

Aplicación de la Termodinámica a los gases

(Continuación)

Las expresiones de los calores específicos (42) han sido obtenidas eliminando n entre la ecuación de derivadas parciales

$$1 + \frac{n v}{T} \frac{\delta T}{\delta v} = (n+1) \frac{p}{T} \frac{\delta T}{\delta p}$$

y las ecuaciones

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

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

establecidas anteriormente aplicando el primer principio de Termodinámica. En Hütte (Aide Memoire de l'Ingenieur), edición francesa, se indican los resultados de las experiencias de Amagat en el anhídrido carbónico y que he utilizado para calcular los calores específicos.

Se observa entonces por los resultados obtenidos que las fórmulas (42) dan una explicación de la variación de los calores específicos con la presión.

Como hemos reemplazado en lugar de $\left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_v$ y $\left(\frac{\delta T}{\delta v}\right)_p$ por $\left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_v$ y $\left(\frac{\Delta T}{\Delta v}\right)_p$ se comprende que los cálculos no son más que aproximados. Pero las fórmulas (42), aunque fueran verificadas rigurosamente, por la experiencia no prueban que la energía interna es proporcional al producto de la presión por el volumen específico. En efecto, las mismas fórmulas (42) se pueden establecer, en la forma indi-

* La primera de las ecuaciones (42) corresponde al calor específico a presión constante C , la segunda al calor específico a volumen en constante c . Ruego al lector corregir este error. Debemos igualmente hacer notar que los cuadros indicados en el número anterior sobre calores específicos corresponden a la temperatura absoluta $T=273+50$.

cada, para el caso en que la energía interna sea una función cualquiera del producto $p v$. Se comprende entonces que una consecuencia o relación establecida con una hipótesis, no prueba que ella sea exacta; la hipótesis es un caso particular de la relación o consecuencia deducida por medio de los dos principios.

NUEVAS VERIFICACIONES DE LA HIPÓTESIS ANTERIOR SOBRE LA ENERGÍA INTERNA

Hemos demostrado anteriormente que la hipótesis sobre la energía interna

$$43) \quad U = A n p v + Cte$$

nos da ecuaciones de estado de la forma

$$44) \quad \frac{p v}{T} = F \left(\frac{p}{T^{n+1}} \right)$$

$$45) \quad \frac{p v}{T} = f \left(T v^{\frac{1}{n}} \right)$$

siendo $F \left(\frac{p}{T^{n+1}} \right)$ y $f \left(T v^{\frac{1}{n}} \right)$ funciones arbitrarias que la teoría deja indeterminadas y la constante n tiene por expresión

$$n = \frac{c'}{C' - c'}$$

en la cual C' y c' son los calores específicos correspondiente al punto de inversión, es decir, en que el efecto Thomson es cero.*

La fórmula de Callendar pertenece al tipo 44, pues ella tiene por expresión

$$\frac{p(v-b)}{T} = R - \frac{\mu p}{T^{m+1}}$$

b y μ designan constantes características del gas y m un coeficiente que tiene por expresión según Callendar

$$m = i + 0,5$$

siendo i el índice atómico del gas.

* En efecto, la fórmula 7 nos da en la hipótesis sobre energía interna $c = A n v \left(\frac{\delta p}{\delta T} \right)$ y

eliminando $\frac{\delta p}{\delta T}$ entre esta ecuación y la (25) deducida con el primer principio se obtiene

$$C \beta = A v \left[n \frac{C-c}{c} - 1 \right]$$

Suponiendo b pequeño resultaría entontes identificando la fórmula de Callendar con la fórmula (44) que debería verificarse

$$m = n$$

$$\text{o sea } i + 0,5 = \frac{c'}{C' - c'}$$

Damos un cuadro comparativo para diversos gases *

Gases	$i + 0,5$	$\frac{c'}{C' - c'}$
Gases monoatómicos.....	1,5	1,5
» diatómicos.....	2,5	2,5
Anhidrido carbónico.....	3	3,2
Amoníaco.....	4	3,4
Alcohol.....	9	8
Eter.....	15	13

Si se admitiera que el calor específico dependiera sólo de la temperatura, la fórmula (37) deducida de los dos principios de Termodinámica

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

nos da entonces

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = 0$$

e integrando se obtiene

$$46) \quad p = T f(v) + \varphi(v)$$

siendo $f(v)$ y $\varphi(v)$ funciones arbitrarias del volumen específico. Varias fórmulas propuestas en los gases por diversos físicos pertenecen a este tipo entre ellas la de Vander Waals.

* Hemos calculado $\frac{c'}{C' - c'}$ con los valores indicados en Hütte. Aide Memoire de l'Ingenieur.

De ecuaciones (46) y (45) se deduce

$$\frac{pv}{T} = R - \frac{a}{T v^2}$$

siendo a y R constantes. Para un gas monoatómico se tendría

$$n = \frac{c'}{C' - c} = 1,5$$

al admitir $\frac{C'}{c'} = \frac{5}{3}$; se tendría entonces la fórmula de Dieterici.

Para $\frac{C'}{c'} = 2$ se llegaría aproximadamente a la de Van der Waals.

Gulberg * ha propuesto como de ecuación de estado la siguiente

$$\frac{pv}{T} = R - \frac{Cp^\alpha}{T} - \frac{Dv^\beta}{T}$$

Se deduce de esta ecuación

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = \frac{v + Cp^{\alpha-1} \cdot \alpha}{R}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = \frac{p + D\beta v^{\beta-1}}{R}$$

y reemplazando en la ecuación de derivadas parciales

$$\frac{(n+1)p}{T} \frac{\partial T}{\partial p} - \frac{nv}{T} \frac{\partial T}{\partial v} = 1$$

deducida en el párrafo anterior con motivo de la hipótesis sobre energía interna, obtenemos

$$pv = RT - (n+1)Cp^\alpha + nD\beta v^\beta$$

e identificando ahora con la ecuación de Gulberg se deduce

$$(n+1)\alpha = 1$$

$$-n\beta = 1$$

y por consiguiente

* Véase el Tratado de Física de Chwolson.

$$\beta = \frac{\alpha}{\alpha - 1}$$

Es esta la relación dada por Gulberg para su ecuación de estado.

ECUACIÓN DE ESTADO Y CALORES ESPECÍFICOS

Se sabe que las funciones características de Massieu * permiten determinar la ecuación de estado, si la energía interna fuera expresada en función de las variables v , T o p ; T pero no pueden aplicarse al caso que la energía interna sea una función de p y v . Pero se puede resolver el problema en otra forma.

Según el principio de Mayer

$$dQ = dU + A p dv$$

Por otra parte se tiene para la diferencial de la entropía

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

de donde

$$dU + A p dv = T dS$$

dU y dS siendo diferenciales exacta; se deduce

$$47 \quad \left\{ \begin{array}{l} \left[\frac{dU}{dv} \right]_s = -A p \\ \left[\frac{dU}{dS} \right]_v = T \end{array} \right.$$

Estas relaciones permiten resolver el problema en que U sea una función de p y v .

De la hipótesis

$$(48) \quad U = A n p v + \mu$$

se obtiene

$$p = \frac{U - \mu}{A n v}$$

Llevemos este valor de p en la primera de ecuaciones 47 y efectuando la integración

* Con motivo de estas funciones de Massieu consultar H. Poincaré.

$$(49) \quad (U - \mu) v^{\frac{1}{n}} = f(S)$$

siendo $f(S)$ una función de la entropía S . Con v constante se obtiene

$$(50) \quad v^{\frac{1}{n}} \left(\frac{dU}{dS} \right)_v = f'(S)$$

Por otra parte considerando la segunda de las relaciones 47 obtenemos

$$(51) \quad T v^{\frac{1}{n}} = f'(S)$$

y eliminando U entre (48) y (49)

$$(52) \quad A n p v^{1 + \frac{1}{n}} = f(S)$$

Dividiendo las dos últimas relaciones se deduce

$$(53) \quad \frac{A n p v}{T} = \frac{f(S)}{f'(S)}$$

De (51) y (52) obtenemos

$$(54) \quad \frac{A n p}{T^{n+1}} = \frac{f(S)}{f'(S)^{n+1}}$$

Resulta entonces que la ecuación de estado se puede escribir en la forma (ecuación 53)

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

pero R designa una función de la entropía que queda indeterminada, y que por consiguiente si se elige como variables p y T se obtiene ecuaciones de estado (ecuaciones 53 y 54) de la forma

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

Si se elige como variables v, T se obtiene (ecuaciones 51 y 53)

$$\frac{p v}{T} = f \left(T v^{\frac{1}{n}} \right)$$

o bien ecuaciones de la forma

$$\frac{p v}{T} = F_1 \left(\frac{p}{T^{n+1}}, T v \frac{1}{n} \right)$$

como ya hemos verificado anteriormente con la fórmula de Gulberg que pertenece a este último tipo.

Demostramos ahora que los calores específicos dependen únicamente de la entropía.

Según los dos principios de Termodinámica, ecuaciones (35) y (36)

$$dS = C \frac{dT}{T} - A \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

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

de donde

$$55) \quad \left(\frac{dS}{dT} \right)_p = \frac{C}{T}$$

$$56) \quad \left(\frac{dS}{dT} \right)_v = \frac{c}{T}$$

De ecuación (51) con v constante se obtiene

$$v \frac{1}{n} = f'' \left(\frac{dS}{dT} \right)_v$$

y considerando 56 obtenemos

$$c = \frac{T v \frac{1}{n}}{f''}$$

De esta ecuación y la (51) se deduce

$$57) \quad c = \frac{f'}{f''}$$

es decir el calor específico a volumen constante depende únicamente de la entropía.

Determinemos ahora el calor específico a presión constante. De ecuación (53) con p constante

$$A n p \frac{\delta v}{\delta T} = \frac{f}{f'} + T \left(1 - \frac{f f''}{f'^2} \right) \left(\frac{dS}{dT} \right)_p$$

pero según 55

$$\left(\frac{dS}{dT} \right)_p = \frac{C}{T}$$

luego

$$A n p \frac{\delta v}{\delta T} = \frac{f}{f'} + \left(1 - \frac{f f''}{f'^2} \right) C$$

Por otra parte de ecuación (52) se deduce

$$A (n+1) p v \frac{1}{n} \frac{\delta v}{\delta T} = f' \left(\frac{dS}{dT} \right)_p = f' \frac{C}{T}$$

Eliminando $\frac{\delta v}{\delta T}$ entre esta ecuación y la anterior y observando que según 51

$$T v \frac{1}{n} = f'(S)$$

se obtiene

$$58) \quad C = \frac{(n+1) f f'}{(n+1) f f'' - f'^2}$$

Resulta pues que $\frac{p v}{T}$ y los calores específicos dependen de una misma función f de la entropía y de sus derivadas f' , f'' .

* La razón entre los calores específicos es entonces

$$\frac{C}{c} = \frac{(n+1) \frac{f}{f'}}{(n+1) f f'' - f'^2}$$

y para un fluido cuya razón entre calores específicos tienda a infinito se obtendría

$$(n+1) f f'' - f'^2 = 0$$

Resolviendo esta ecuación se deduce A, B, D siendo constantes

OTRAS VERIFICACIONES DE LA HIPÓTESIS SOBRE ENERGÍA INTERNA

De la hipótesis

$$U = A n p v + \text{Cte.}$$

se deduce para el calor específico a volumen en constante

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

y considerando la ecuación (25)

$$\frac{dT}{\delta p} = \frac{A v + C \beta}{C - c}$$

que ha sido establecido solamente con el primer principio de Termodinámica se deduce

$$59) \quad C \beta = A v \left[n \cdot \frac{C}{c} - (n + 1) \right]$$

y por consiguiente en el punto de inversión en que el efecto Thomson es cero

$$60) \quad n = \frac{c'}{C' - c'}$$

ecuación que indica pues el significado de la constante n ; c' y C' son pues los calores específicos correspondientes al punto de inversión.

Hemos demostrado anteriormente que los calores específicos dependen sólo de la entropía, por consiguiente resulta que $\frac{\beta}{v}$ según (59) deberá depender solamente de la entropía; luego si β dependiera de T únicamente resultaría al considerar (51) que β tiene que ser de la forma $\frac{K}{T^n}$ siendo K una constante y n la constante cuyo significado hemos ya indicado.

Resulta de 59 que efecto Thomson será positivo cero o negativo si

$$f = (AS + B)^{\frac{n+1}{n}} D \text{ y } f' = \frac{n+1}{n} AD (AS + B)^{\frac{1}{n}}$$

y reemplazando en (54) y designando por b una constante

$$p = b \cdot T^n + 1$$

$$n \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} \frac{c}{C-c}$$

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

OTRAS RELACIONES ESTABLECIDAS CON LOS DOS PRINCIPIOS DE TERMODINÁMICA

De ecuación (18) deducida con el primer principio

$$\left(\frac{dC}{dp} \right)_T = - \left(\frac{dC\beta}{dT} \right)_p$$

y ecuación (38) obtenida con los dos principios

$$\frac{1}{T} \left(\frac{dC}{dp} \right)_T = -A \left(\frac{d^2 v}{dT^2} \right)_p$$

se obtiene

$$\left(\frac{dC\beta}{dT} \right)_p = AT \left(\frac{d^2 v}{dT^2} \right)_p$$

Análogamente de (28) y (37):

$$\left(\frac{dc\beta_1}{dT} \right)_p = -AT \left(\frac{d^2 p}{dT^2} \right)_v$$

La ecuación (33) deducida con los dos principios

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

y ecuación 25 deducida con el primer principio

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

se deduce

$$* \quad 61) \quad C\beta = AT \frac{\delta v}{\delta T} - Av = AT^2 \left(\frac{\delta \frac{v}{T}}{\delta T} \right)_p$$

* Hemos visto que si β depende sólo de T el primer principio nos da $C\beta$ en función de p , T según ecuación (21); y entonces la integración de (61) dará la ecuación de estado. Pero es necesario conocer la expresión de β y hacer una hipótesis sobre la función F . Es este método indicado en diversos tratados de Termodinámica para deducir una ecuación de estado correspondiente a las experiencias de Thomson. (Véase Termodinámica de Plank, y Física de Chivolson).

Análogamente de (33) y (29)

$$62) \quad -c\beta_1 = AT \frac{\delta p}{\delta T} - Ap = AT^2 \left(\frac{\delta \frac{p}{T}}{\delta T} \right)_v$$

Como hemos indicado anteriormente $\frac{c\beta_1}{A}$ se designa con el nombre de *presión interior*.

La ecuación (30) establecida con el primer principio y la (33) deducida con los dos principios nos dan

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

VERIFICACIONES DE LA HIPÓTESIS SOBRE ENERGÍA INTERNA

Si la energía interna es de la forma

$$U = Anpv + Cte$$

hemos obtenido para los calores específicos aplicando fórmulas (7) y (8)

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

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

y reemplazando en (33) $\frac{\delta p}{\delta T}$ y $\frac{\delta v}{\delta T}$ se deduce

$$63) \quad T = \frac{C-c}{C \cdot c} An(n+1)p v$$

Reemplazando en (61) el valor de C deducido de ecuación anterior obtenemos

$$64) \quad \beta = \frac{1 - \frac{Anpv}{cT}}{\frac{np}{T}}$$

Si se reemplaza el producto $p v$ expresado por 63 en la ecuación anterior se obtiene

$$65 \quad \beta = \frac{1 - \frac{C}{(n+1)(C-c)}}{\frac{np'}{T}}$$

Si β dependiera sólo de T la hipótesis sobre la energía interna nos da como demostramos más adelante

$$66) \quad \beta = \frac{T_c}{(n+1)p_c} \left(\frac{T_c}{T} \right)^n$$

T_c y p_c siendo los elementos críticos.

Verificaremos las fórmulas anteriores en el anhídrido carbónico y el hidrógeno.

Amagat da para el anhídrido carbónico para una temperatura absoluta de $T = 273 + 50$ y presión de 50 atmósferas

$$\begin{aligned} v &= 9,9 \text{ decímetros}^3 \text{ por kilo} \\ C &= 0,327 & c &= 0,1918 \end{aligned}$$

Con $n = 3$ la ecuación (64) nos da para el efecto Thomson

$$\beta = 0,87$$

la ecuación (65)

$$\beta = 0,85$$

y la 66 con los elementos críticos del anhídrido carbónico

$$\beta = 0,82$$

Verifiquemos ahora el hidrógeno considerando los resultados de gran precisión de Kamerlingh Onnes, Brack e Hindman que se pueden consultar en la Física de Chwolson. *

A la temperatura de 20 grados centígrados y presión $p = 56,407$ atmósferas las experiencias citadas dan para el hidrógeno

$$p v = 1,10 R T_0$$

siendo $R = 420$ $T_0 = 273$.

* Volumen III pág. 837.

Para el hidrógeno adoptamos $c=2,42$ $n=2,5$ y obtenemos entonces por fórmula (64)

$$\beta = -0,104$$

La fórmula establecida por Rose-Inne para interpretar sus experiencias en el hidrógeno nos da en este caso

$$\beta = -0,113$$

A la temperatura de 0° centígrado y presión de 53,249 atmósferas las experiencias citadas dan

$$p v = 1,0346 R T_0$$

y obtenemos entonces según (64)

$$\beta = -0,096$$

La fórmula de Rose-Inne * da

$$\beta = -0,096$$

A bajas temperaturas el efecto Thomson es positivo en el hidrógeno; por consiguiente, la fórmula (66) puede ser aplicable para temperaturas alejadas del punto de inversión. En efecto, para una temperatura absoluta $T=55,59$ la fórmula (66) nos da con los elementos críticos correspondientes

$$\beta = +0,097$$

y la fórmula (64) con $p = 58,97$ y $T = 55,59$ $p v = 0,1642 R T_0$

$$\beta = +0,07$$

Según el primer principio (ecuación 17)

$$\left[\frac{\partial (U + A p v)}{\partial p} \right]_T = -C \beta$$

luego con la hipótesis sobre energía interna la ecuación anterior nos da

* La fórmula establecida por Rose-Innes para interpretar sus experiencias en el hidrógeno es

$$\beta = \frac{64,1}{T} - 0,331$$

(Chwolson. Volumen II, pág. 566, traducción francesa).

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

y para $T = 55,4$ grados absolutos con las experiencias de Braak e Hindman citadas obtenemos aplicando la fórmula anterior

$$\beta = 0,121$$

y la fórmula (66) aplicada al mismo caso

$$\beta = 0,118$$

(Continuará).