
ANALES

DEL INSTITUTO DE INGENIEROS DE CHILE

De la: **Sucesor** Y del:
'SOCIEDAD DE INGENIERIA' 'INSTITUTO DE INGENIEROS'
Fundada el 31 de Mayo de 1888 Fundado el 28 de Octubre de 1888

Con Personalidad Jurídica desde el 28 de Diciembre de 1900

Adherido a la USAI y a la CONFERENCIA MUNDIAL DE LA ENERGIA

AÑO LXIII • ENERO - FEBRERO DE 1950 • N.ºs 1 - 2

Comisión Editora: Raúl Sáez S. (Pde.), Carlos Ponce de León, Jorge von Bennewitz y José Pablo Domínguez

Ing. Marcos Pedrero S.

Termodinámica y Radiación

En Anales de Enero-Febrero de 1948 nos hemos ocupado del estudio de una nueva función termodinámica que hemos designado por G y su relación con el problema de radiación.

Las nuevas investigaciones que hemos venido realizando posteriormente vuelven a confirmar su importancia. Pero esto había sido previsto si se considera la forma en que fué localizada esta función G y que voy a exponer brevemente a continuación.

Habíamos desarrollado una teoría en los gases de la cual doy un resumen en esta Memoria. En esta teoría cuando se trata de determinar la expresión de la energía interna de la Termodinámica queda una función indeterminada y hay que hacer ciertas hipótesis para obtenerla y entonces yo podía elegir sin dificultad como energía interna cualesquiera de las dos expresiones

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

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

siendo a, b, K constantes.

Me propuse ver si estas ecuaciones traducen las experiencias en los gases reales. La respuesta es afirmativa pero solamente para la segunda de dichas relaciones; el acuerdo es sorprendente como se puede observar por los gráficos incluidos en mi Memoria publicada por la Sociedad Científica de Chile en el tomo correspondiente a 1933-35 pero hay que admitir que ϵ no sólo depende del volumen específico sino también de la temperatura.

Ahora bien analizando un caso particular importante de esa teoría en los gases yo había establecido y verificado hasta en las proximidades del punto crítico con datos experimentales la relación

$$I \quad \frac{CcT}{C-c} = An(n+1)p(v-b)$$

es la fórmula (20) demostrada en esta Memoria.

Con motivo del descubrimiento de la ley de radiación de Planck, Einstein había deducido como aplicación una fórmula para el calor específico a volumen constante en los sólidos en función de la frecuencia y la temperatura, y su verificación dió origen a experiencias de calores específicos hasta en las proximidades del cero absoluto. Son célebres las experiencias de Nerst. Este físico estableció de sus experiencias para los sólidos la fórmula

$$II \quad \frac{C^2T}{C-c} = \mu$$

siendo C y c los calores específicos a presión y volumen constante, μ una constante característica del sólido. Nerst determinaba experimentalmente el calor específico a presión constante C y deducía entonces de la fórmula anterior el calor específico a volumen constante que comparaba con el valor dado por la fórmula de Einstein.

Llama la atención la analogía entre las fórmulas I y II de gases y sólidos. Poniéndome bajo el punto de vista de la continuidad yo imaginé que se podía encontrar una fórmula general de la cual las fórmulas I y II no serían más que casos particulares. Se podía pensar considerando que ambos calores específicos difieren poco en un sólido, que dicha fórmula general podía ser de la forma:

$$III \quad \frac{CcT}{C-c} = An(n+1)p(v-b) + \mu_1$$

μ_1 sería pequeño respecto al otro término en un gas y lo inverso pasaría en un sólido.

Ahora bien según Nerst μ_1 sería proporcional a la temperatura de fusión y por otra parte según la fórmula muy conocida de Lindemann la temperatura de fusión es proporcional al cuadrado de la frecuencia del sólido y entonces μ_1 dependería de la frecuencia y de la densidad del sólido. Podía entonces admitir que μ_1 depende sólo de la densidad, y entonces ya se trata de un problema matemático que se reduce a resolver una ecuación de derivadas parciales. Había efectuado varios cálculos con motivo de este problema hasta que finalmente orienté la investigación en cierta dirección (Anales Septiembre de 1940) y al designar varios términos por una letra observé una cosa que me llamó la atención: los diversos casos particulares podía eliminarlos con la introducción de la función G , y así obtenía dos ecuaciones de derivadas parciales de se-

gundo orden: la primera entre las variables U, p, v y G y la segunda entre la entropía S y las variables p, v y G. Continué el cálculo abandonando por completo todo caso particular y deducía varias ecuaciones que me llamaron la atención por su forma, entre ellas las dos siguientes:

$$IV \left\{ \begin{aligned} T \left[\frac{\left(\frac{\delta Z}{\delta T}\right)_v}{c} - \frac{\left(\frac{\delta Z}{\delta T}\right)_p}{C} \right] &= \frac{1-G}{1+G} \\ \frac{\left(\frac{\delta \alpha}{\delta T}\right)_v}{c} - \frac{\left(\frac{\delta \alpha}{\delta T}\right)_p}{C} &= \frac{2 A}{G+1} \end{aligned} \right.$$

siendo

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

$$A = \frac{1}{E}$$

E es el equivalente mecánico del calor.

Por consiguiente esta función G, aparece introducida por vía matemática en forma análoga a las funciones características conocidas de Massieu, Gibbs, etc.

Imaginemos que estuviéramos estudiando un problema particular y que hubiéramos designado varios términos por la letra H y que después buscáramos la expresión de la entropía, presión y energía interna y que hubiéramos obtenido las relaciones siguientes

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

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

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

Pero entonces podría advertirme el lector: esas ecuaciones corresponden a una de las funciones características del físico francés Massieu. Era una cosa análoga lo que había pasado durante la investigación.

Viendo la importancia de los resultados obtenidos yo vuelvo por otra vía diferente más general a encontrar las mismas ecuaciones (Anales Junio 1946) dejando solamente la ecuación siguiente como punto de partida:

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

y entraba entonces primero con el principio de equivalencia o primer principio de la Termodinámica para ver en qué forma entraría el segundo principio, y es entonces cuando este principio me advierte que G no puede ser infinito porque entonces las

transformaciones serían rigurosamente reversibles; mi objetivo había sido una consulta al principio de Carnot sobre esta enigmática función G introducida. Pero los físicos admiten la reversibilidad rigurosa al cero absoluto y entonces era de prever que G podría alcanzar un valor elevado al cero absoluto. Yo doy dos demostraciones de esta previsión en esta Memoria utilizando las experiencias de Nerst en los sólidos.

La fórmula I fué deducida de la expresión de energía:

$$U = Anp(v-b)$$

como se demuestra en esta Memoria (fórmula 20) y aplicando entonces fórmula V se obtiene fácilmente

$$G = 1$$

puesto que A, n, b son constantes, pero la fórmula III da un valor diferente de G y solamente en un caso muy especial de cierta forma de μ_1 se obtiene también

$$G = 1'$$

La traducción matemática de III es

$$\frac{\delta U}{\delta p} \frac{\delta (U + Apv)}{\delta v} = A^2 n (n+1) p (v-b) + A \mu_1$$

y una solución particular de esta ecuación es:

$$U = Anp(v-b) + \beta(v-b)$$

siendo β constante lo que da

$$\mu_1 = n \beta (v-b)^2$$

y dicha solución particular* da utilizando V

$$G = 1$$

Por consiguiente esta función G aparece como una función que va a establecer la conexión entre I y II.

El análisis matemático dado en Junio 1946 nos da la relación general

$$\frac{2}{G+1} = \frac{1}{z} \left(\frac{\delta(zT)}{\delta T} \right)_S$$

siendo

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

el sub índice S es la entropía.

* Con dicha solución particular yo había explicado algunas leyes conocidas en los sólidos.

He dado dos demostraciones generales de esa fórmula. Yo creo entonces que esta función G tiene que desempeñar un rol fundamental en el problema de radiación y mis investigaciones me llevan a demostrarlo como he indicado en Anales de Enero-Febrero 1948.

Dice H. Poincaré en su obra «Dernieres pensées» página 171, que se debe buscar una explicación de la ley de radiación y de los calores específicos pero **sin hacer tabla rasa de los principios de la Termodinámica**. Más adelante, dice que es necesario que exista «**un multiplicador**» sin el cual el segundo principio de la Termodinámica no sería verdadero, que ese multiplicador sería igual a la unidad para la Mecánica Clásica. Yo interpreto lo que nos dice H. Poincaré en la forma dada a continuación.

La Mecánica Clásica daba para la energía por grado de libertad la expresión

$$\omega = \frac{R'T}{2N}$$

Llevando este valor en la fórmula que debe dar la ley de distribución de la energía en el espectro

$$u d \nu = \frac{16 \pi \nu^2 \omega d \nu}{U_1 V^2}$$

se llega a la ley de Rayleigh que sólo es válida para frecuencias pequeñas. Se sabe que $U_1 V^2 = c^3$ siendo c la velocidad de la luz para la energía térmica en el vacío. Para obtener un valor exacto es necesario considerar el multiplicador a que se refiere H. Poincaré y ese multiplicador es

$$\frac{2}{G+1}$$

o sea que la energía por grado de libertad debe ser el valor dado por la Mecánica Clásica multiplicada por $\frac{2}{G+1}$ es decir

$$VI \quad \omega = \frac{R'T}{2N} \cdot \frac{2}{G+1}$$

Planck habría entonces encontrado la expresión de dicho multiplicador en función de la frecuencia y de la temperatura. Pero el célebre físico da dos expresiones para la energía por grado de libertad

$$VII \quad \left(\begin{array}{l} \omega = \frac{h \nu}{2 \left(e^{\frac{N h \nu}{R' T}} - 1 \right)} \quad \left[1.^a \text{ Teoría} \right] \\ \omega = \frac{h \nu}{2 \left(e^{\frac{N h \nu}{R' T}} - 1 \right)} + \frac{h \nu}{4} \quad \left[2.^a \text{ Teoría} \right] \end{array} \right.$$

En la segunda Teoría para frecuencias muy elevadas o en las proximidades del cero absoluto se obtiene

$$\omega = \frac{h\nu}{4}$$

y si la frecuencia es extremadamente elevada la energía sería muy grande y la identificación con VI daría en este caso particular

$$\frac{R'T}{2N} \cdot \frac{2}{G+1} = \frac{h\nu}{4}$$

Nosotros hemos demostrado que G puede ser negativo y diferir muy poco de -1 , de manera que si la temperatura quedara constante y la frecuencia aumentara, G podría tender hacia -1 .

Se obtiene entonces los dos multiplicadores identificando VI con relaciones VII. Identificando con la primera obtenemos

$$\frac{2}{G+1} = \frac{Nh\nu}{R'T \left(e^{\frac{Nh\nu}{R'T}} - 1 \right)}$$

lo que ya habíamos demostrado en Anales de Enero-Febrero 1948. Para $T=0$ se obtiene entonces

$$G = \infty$$

Se dan dos demostraciones en esta Memoria considerando las experiencias de Nerst. Demostremos ahora que G puede alcanzar el valor

$$G = -1$$

Según nuestra transformación matemática de las ecuaciones de la Termodinámica se tiene para la temperatura absoluta (Anales Septiembre 1940, pág. 332)

$$\text{VIII} \quad T = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}$$

y para la expresión general de la función G

$$\text{IX} \quad G = \frac{\alpha \left(\frac{\partial \beta}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial S} - \frac{\partial \beta}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial S} \right)}{\beta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial S} - \frac{\partial \alpha}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial S} \right)}$$

Hay un error de impresión en los Anales; es éste el verdadero valor. Haciendo en esta expresión $G=-1$ el análisis matemático dice que ambos calores específico deben ser iguales

$$C = c$$

Pero sin cálculo matemático alguno se puede inmediatamente encontrar un caso particular en el cual

$$G = -1$$

Haciendo

$$a = \beta$$

las dos fórmulas anteriores nos dan

$$T = 1 \text{ grado absoluto}$$

$$G = -1$$

Se sabe que 1 grado absoluto corresponde a la temperatura de fusión del helio.

Se ve entonces que $G = -1$ corresponde a propiedades que conocemos en los sólidos.

Otra cuestión interesante es que aparece el número de Rydberg en la Termodinámica.

Multipliquemos ambos miembros de la segunda ecuación IV por $\frac{R'T}{N}$ y obtenemos

$$\frac{2 R'T}{N (G+1)} = \frac{R'}{A \cdot N} \left[\left(\frac{\delta a}{\delta T} \right)_v - \frac{\left(\frac{\delta a}{\delta T} \right)_p}{C} \right]$$

Pero la energía cinética por grado de libertad es según VI

$$\omega = \frac{R'T}{N (G+1)}$$

y obtenemos

$$2 \omega = \frac{R'T}{AN} \left[\left(\frac{\delta a}{\delta T} \right)_v - \frac{\left(\frac{\delta a}{\delta T} \right)_p}{C} \right]$$

Considerando ahora la expresión de ω conforme a la segunda teoría de Planck obtenemos

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{N h \nu}{R'T}} - 1} + \frac{h\nu}{2} = \frac{R'T}{AN} \left[\left(\frac{\delta a}{\delta T} \right)_v - \frac{\left(\frac{\delta a}{\delta T} \right)_p}{C} \right]$$

En el primer miembro para las altas frecuencias el primer término tiene un valor muy pequeño respecto al segundo, y se observa inmediatamente que la razón

$$\frac{R'}{A}$$

corresponde **aproximadamente al número de Rydberg.**

$$R' = 83 \times 10^6 \text{ constante gases perfectos}$$

$$A = \frac{1}{E} \text{ siendo } E \text{ el equivalente mecánico del calor}$$

$$E = 419 \times 10^5$$

y entonces

$$\frac{R'}{A} = 3,47 \times 10^{15}$$

El número de Rydberg es

$$3,29 \times 10^{15}$$

o sea que hay una divergencia de 6 por ciento. Hay que observar que dicho número de Rydberg se encuentra donde debería aparecer. No vamos a creer que sólo a las Mecánicas nuevas corresponde dar una interpretación de las rayas en los espectros. Debemos recordar que el quantum de Planck tuvo su origen en la Termodinámica y fué exigido como dice H. Lorentz por el principio de Carnot (Langevin et Broglie. «La Theorie de rayonnement et les Quanta,» pág. 123). Se puede entonces apoyar una teoría de la interpretación de las rayas en los espectros, y se obtiene entonces temperaturas muy elevadas de varios miles de grados, del mismo orden que por otras vías diferentes en el espectro visible.

A la función termodinámica G corresponde otra que designaré por G_1 y que tiene también propiedades muy importantes. Se obtienen las ecuaciones de derivadas parciales en que figura G_1 efectuando en las ecuaciones de derivadas parciales en que figura G un cambio de letras conforme a un teorema demostrado por el infrascrito en Anales Julio 1937; la única letra que no cambia es la energía interna. Dicho teorema lo apliqué a la determinación de las funciones características nuevas. Una de las funciones de Massieu efectuado el cambio de letras nos da inmediatamente las ecuaciones que corresponden a la función característica de Gibbs. Este teorema lo obtuve después de leer algunas páginas de la obra de H. Poincaré, «Theories mathematiques de la lumière», pág. 15 y 25, en que el célebre matemático demuestra una propiedad análoga en las ecuaciones de las teorías elásticas y electromagnéticas de la luz.

En varias aplicaciones en que yo utilizaba la ecuación de derivadas parciales V me llevaban a relaciones de la forma

$$\pm h\nu = \left(\frac{2}{G+1} - 1 \right) mW^2$$

siendo h la constante de Planck, ν la frecuencia, m la masa del átomo, W la velocidad de propagación de la onda elástica en el interior del átomo. Si el multiplicador

$\frac{2}{G+1}$ fuera igual a la unidad, la mecánica clásica sería válida según hemos visto anteriormente y entonces obtenemos

$$h\nu = 0$$

Refiriéndose al multiplicador dice H. Poincaré que sería igual a la unidad para la Mecánica clásica y que debería variar en forma discontinua según la teoría de los Cuanta, pero no es necesario que ese multiplicador sea igual a la unidad y que él es exigido por el principio de Carnot. Ahora supongamos que ese multiplicador $\frac{2}{G+1}$ varía en

forma discontinua de manera que

$$1 - \frac{2}{G+1}$$

tomara los valores

$$1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \dots$$

podemos entonces escribir

$$\pm n h \nu = m W^2$$

siendo n un número entero 1, 2, 3, 4... Se observa fácilmente que si los números n son muy elevados el multiplicador $\frac{2}{G+1}$ tiende hacia la unidad

Ahora bien L de Broglie en su obra «La Física Nueva y los Cuanta» pág. 154 dice lo siguiente: «Bohr ha observado que la teoría electromagnética es siempre verificada muy aproximadamente en el dominio de los fenómenos macroscópicos. Ahora bien desde el punto de vista cuántico los fenómenos macroscópicos con aquellos en los que intervienen números cuánticos elevados. Esto hace probable que las previsiones de la teoría cuántica deba tender asintóticamente hacia las de las teorías electromagnéticas.»

H. Poincaré dice en su «Thermodynamique» pág. 58, que si se considera el calor como producido por las fuerzas moleculares y que las acciones son centrales, la energía interna de la Termodinámica debería ser la suma de la energía cinética molecular y de la energía potencial molecular. Pero agrega el célebre matemático que si hacemos una división de esa energía interna en dos partes no sabemos comprobar cuál es la verdadera. Sea M la masa de la molécula gramo, tendremos entonces una energía interna MU puesto que hemos designado por U la energía interna de la unidad de masa en calorías.

La energía interna podrá escribirse en la forma

$$MU = KT + q$$

siendo K una constante. La Mecánica Clásica admitía que el primer término correspondía a la energía cinética. Ella daba entonces como energía cinética por grado de libertad

$$\omega = \frac{RT}{2N}$$

$R' = 83 \times 10^6$ constante gases perfectos

$N = 62 \times 10^{22}$ número de Avogadro

en unidades mecánicas C. G. S. Entonces la energía de la molécula gramo en calorías era según la Mecánica

$$\Omega = \frac{nR'T}{2E}$$

siendo

$$E = 419 \times 10^5$$

el equivalente mecánico del calor y n el número de grados de libertad de la molécula, lo que da con gran aproximación

$$\Omega = nT$$

que correspondería entonces al primer término KT en la energía interna. Reemplazando dicho valor y admitiendo que depende sólo del volumen específico se obtiene

$$\left(\frac{\delta MU}{\delta T} \right)_v = n$$

y según la Termodinámica n debe ser el calor específico de la molécula gramo en calorías; la experiencia da para esos calores específicos los valores 3, 5, 6 en gases monoatómicos, diatómicos y sólidos, respectivamente y entonces la Mecánica decía que dichos números correspondían a grados de libertad de la molécula.

Pero también se puede dividir q en dos partes y agregar una de éstas al término KT para formar la energía cinética.

Según Planck, conforme a la ley de radiación la energía cinética por grado de libertad sería

$$\omega = \frac{h\nu}{2 \left(e^{\frac{Nh\nu}{K'T}} - 1 \right)}$$

y entonces para obtener la energía interna de la molécula gramo del sólido UM en calorías habría que multiplicar esa expresión por $\frac{6N}{E}$ siendo E el equivalente mecánico del calor. La derivada respecto a T admitiendo que la frecuencia depende de la densidad da entonces la fórmula muy conocida de Einstein.

Se sabe que en las proximidades del punto crítico en los flúidos bajo la acción de la luz se produce la opalencia que se interpreta atribuyéndolo a discontinuidades en la materia. Yo deseaba saber qué valores tomaría la función G en el punto crítico. El cálculo lo hice utilizando las dos ecuaciones de Van der Waal y Clausius pero en forma rigurosa sin despreciar ningún término. Ambas ecuaciones concuerdan en que entonces en la expresión de G no figura ninguna otra constante que caracterice al fluido que su índice atómico, es decir el número de átomos en la molécula.

(Continuará)

M. P. S.