F(v)$ una función arbitraria del volumen específico. De (4) y (5) se deduce:

6) $$\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right) = -\frac{\varepsilon'}{A\,\varepsilon} \cdot c + F(v).$$

Demostremos ahora que la función $F(v)$ es nula. Puesto que T depende de p y v se deduce:

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

luego con T constante obtenemos:

$$7) \qquad \left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_T = - \frac{\left(\frac{\delta T}{\delta v}\right)_p}{\left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_v}$$

Eliminando $\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)$, entre esta ecuación y la (6) obtenemos:

$$\left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_T \frac{\delta v}{\delta T}\Big)_p = - \frac{\varepsilon'}{A\varepsilon} c_v + F(v)$$

Se sabe que en un sólido $\left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_T$ es con gran aproximación constante; por otra parte, según la ley de Grüneisen la razón entre el coeficiente de dilatación y el calor específico es independiente de la temperatura, luego resulta:

$$F(v) = o$$

y reemplazando en (6) obtenemos:

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

Según los dos principios fundamentales de Termodinámica se tiene para la diferencial de la entropia S:

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + A \left(\frac{\delta p}{\delta T}\right) dv$$

Eliminando $\frac{\delta p}{\delta T}$ entre las dos últimas relaciones obtenemos:

$$\frac{dS}{c_v} = \frac{dT}{T} - \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} dv$$

Puesto que ε es una función de v y ε' su derivada resulta que el segundo miembro es la diferencial de $Log \frac{T}{\varepsilon}$, luego el primer miembro deberá ser una

diferencial exacta y, por consiguiente, *el calor específico* c_v *dependerá únicamente de la entropia* S y conforme al segundo miembro *el calor específico y la entropia dependerán únicamente de la razón* $\frac{\varepsilon}{T}$ y se tendrá:

$$c_v = \varphi(S)$$

Nosotros vamos a investigar la forma de la función φ en la teoría de Debye y en la teoría de Einstein.

TEORÍA DE DEBYE

Planck analiza la teoría de Debye en su obra de Termodinámica, pág. 305 (traducción española de don Julio Palacios), pero no deduce la relación entre el calor específico y la entropia que le corresponde y que vamos a establecer.

Según Debye, la energía libre de un cuerpo sólido a baja temperatura es:

$$F = U_o - B T^4$$

en la cual U_o y el factor de proporcionalidad B dependen solamente del volumen específico.

Según la Termodinámica

$$F = U - TS$$

siendo T la temperatura absoluta. S la antropia y U la energía interna; luego se deduce:

8) $$TS = U - U_o + B T^4$$

Derivando esta relación con v constante y considerando que la Termodinámica da para el calor específico a volumen constante

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

se deduce:

9) $$S = 4 B T^3$$

Derivando nuevamente con v constante obtenemos:

$$\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_v = \frac{c_v}{T} = 12 B T^2$$

de donde

$$c_v = 12\,B\,T^3$$

y considerando (9) abtenemos

10) $$c_v = 3\,S$$

Luego el calor específico a volumen constante del sólido a baja temperatura sería igual al triple de la entropia.

Determinemos ahora la ecuación de estado, es decir, la relación entre la presión, el volumen específico y la temperatura absoluta que corresponde a la teoría de Debye.

De (8) y (9) se deduce:

11) $$U - U_o = 3\,B\,T^4$$

12) $$U - U_o = 3\,B\left(\frac{S}{4\,B}\right)^{\frac{4}{3}}$$

$$= \frac{3}{4}\,\frac{S^{\frac{4}{3}}}{(4\,B)^{\frac{1}{3}}}$$

De esta última relación se deduce

13) $$\left(\frac{\delta\,U}{\delta\,v}\right)_s = -\frac{B'\,.\,S^{\frac{4}{3}}}{(4\,B)^{\frac{4}{3}}} + \left(\frac{\delta\,U_o}{\delta\,v}\right)$$

Según la Termodinámica

$$T\,d\,S = d\,U + A\,p\,dv$$

de donde:

$$\left(\frac{\delta\,U}{\delta\,v}\right)_s = -\,A\,p$$

luego reemplazando en 13 obtenemos:

$$A\,p = \frac{B'\,S^{\frac{4}{3}}}{(4\,B)^{\frac{4}{3}}} - \frac{\delta\,U_o}{\delta\,v}$$

y considerando (12) obtenemos:

14) $$U - U_o = 3 A p \frac{B}{B'} + \frac{3B}{B'} \frac{\delta U_o}{\delta v}$$

Reemplazando en (11) se obtiene la ecuación de estado:

15) $$B' T^4 = A p + \frac{\delta U_o}{\delta v}$$

La relación (14) da la energía interna en función de la presión y del volumen específico. En dicha relación $A = \frac{1}{E}$ siendo E el equivalente mecánico del calor, B una función del volumen específico, B' su derivada respecto a v, U_o la energía interna que corresponde al cero absoluta.

En el análisis de la teoría de Einstein de los calores específicos obtenemos como energía interna:

16) $$U = - A p \frac{\varepsilon}{\varepsilon'}$$

relación en la cual ε es el quantum de Planck que Einstein supone depender del volumen específico, ε' es su derivada respecto a v, A tiene el mismo significado anterior. Falta entonces el término que corresponde a la energía interna en el cero absoluto y que Planck introduce en su segunda teoría.

TEORÍA DE EINSTEIN

Según Einstein la energía interna del cuerpo sólido es:

17) $$U = \frac{a \varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{KT}} - 1}$$

en la cual K es la constante de Planck, ε es el quantum de energía que este físico y Einstein suponen depender únicamente del volumen específico. En esta hipótesis se deduce aplicando la relación conocida de la Termodinámica que da el calor específico a volumen constante de un cuerpo:

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

18) $$c = \frac{a \varepsilon^2}{K T^2} \frac{e^{\frac{\varepsilon}{KT}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon}{KT}} - 1\right)^2}$$

La experiencia confirmó en forma notable esta relación dada por Einstein. Son célebres las experiencias realizadas por Nerst y sus alumnos en el laboratorio de Leyde.

Determinemos la expresión de la entropia que corresponde a esta relación. Según la termodinámica se tiene para el calor específico a volumen constante:

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

en la cual S es la entropía.

De las dos últimas relaciones se obtiene:

$$\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_v = \frac{a\varepsilon^2}{KT^3}\,\frac{e^{\frac{\varepsilon}{KT}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon}{KT}}-1\right)^2}$$

de donde:

$$S = -\int \frac{a\varepsilon}{T}\,\frac{e^{\frac{\varepsilon}{KT}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon}{KT}}-1\right)^2}\,d\,\frac{\varepsilon}{KT}$$

Integrando por partes obtenemos:

$$S = \frac{a\varepsilon}{T\left(e^{\frac{\varepsilon}{KT}}-1\right)} - \int \frac{aK}{e^{\frac{\varepsilon}{KT}}-1}\,d\left(\frac{\varepsilon}{KT}\right)$$

Se deduce:

$$\int \frac{aK}{e^{\frac{\varepsilon}{KT}}-1}\,d\left(\frac{\varepsilon}{KT}\right) = \int \frac{aKe^{-\frac{\varepsilon}{KT}}}{\left(1-e^{-\frac{\varepsilon}{KT}}\right)}\,d\left(\frac{\varepsilon}{KT}\right)$$

$$= aK\,Log\left(1-e^{-\frac{\varepsilon}{KT}}\right)$$

Luego la expresión obtenida para la entropia es:

19) $$S = \frac{a\varepsilon}{T\left(e^{\frac{\varepsilon}{KT}}-1\right)} - aK\,Log\left(1-e^{-\frac{\varepsilon}{KT}}\right)$$

La integración introduce una función arbitraria del volumen específico y que

hemos supuesto nula conforme a la ley de Grüneisen. El calor específico a volumen constante depende según la fórmula de Einstein de la razón $\frac{\varepsilon}{T}$ (fórmula 18) y según (19) la entropia S depende también de dicha razón. Luego el *calor específico a volumen constante depende únicamente de la entropia*. Hemos demostrado anteriormente que la teoría de Debye verifica tambien esta ley.

De la ecuación (17) se deduce:

$$e^{\frac{\varepsilon}{KT}} = \frac{a\,\varepsilon}{U} + 1$$

$$\frac{\varepsilon}{K\,T} = Log\left(1 + \frac{a\,\varepsilon}{U}\right)$$

Reemplazando en la expresión de la entropia (19) obtenemos:

$$20)\quad S = K\frac{U}{\varepsilon}\,Log\left(1 + \frac{a\,\varepsilon}{U}\right) + a\,K\,Log\left(1 + \frac{a\,\varepsilon}{U}\right) - a\,K\,Log\,\frac{a\,\varepsilon}{U}$$

Si hacemos $a = 1$ en esta relación obtenemos la célebre fórmula que Planck obtuvo por el cálculo de probabilidades entre la entropia S, la energía interna U y el quantum ε.

Según la Termodinámica:

$$T\,d\,S = d\,U + A\,p\,dv$$

de donde con S constante se deduce:

$$\left(\frac{\delta\,U}{\delta\,v}\right)_s = -A\,p$$

Aplicando esta relación a la ecuación (20) y admitiendo que ε depende solamente de v y designando por ε' la derivada de ε respecto a v obtenemos:

$$21)\qquad U = -A\,p\,\frac{\varepsilon}{\varepsilon'}$$

que nos da la energía interna en función de la presión y el volumen específico.

De (17) y (21) se obtiene la ecuación de estado, es decir, la relación entre la presión, el volumen específico y la temperatura absoluta:

$$22)\qquad A\,p = -\frac{a\,\varepsilon'}{e^{\frac{\varepsilon}{KT}} - 1}$$

ENERGÍA INTERNA EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y EL VOLUMEN ESPECÍFICO

Determinemos la expresión de la energía interna que corresponden a un cuerpo en que el calor específico a volumen constante depende únicamente de la entropia S.

Según la Termodinámica:

$$23) \qquad dS = c_v \frac{dT}{T} + A\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v dv$$

Dividiendo por c ambos miembros obtenemos:

$$24) \qquad \frac{dS}{c} = \frac{dT}{T} + \frac{A}{c}\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v dv$$

Pero $\frac{dT}{T}$ es diferencial exacta, $\frac{dS}{c}$ lo es igualmente por hipótesis, luego:

$$\frac{A}{c}\ \frac{\delta p}{\delta T} dv$$

debe serlo igualmente, lo que exige si designamos por f una función del volumen específico:

$$\frac{A}{c}\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v = \frac{1}{f}$$

Según la Termodinámica:

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

Llevando este valor en la ecuación anterior y efectuando la integración obtenemos:

$$25) \qquad U = Apf + \varphi$$

siendo φ una función arbitraria del volumen específico introducida por la integración.

Demostremos ahora que en todo cuerpo que verifica la relación anterior, el calor específico a volumen constante depende únicamente de la entropia S. Se deduce de la relación anterior:

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

Llevando este valor en el segundo miembro de (24) se observa que se tiene una diferencial exacta, $\frac{dS}{c}$ lo será igualmente, luego el calor específico a volumen constante dependerá únicamente de la entropia.

Se observará fácilmente que las expresiones (14) y (21) que hemos deducido de las teorías de Debye y de Einstein son un caso particular de la relación (25).

Veamos ahora una relación diferencial entre los calores específicos. Según los dos principios de Termodinámica se tiene para los calores específicos:

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

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

de donde se deduce:

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

En la hipótesis que c dependiera únicamente de S se puede escribir.

$$S = \varphi\,(c)$$

y aplicando la relación anterior obtenemos:

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

En un sólido el calor específico es de la forma

25'') $$c = f\left(\frac{\varepsilon}{T}\right)$$

siendo ε una función del volumen específico.

Se deduce entonces fácilmente:

$$\frac{C}{c} = \frac{-\frac{\varepsilon}{T^2} + \frac{\varepsilon'}{T}\frac{\delta v}{\delta T}}{-\frac{\varepsilon}{T^2}}$$

de donde:

$$\frac{C-c}{c} = -\frac{T\varepsilon'}{\varepsilon}\frac{\delta v}{\delta T}$$

En un sólido el coeficiente de dilatación es proporcional al calor específico y entonces se obtiene la relación dada por Nerst entre los calores específicos.

En un gas la Termodinámica permite determinar el calor específico a volumen constante en función de v, T si se conoce la ecuación de estado por la relación:

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

En el caso de la ecuación de estado de Clausius es interesante hacer el cálculo y aplicar relación 25' y estudiar el grado de validez de la relación que se obtiene.

OTRA RELACIÓN ENTRE LOS CALORES ESPECÍFICOS Y SU VERIFICACIÓN EN LOS SÓLIDOS Y GASES

Nosotros hemos establecido por la teoría otra relación entre los calores específicos a presión y volumen constante de un cuerpo. Si por C y c designamos estos calores específicos y haciendo

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

se tiene (*):

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

Veamos ahora su confirmación en los sólidos. Según las experiencias de Nerst (Langevin et Broglie. La theorie de rayonnement et les Quanta, pág. 264) podemos escribir para los sólidos:

27) $$\frac{Cc}{C-c} = \frac{\mu}{T}$$

en la cual μ es una función del volumen específico. Se deduce fácilmente:

(*) Hemos deducido la relación (26) efectuando algunas transformaciones en las ecuaciones de la Termodinámica y que daremos a conocer en otro trabajo.

$$\left(\frac{d\,z}{d\,T}\right)_p = -\frac{\mu}{T^2} + \frac{\mu'}{T}\,\frac{\delta\,v}{\delta\,T}$$

$$\left(\frac{d\,z}{d\,T}\right)_v = -\frac{\mu}{T^2}$$

Reemplazando en (26) obtenemos (*):

28) $$\frac{C - c}{c} = -\frac{\mu'}{\mu}\,T\,\frac{\delta\,v}{\delta\,T}$$

y considerando (27) obtenemos:

29) $$C = -\mu'\,\frac{\delta\,v}{\delta\,T}$$

El calor específico sería entonces proporcional al coeficiente de dilatación, es la ley de Grüneisen que hemos indicado al principio de esta Memoria.

Veamos ahora una consecuencia que resulta para los gases de (26). Al principio de esta Memoria hemos establecido para los gases la relación

29) $$\frac{C\,c}{C - c} = \frac{A\,n\,(n+1)\,p\,(v-b)}{T}$$

en la cual A, n, b son constantes. Despreciando el término (b) y aplicando nuestra fórmula (26) obtenemos:

30) $$\frac{C}{c} = \frac{\left(\dfrac{\delta\,\frac{p\,v}{T}}{\delta\,T}\right)_p}{\left(\dfrac{\delta\,\frac{p\,v}{T}}{\delta\,T}\right)_v}$$

Haremos la verificación con el anhídrico carbónido. La tabla de Amagat publicada en «Hütte», Manuel de l'Ingenieur, edición francesa, nos da para una presión de 60 atmósferas y una temperatura absoluta $T = 323$ grados; $v = 7{,}6$ decímetros cúbicos por kilogramo y entonces obtenemos:

$$\frac{p\,v}{T} = 1{,}412$$

(*) Hemos demostrado anteriormente que en fórmula (6) la función $F(v) = c$. Luego $\frac{\delta\,p}{\delta\,T} = -\frac{e'}{A\,e}\,c$ Llevando este valor en la relación conocida:

$$C - c = A\,T\,\frac{\delta\,p}{\delta\,T}\,\frac{\delta\,v}{\delta\,T}$$ se obtiene (28).

A la misma presión y aumentando la temperatura de 5 grados la tabla nos da $v = 7{,}9$ y entonces:

$$\frac{pv}{T} = 1{,}445$$

Luego tenemos aproximadamente:

$$\left(\frac{d\left(\frac{pv}{T}\right)}{dT}\right)_p = \frac{1{,}445 - 1{,}412}{5} = 0{,}0066$$

A la presión de 65 atmósferas y con el mismo volumen específico 7,6 corresponde según la tabla una temperatura absoluta $T = 337{,}6$, o sea, un aumento de 14,6 grados respecto de la temperatura 323, y tenemos:

$$\frac{pv}{T} = 1{,}463$$

Luego se deduce aproximadamte:

$$\left(\frac{d\left(\frac{pv}{T}\right)}{dT}\right)_v = \frac{1{,}463 - 1412}{14{,}6} = 0{,}00349$$

Reemplazando en (30) los valores obtenidos se deduce:

$$\frac{C}{c} = \frac{0{,}0066}{0{,}00349} = 1{,}89$$

Efectuando los cálculos en la misma forma para 70 atmósferas hemos obtenido:

$$\frac{C}{c} = 2{,}25$$

La razón entre los calores específicos deducidos por Amagat en el anhídrido carbónico a la temperatura de 323 grados absolutos para 60 y 70 atmósferas son, respectivamente, 1,903 y 2,327 (consultar Marchis, «Thermodinamique», vol. II). La relación (30) queda, pues, confirmada. En los Anales de la Sociedad Científica de Chile se pueden consultar nuevas verificaciones de la ecuación (30) en el anhídrido carbónico.

Consideramos dos puntos de una adiabática en que los calores específicos a

presión constante sean: C_l y $C_l + \Delta C_l$ y los calores específicos a volumen constante c_l y $c_l + \Delta c_l$. Según la ley (26) debería verificarse:

$$\frac{C_l}{c_l} = \sqrt{\frac{\Delta C_l}{\Delta c_l}}$$

Pero si únicamente el calor específico a volumen constante dependiera de S se tendría: $\Delta c_l = o$ y la ley (26) sería falsa.

ANALES DEL INSTITUTO DE INGENIEROS N.° 11 AÑO 1938

ERRATAS

Página 588 debe decir $$\frac{TCc}{C-c} = \left[p + \frac{1}{A}\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_p \right]\left(\frac{\delta U}{\delta p}\right)_v$$

Página 593 debe decir $$z = \frac{Cc}{C-c}$$