

# ANALES

DEL INSTITUTO DE INGENIEROS DE CHILE

Sucesor

De la:

"SOCIEDAD DE INGENIERIA"

Fundada el 31 de Mayo de 1888

Y del:

"INSTITUTO DE INGENIEROS"

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 LIX

⌘

JUNIO DE 1946

⌘

N.º 6

Comisión Editora: Hernán del Río A. (Pdte.), Severo Vidal, Jorge von Bennewitz, César Barros, Raúl Sáez, Juan Mas, Sergio Merino.

Ing. Marcos Pedrero S

## Termodinámica y radiación

### INTRODUCCION

En los Anales del Instituto de Ingenieros de Chile, Diciembre de 1943, me he referido al problema de radiación con motivo de una nueva transformación de las ecuaciones de la Termodinámica publicada en la misma revista en Septiembre de 1940. En dicha transformación, habíamos introducido una nueva función termodinámica que designamos por G y que según los estudios realizados, tendría una importancia excepcional.

Si se elijen la presión p y el volumen específico como variables independientes y se designa por U la energía interna de la unidad de masa y hacemos  $A = \frac{1}{E}$  siendo E el equivalente mecánico del calor, se obtiene:

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

A pesar de su complicación yo había utilizado esta ecuación para determinar la forma de la función G en los gases reales empleando las ecuaciones muy conocidas de Van der Waal y Clausius. Conocida la ecuación de estado, la Termodinámica nos permite obtener la expresión de la energía interna en función de la presión y del volumen específico.

$$II) \quad U = \varphi(p, v)$$

Aplicando ahora la ecuación I obtenemos G en función de p y v.

$$III) \quad G = \varphi_1(p, v)$$

La ecuación de estado dada, y las dos ecuaciones anteriores II y III, nos permitirán entonces obtener la energía interna en función de G y T.

Los cálculos efectuados nos dieron para la energía interna molecular por grado de libertad la expresión

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

siendo  $R' = 83 \cdot 10^6$  la constante de los gases perfectos  
 $N = 62 \times 10^{22}$  el número de Avogadro  
 $T =$  la temperatura absoluta  
 $G =$  la nueva función termodinámica.

Según Planck la energía cinética por grado de libertad es

$$\omega = \frac{h\gamma}{2 \left( e^{\frac{\beta\gamma}{T}} - 1 \right)}$$

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

Identificando el primer término de  $U'$  con el valor de  $\omega$  de Planck se deduce que para  $T = 0$  se debe tener  $G$  infinito. Considerando que la frecuencia es muy pequeña en los gases resulta entonces que el término secundario de  $U'$ , es decir, el término  $q$  sería aproximadamente proporcional a la frecuencia; es decir, que se obtendría para  $U'$  el valor dado por Planck en su segunda teoría.

Otra de las ecuaciones generales de la transformación matemática de las ecuaciones de la termodinámica, es la siguiente:

$$\text{IV) } \frac{2}{G + 1} = \frac{1}{z} \left[ \frac{\delta (z T)}{\delta T} \right]_S$$

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

$C$  y  $c$  son los calores específicos y el sub-índice  $S$  es la entropía.

Ahora, según las experiencias de Nerst (Consultar Langevin et Broglie «La theorie de rayonnement et les Quanta, pág. 265), se tiene para los sólidos

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

siendo  $\mu$  una constante característica de la substancia. Se deduce fácilmente

$$z T = \mu \frac{c}{C}$$

Se sabe que a las bajas temperaturas, en las proximidades del cero absoluto, que ambos calores específicos son prácticamente iguales y se tendría entonces

$$Z T = \mu$$

y llevando este valor en ecuación IV obtenemos

$$G = \infty$$

Utilizando ahora el análisis matemático, vamos a demostrar que G es infinito para  $T = 0$ . Para hacer la demostración partiremos de la ecuación I y teniendo cuidado de no introducir más que el principio de equivalencia llegaremos a demostrar que con G infinito habría un factor integrante de la cantidad de calor es decir, que en un cuerpo con G infinito, las transformaciones serían reversibles lo que es contrario al segundo principio de termodinámica. Pero los físicos sólo aceptan la reversibilidad rigurosa al cero absoluto de temperatura por consiguiente se deberá tener

$$G = \infty$$

$$T = 0$$

para

Otra de las ecuaciones de la transformación matemática es la siguiente

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

Multipliquemos ambos miembros por  $R' T$  siendo  $R' = 83 \times 10^6$  la constante de los gases perfectos y considerando que según lo expuesto anteriormente, la energía por grado de libertad es

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

Obtenemos

$$V) \quad \frac{R' T}{A} \left[ \frac{\left(\frac{\delta a}{\delta T}\right)_v}{c} - \frac{\left(\frac{\delta a}{\delta T}\right)_p}{C} \right] = 2 N \omega$$

Se observa que la energía cinética por grado de libertad  $\omega$  es una diferencia de dos términos. Calculemos ahora el coeficiente  $\frac{R'}{A}$ . La constante A es igual a  $\frac{1}{E}$  siendo E el equivalente mecánico del calor y en el sistema C. G. S. se tiene  $E = 419 \times 10^5$  luego obtenemos

$$\frac{R'}{A} = 83 \times 10^6 \times 419 \times 10^5$$

$$= 3,47 \times 10^{15}$$

y este valor difiere solamente de 6 por ciento del número de Rydberg. Se trata aquí de una coincidencia muy extraña.

Hay que observar que  $\omega$  en ecuación V contiene la frecuencia.

La distribución de las rayas del espectro siguen cierta ley y fué Balmer el primero que dió la fórmula empírica para calcular la frecuencia.

$$\gamma = N_1 \left( \frac{1}{r^2} - \frac{1}{r'^2} \right)$$

$$N_1 = 3,27 \times 10^{16}$$

y numerosos ensayos han sido hechos para dar una explicación satisfactoria de la relación anterior acumulando las hipótesis, pero las dificultades vuelven a surgir nuevamente. Consultar Reiche: La teoría de los Quanta, pág. 146, y Broglie: La Física Nueva y los Quanta, pág. 145.

Otra relación interesante de la transformación matemática es la siguiente en que intervienen derivadas parciales de la entropía S y de la energía interna U

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

Supongamos que conocemos U en función de p y v; la ecuación I nos dará entonces G en función de p y v y por consiguiente, la ecuación anterior se puede escribir si por q designamos una función de p, v

$$\frac{\frac{\delta^2 S}{\delta v^2}}{\left(\frac{\delta S}{\delta v}\right)^2} - \frac{\frac{\delta^2 S}{\delta p^2}}{\left(\frac{\delta S}{\delta p}\right)^2} = \frac{q}{\sqrt{\left(\frac{\delta S}{\delta p}\right) \frac{\delta S}{\delta v}}}$$

Nosotros vamos a demostrar que si conocemos una solución particular S de la ecuación anterior podemos obtener una infinidad de otras soluciones. En efecto, si hacemos

$$S = K \text{ Log } W$$

siendo K una constante resultará que W será también una solución de la ecuación de derivadas parciales en otras palabras, que entropía y probabilidad, son soluciones de dicha ecuación (\*). En efecto se deduce

$$S = e \frac{W}{K}$$

$$\frac{\delta S}{\delta v} = \frac{e}{K} \frac{W}{\delta v}$$

(\*) Según Planck no se puede dar de la probabilidad termodinámica una definición que sea válida para todos los casos (Langevin et Broglie. La theorie de rayonnement et les Quanta, pág. 115).

$$\frac{\delta^2 S}{\delta v^2} = \frac{e \bar{K}}{K} \frac{\delta^2 W}{\delta v^2} + \frac{e \bar{K}}{K^2} \left( \frac{\delta W}{\delta v} \right)^2$$

$$\frac{\delta S}{\delta p} = \frac{e \bar{K}}{K} \frac{\delta W}{\delta p}$$

$$\frac{\delta^2 S}{\delta p^2} = \frac{e \bar{K}}{K} \frac{\delta^2 W}{\delta p^2} + \frac{e \bar{K}}{K^2} \left( \frac{\delta W}{\delta p} \right)^2$$

Reemplazando ahora en la ecuación de derivadas parciales, se obtiene

$$\frac{\frac{\delta^2 W}{\delta v^2}}{\left( \frac{\delta W}{\delta v} \right)^2} - \frac{\frac{\delta^2 W}{\delta p^2}}{\left( \frac{\delta W}{\delta p} \right)^2} = \frac{q}{\sqrt{\frac{\delta W}{\delta p} \frac{\delta W}{\delta v}}}$$

El gran matemático H. Poincaré, dice en su obra «Dernières pensées», pág. 173, que se debe buscar una explicación de la ley de radiación y de su relación con los calores específicos, pero sin hacer *tabla rasa de los principios de la termodinámica*. En varios artículos seguiremos ocupándonos del problema de radiación y su conexión con la Termodinámica.

Al final de esta Memoria, damos algunas leyes que hemos verificado en los metales para los cuales disponíamos de datos experimentales. No sabemos si ellas han sido establecidas anteriormente.

Sería interesante verificarlo para otros cuerpos.

Doy mis sinceros agradecimientos al Comité de Redacción de los Anales por la publicación de esta Memoria.

### LAS ECUACIONES DE LA TERMODINÁMICA

Damos a continuación, algunas ecuaciones de la Termodinámica de la transformación matemática a que nos hemos referido en la Introducción de esta Memoria y cuya demostración fué dada en Anales del Instituto de Ingenieros, Septiembre de 1940:

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

$$\frac{\frac{\delta^2 S}{\delta v^2}}{\left( \frac{\delta S}{\delta v} \right)^2} - \frac{\frac{\delta^2 S}{\delta p^2}}{\left( \frac{\delta S}{\delta p} \right)^2} = \frac{2 A G}{(G + 1) \sqrt{a \beta}}$$

siendo

$$\sqrt{a \beta} = \frac{A C c}{C - c} = A z$$

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

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

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

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

siendo 
$$a = \frac{C c}{C - c} A T$$

o sea 
$$a = A z T$$

$$\frac{2}{G + 1} = \frac{1}{z} \left[ \frac{\delta (z T)}{\delta T} \right]_s$$

En las ecuaciones anteriores, se ha designado por  $U$  y  $S$  la energía interna y la entropía correspondiente a la unidad de masa; por  $p$ ,  $v$ ,  $T$ , la presión, el volumen específico y la temperatura absoluta. Si por  $E$  designamos el equivalente mecánico del calor, se tiene para la constante  $A = \frac{1}{E}$ . Los calores específicos han sido designados por  $C$  y  $c$ .

Es realmente admirable como la Termodinámica permite obtener de una ecuación tan complicada como la primera una ecuación tan simple como la última. Todas estas ecuaciones han sido demostradas en Anales, Septiembre 1940, menos la última, cuya demostración encontrará el lector en este número de los Anales, tomando como punto de partida la primera de las ecuaciones. Pero se puede fácilmente demostrarlo partiendo de la relación

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

siendo 
$$a = \frac{C c A T}{C - c}$$

y es lo que vamos a hacer a continuación.

Consideremos  $a$  función de la temperatura y de la entropía

$$a = f(T, S)$$

Se obtiene entonces

$$\left(\frac{\delta a}{\delta T}\right)_v = \left(\frac{\delta a}{\delta T}\right)_s + \left(\frac{\delta a}{\delta S}\right)_T \left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_v$$

$$\left(\frac{\delta a}{\delta T}\right)_p = \left(\frac{\delta a}{\delta T}\right)_s + \left(\frac{\delta a}{\delta S}\right)_T \left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_p$$

Según la Termodinámica

$$dS = c \frac{dT}{T} + A \frac{\delta p}{\delta T} dv$$

$$dS = C \frac{dT}{T} - A \frac{\delta v}{\delta T} dp$$

de donde haciendo  $v$  constante

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

y con  $p$  constante

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

luego

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\delta a}{\delta T}\right)_v = \left(\frac{\delta a}{\delta T}\right)_s + \left(\frac{\delta a}{\delta S}\right)_T \frac{c}{T} \\ \left(\frac{\delta a}{\delta T}\right)_p = \left(\frac{\delta a}{\delta T}\right)_s + \left(\frac{\delta a}{\delta S}\right)_T \frac{C}{T} \end{array} \right.$$

Llevando estos valores en la ecuación

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

Obtenemos

$$\left(\frac{\delta a}{\delta T}\right)_s \cdot \frac{C-c}{Cc} = \frac{2A}{G+1}$$

Pero

$$a = \frac{ATCc}{C-c}$$

luego

$$T \left(\frac{\delta a}{\delta T}\right)_s = \frac{2a}{G+1}$$

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

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

La ecuación anterior se puede escribir en la forma

$$\frac{2}{G + 1} = \frac{T}{z} \left[ \frac{\delta (z T)}{\delta T} \right]_s$$

que nos da por integración

$$\text{Log } z T = \int \frac{2}{(G + 1)} \frac{d T}{T} + \text{Log } F$$

siendo  $F$  una función de la entropía.

Designando 
$$\int \frac{2}{(G + 1)} \frac{d T}{T} = r$$

se tendría entonces 
$$z T = F e^r$$

siendo  $e$  la base de los logaritmos neperianos. Se ve fácilmente que si  $G$  es igual a la unidad resultaría que  $z$  es decir  $\frac{C c}{C - c}$  dependería únicamente de la entropía y la esponencial  $e^r$  sería igual a la temperatura absoluta.

#### UN FACTOR INTEGRANTE DE LA CANTIDAD DE CALOR

Consideremos las dos relaciones

$$1) \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{a} \left[ \frac{\delta a}{\delta p} \left( A p + \frac{\delta U}{\delta v} \right) - \frac{\delta a}{\delta v} \frac{\delta U}{\delta p} \right] &= \frac{2 A}{G + 1} \\ a &= \left( A p + \frac{\delta U}{\delta v} \right) \frac{\delta U}{\delta p} \end{aligned} \right.$$

$U$  es la energía interna de la unidad de masa;  $p$ ,  $v$  la presión y el volumen específico;  $A = \frac{1}{E}$  siendo  $E$  el equivalente mecánico del calor y  $G$  una función de  $p$  y  $v$ .

Si llevamos el valor  $a$  dado por la segunda en la primera y efectuamos las derivaciones obtenemos:

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



Se tiene para la cantidad de calor según el principio de equivalencia:

$$3) \quad dQ = dU + A p dv = \frac{\delta U}{\delta p} dp + \frac{\delta U}{\delta v} dv + A p dv$$

$$4) \quad dQ = c \frac{\delta t}{\delta p} dp + C \frac{\delta t}{\delta v} dv$$

de donde:  $\left( \frac{\delta U}{\delta p} - c \frac{\delta t}{\delta p} \right) dp = \left[ C \frac{\delta t}{\delta v} - \left( A p + \frac{\delta U}{\delta v} \right) \right] dv$

Como los valores de  $dp$  y  $dv$  son arbitrarios, se deduce entonces:

$$\frac{\delta U}{\delta p} - c \frac{\delta t}{\delta p} = 0$$

$$\left[ C \frac{\delta t}{\delta v} - \left( A p + \frac{\delta U}{\delta v} \right) \right] = 0$$

y obtenemos para los calores específicos:

$$5) \quad \left\{ \begin{array}{l} C = \left[ \frac{\delta (U + A p v)}{\delta v} \right]_p \left( \frac{\delta v}{\delta t} \right)_p = \left[ \frac{\delta (U + A p v)}{\delta t} \right]_p \\ c = \left( \frac{\delta U}{\delta p} \right)_v \left( \frac{\delta p}{\delta t} \right)_v = \left( \frac{\delta U}{\delta t} \right)_v \end{array} \right.$$

Multiplicando ambas relaciones y considerando la segunda ecuación (1) se obtiene

$$6) \quad a = C c \left( \frac{\delta t}{\delta p} \right)_v \left( \frac{\delta t}{\delta v} \right)_p$$

Eliminando  $a$  entre las dos ecuaciones (1) se deduce:

$$7) \quad \frac{\left( \frac{\delta a}{\delta p} \right)_v}{\left( \frac{\delta U}{\delta p} \right)_v} - \frac{\left( \frac{\delta a}{\delta v} \right)_p}{\left( \frac{\delta (U + A p v)}{\delta v} \right)_p} = \frac{2 A}{G + 1}$$

y considerando relaciones (5) se obtiene

$$8) \quad \frac{\left( \frac{\delta a}{\delta p} \right)_v}{c \left( \frac{\delta t}{\delta p} \right)_v} - \frac{\left( \frac{\delta a}{\delta v} \right)_p}{C \left( \frac{\delta t}{\delta v} \right)_p} = \frac{2 A}{G + 1}$$

o sea:

$$9) \quad \frac{\left( \frac{\delta a}{\delta t} \right)_v}{c} - \frac{\left( \frac{\delta a}{\delta t} \right)_p}{C} = \frac{2 A}{G + 1}$$

Multiplicando por

$$C c \frac{\delta t}{\delta p} \frac{\delta t}{\delta v} \cdot dp \cdot dv$$

los dos miembros de ecuación (8) obtenemos

$$10) \left( \frac{\delta a}{\delta p} C \frac{\delta t}{\delta v} - \frac{\delta a}{\delta v} c \frac{\delta t}{\delta p} \right) dp dv = \frac{2 A}{G + 1} C c \frac{\delta t}{\delta p} \frac{\delta t}{\delta v} dp dv$$

Si por  $dQ$  designamos la cantidad de calor se tiene

$$11) C \frac{\delta t}{\delta v} dv = dQ - c \frac{\delta t}{\delta p} dp$$

Llevando este valor en (10) se deduce:

$$\left( dQ - c \frac{\delta t}{\delta p} dp \right) \frac{\delta a}{\delta p} dp - \frac{\delta a}{\delta v} c \frac{\delta t}{\delta p} dp dv = \frac{2 A}{G + 1} c \frac{\delta t}{\delta p} dp \left( dQ - c \frac{\delta t}{\delta p} dp \right)$$

de donde:

$$dQ \left( \frac{\delta a}{\delta p} dp - \frac{2 A}{G + 1} c \frac{\delta t}{\delta p} dp \right) = c \frac{\delta t}{\delta p} dp \left( \frac{\delta a}{\delta v} dv + \frac{\delta a}{\delta p} dp \right) - \frac{2 A}{G + 1} \left( c \frac{\delta t}{\delta p} \right)^2 dp^2$$

$$\text{Pero} \quad \frac{\delta a}{\delta p} dp + \frac{\delta a}{\delta v} dv = da$$

y entonces se obtiene:

$$12) dQ \left( \frac{\delta a}{\delta p} - \frac{2 A}{G + 1} c \frac{\delta t}{\delta p} \right) = c \frac{\delta t}{\delta p} da - \frac{2 A}{G + 1} \left( c \frac{\delta t}{\delta p} \right)^2 dp$$

Dividiendo ambos miembros por  $c \frac{\delta t}{\delta p}$  y considerando que  $\frac{\delta t}{\delta p}$  y  $\frac{\delta a}{\delta p}$  son derivadas parciales con  $v$  constante se obtiene

$$13) dQ \left[ \frac{1}{c} \left( \frac{\delta a}{\delta t} \right)_v - \frac{2 A}{G + 1} \right] = da - \frac{2 A}{G + 1} c \frac{\delta t}{\delta p} dp$$

En el desarrollo de los cálculos, ha intervenido solamente el principio de equivalencia o primer principio de la Termodinámica.

La ecuación (13) nos dice que si  $G$  fuera infinito, habría siempre un factor integrante de la cantidad de calor  $dQ$ . Las transformaciones en un cuerpo con  $G$  infinito, serían entonces rigurosamente reversibles, lo que sería contrario al segundo principio de Termodinámica. Pero los físicos aceptan la reversibilidad rigurosa

solamente al cero absoluto de temperatura. Por consiguiente, se debería verificar  $G$  infinito para  $T = 0$ . Se tendría entonces un nuevo principio de Termodinámica.

Haciendo  $G$  infinito en (13) se tiene

$$14) \quad \frac{d Q}{c} \left( \frac{\delta a}{\delta t} \right) = d a$$

Para valores muy elevados de  $G$  o en las proximidades del cero absoluto de temperatura  $a$  no dependería más que de la entropía  $S$  y se tendría

$$a = f(S)$$

$$d a = f'(S) d S$$

$$\frac{\delta a}{\delta t} = f'(S) \left( \frac{\delta S}{\delta t} \right)_v$$

Pero en transformaciones reversibles

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

y reemplazando en (14) se obtiene

$$15) \quad \frac{d Q}{T} = d S$$

Si se elimina  $c \frac{\delta T}{\delta p} dp$  entre ecuaciones (10) y (11) y se sigue un camino análogo al anterior, obtenemos

$$16) \quad d Q \left[ \frac{1}{C} \left( \frac{\delta a}{\delta t} \right)_p + \frac{2 A}{G + 1} \right] = d a + \frac{2 A}{G + 1} C \frac{\delta t}{\delta v} dv$$

que conduce a consideraciones análogas a la fórmula (13).

En transformaciones adiabáticas, las ecuaciones (13) y (16) nos dan

$$17) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\delta a}{\delta p} \right)_Q = \frac{2 A}{G + 1} \cdot c \left( \frac{\delta t}{\delta p} \right)_v \\ \left( \frac{\delta a}{\delta v} \right)_Q = - \frac{2 A}{G + 1} \cdot C \left( \frac{\delta t}{\delta v} \right)_p \end{array} \right.$$

Multiplicando miembro a miembro se obtiene

$$\frac{2 A}{G + 1} = \sqrt{- \frac{1}{a} \left( \frac{\delta a}{\delta p} \right)_Q \left( \frac{\delta a}{\delta v} \right)_Q}$$

## APLICACIONES. UNA RELACIÓN IMPORTANTE.

Consideremos ahora transformaciones reversibles. De lo anterior se tiene (ecuación 6):

$$18) \quad a = C_c \frac{\delta T}{\delta p} \cdot \frac{\delta T}{\delta v}$$

y según los dos principios de Termodinámica para transformaciones reversibles

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

De las dos ecuaciones anteriores se deduce

$$19) \quad a = \frac{C_c}{C - c} \cdot A T$$

Consideremos la relación (17):

$$\left(\frac{\delta a}{\delta p}\right)_s = \frac{2 A}{G + 1} c \frac{\delta T}{\delta p}$$

Según los dos principios

$$d S = C \frac{d T}{T} - A \frac{\delta v}{\delta T} dp$$

y con S constante:  $A T \left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_s = C \frac{\delta T}{\delta v}$

y obtenemos:

$$\left(\frac{\delta a}{\delta p}\right)_s \cdot T \left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_s = \left(\frac{\delta a}{\delta T}\right)_s T = \frac{2 A}{G + 1} \cdot c \frac{\delta T}{\delta p} \cdot C \frac{\delta T}{\delta v}$$

y considerando (18) obtenemos:

$$\frac{2 A}{G + 1} = \frac{T}{a} \left(\frac{\delta a}{\delta T}\right)_s$$

y haciendo en (19)

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

se deduce:

$$20) \quad a = z A T$$

y por consiguiente:

$$21) \quad \frac{2}{G + 1} = \frac{1}{z} \left[ \frac{\delta (z T)}{\delta T} \right]_s$$

ecuación que ya habíamos demostrado anteriormente por otro camino.

INVESTIGACIONES DE NERST SOBRE LOS CALORES ESPECÍFICOS

En la verificación de la fórmula dada por Einstein para el calor específico a volumen constante en los sólidos, ha desempeñado un papel muy importante la fórmula empírica de Nerst:

$$22) \quad \frac{C'^2}{C' - c'} = \frac{1}{A_1}$$

en la cual  $C'$  y  $c'$  son los calores específicos atómicos. Según las experiencias de Nerst el coeficiente  $A_1$  es para muchas sustancias inversamente proporcional a la temperatura absoluta de fusión, es decir

$$A_1 = \frac{r}{T_f}$$

siendo  $r$  una constante que tendría aproximadamente el mismo valor para todas. (Langevin et Broglie. La theorie de rayonnement et les Quanta, pág. 265).

Veamos ahora cómo llegó Nerst a establecer la fórmula anterior. Según los dos principios de Termodinámica se tiene

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

que permite calcular el calor específico  $c$  si se conocen  $C$ , el coeficiente de dilatación y el coeficiente de compresibilidad.

El cálculo es completamente análogo al dado por Planck, en su obra de Termodinámica, pág. 142, para el mercurio.

Para ello es necesario dar a la ecuación anterior otra forma. En efecto, se tiene

$$d T = \frac{\delta T}{\delta p} dp + \frac{\delta T}{\delta v} dv$$

de donde con  $T$  constante se obtiene

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

que se puede escribir 
$$\frac{\delta p}{\delta T} = - \frac{\delta v}{v \delta T} \cdot v \left( \frac{\delta p}{\delta v} \right)_T$$

Pero  $\frac{\delta v}{\delta T} \cdot \frac{1}{v}$  es el coeficiente de dilatación cúbica y  $- v \left( \frac{\delta p}{\delta v} \right)_T$  es el módulo de compresibilidad que se encuentra en las tablas para las diversas sustancias y que designaremos el primero por  $\alpha$  y el segundo por  $\mu$ , luego.

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

y entonces obtenemos

$$23) \quad C_p - c_v = A T \alpha^2 \mu v$$

Ahora dice Nerst que según las experiencias realizadas en los sólidos el calor específico a presión constante es proporcional al coeficiente de dilatación, o sea

$$a = k C_p$$

siendo  $k$  una constante característica del sólido; luego se obtiene

$$C - c = A k^2 \mu v C^2 T$$

Designando  $A k^2 \mu v = A_1 m$  ( $m$  es el peso atómico)

y considerando los calores específicos atómicos en lugar de los correspondientes a la unidad de masa, se obtiene

$$C' - c' = A_1 C'^2 T$$

que es precisamente la fórmula de Nerst 22.

El gran matemático H. Poincaré en el Congreso de Bruselas (Ver Langevin et Broglie: *La theorie de rayonnement et les Quanta*, pág. 297), pregunta a Nerst si en esta fórmula el coeficiente  $A_1$  es empírico. En la página citada hay un error en la fórmula. Por las explicaciones de Nerst, se ve inmediatamente que se trata de una fórmula empírica.

La fórmula teórica es la siguiente

$$\frac{2}{G + 1} = \frac{1}{z} \left[ \frac{\delta (z T)}{\delta T} \right]_s$$

siendo

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

y  $G$  una función termodinámica que desempeñaría un rol fundamental en el problema de radiación según las investigaciones que hemos realizado.

Veamos ahora cómo utiliza Nerst su fórmula. Consideremos el cuadro indicado por él para la plata con  $A_1 = 2,5 \times 10^{-4}$ . La experiencia da el valor de  $C'_p$  entonces la fórmula de Nerst permitiría calcular  $c'_v$ . Pero Nerst no ha procedido en esta forma; él ha determinado  $c'_v$  por la fórmula

$$c'_v = f \left( \frac{\gamma}{T} \right)$$

siendo  $\gamma$  la frecuencia media y  $T$  la temperatura absoluta. Llevando este valor  $c'_v$  lo reemplaza en la fórmula

$$C' - c' = A_1 C'^2 T$$

para determinar  $C'_p$  valor que deberá diferir poco del valor  $C'_p$  dado en la experiencia (Consultar obra citada, pág. 265). Según las experiencias de Nerst la expresión dada por Einstein para el calor específico no es completamente exacta y él propone una relación mucha más exacta que incluye al diamante que escapaba completamente a la fórmula de Einstein.

ESTUDIO DE LA CANTIDAD  $z T$ 

Consideremos la ecuación dada por la Termodinámica.

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

siendo  $A = \frac{1}{E}$  y  $E$  el equivalente mecánico del calor de donde se deduce

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

Designemos

$$24) \quad n_1 = \frac{c}{A v} \frac{\delta T}{\delta p}$$

siendo  $c$  y  $v$  el calor específico y el volumen correspondientes a la unidad de masa y

$$25) \quad n_2 = \frac{m C}{\frac{1}{v} \frac{\delta v}{\delta T}} = \frac{C'}{a}$$

siendo  $m$  el peso molecular y  $a$  el coeficiente de dilatación cúbica y tendremos

$$26) \quad \frac{C' - c'}{C' - c} T = \frac{C - c}{C - c} T \cdot m = n_1 \cdot n_2$$

Pero  $n_1$  se puede transformar introduciendo el coeficiente de dilatación y el módulo de compresibilidad  $\mu$ ; se tiene

$$27) \quad n_1 = \frac{c}{A v} \frac{\delta T}{\delta p} = \frac{c}{A v \frac{\delta v}{\delta T} \cdot \left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_T}$$

o sea

$$28) \quad n_1 = \frac{c}{A \mu v a} = \frac{C'}{a m A \mu v} \cdot \frac{c}{C}$$

siendo

$$C' = C m$$

luego

$$29) \quad z T m = \left(\frac{C'}{a}\right)^2 \frac{c}{C} \cdot \frac{1}{A m \mu v}$$

Damos a continuación algunas leyes cuya confirmación se comprueba con los resultados del cuadro que se acompaña.

*Primera ley:* Los cuerpos sólidos se dividen en dos grupos: para el primer grupo  $n_1$  difiere poco de 0,5; para el segundo grupo, difiere muy poco de 1.

El plomo hace excepción que da para  $n_1$ , el valor 2,2. (Véase el cuadro).

*Segunda ley:* En los gases reales  $n_1$  difiere poco del valor

$$n_1 = i + 0,5$$

siendo  $i$  el número de átomos en la molécula o índice atómico. Si  $C_1$  y  $c_1$  son los calores específicos del gas próximo al estado perfecto, se tiene  $n_1 = \frac{c_1}{C_1 - c_1}$

y entonces 
$$\frac{C_1}{c_1} = \frac{2i + 3}{2i + 1}$$

*Tercera ley:* Si por  $T'$  designamos la temperatura absoluta de fusión y por  $\alpha'$  el coeficiente de dilatación lineal del sólido, se tiene aproximadamente

$$30) \quad T' \alpha' (1 + 0,017 n_1 \delta) = 20,7 \times 10^{-3}$$

$\delta$  es la densidad. El término  $0,017 n_1 \delta$  es pequeño respecto a la unidad.

El bismuto hace excepción. (Véase el cuadro que se acompaña a esta Memoria).

Considerando la última relación y las relaciones establecidas anteriormente se deduce que conocidas ciertas características del sólido, se pueden determinar otras.

Consideremos la relación

$$n_1 = \frac{c}{A \mu v a} = \frac{c m}{A \mu v m a}$$

Los cuerpos del primer grupo dan aproximadamente  $n_1 = 0,5$  además, para temperaturas que no se alejan mucho del cero centígrado se tiene  $C m = 6$ ;  $a = 3 \alpha'$  siendo  $\alpha'$  el coeficiente de dilatación lineal. Por consiguiente si se conoce el peso molecular y la densidad del cuerpo sólido se puede calcular aproximadamente el coeficiente de compresibilidad.

La relación (25) puede escribirse si por  $T'$  designamos la temperatura de fusión.

$$n_2 = \frac{6 T'}{T' a}$$

puesto que  $C'$  es 6 según Ley de Dulong et Petit, pero según columna 7 del cuadro el producto  $T' a$  tiene el mismo valor aproximadamente para muchos cuerpos; luego  $n_2$  sería aproximadamente proporcional a la temperatura de fusión siendo el coeficiente de proporcionalidad aproximadamente el mismo para muchos cuerpos.

Pero puesto que  $n_1$ , columna 6, tiene el mismo valor aproximadamente para varios metales, resultará también que el producto  $n_1 n_2$  deberá ser proporcional a la temperatura absoluta de fusión. Según fórmula (26) se tiene

$$\frac{C' c' T}{C' - c'} = n_1 n_2$$



Pero  $C'$  y  $c'$  difieren muy poco en un sólido y se puede aproximadamente reemplazar  $C' c'$  por  $C'^2$  y entonces se llegaría a la ley enunciada por Nerst según fórmula (22).

Consideremos ahora la relación (28). Se sabe que  $C'$  es 6 según ley de Dulong et Petit,  $\frac{C}{c}$  es aproximadamente igual a la unidad,  $n_1$  tiene aproximadamente el mismo valor para muchos metales según columna 6 y entonces

$$m a \mu v$$

tendría aproximadamente el mismo valor para muchos metales. Las leyes que hemos establecido son interesantes pero no sabemos si ellas se verifican también en otros metales que los del cuadro dado.

### VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN DE LA ONDA SONORA

Según la fórmula de Laplace se tiene para la velocidad de propagación de la onda

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

pero

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

siendo  $\mu$  el módulo de compresibilidad y  $v$  el volumen correspondiente a la unidad de masa. La fórmula anterior es válida para gases y sólidos. Por consiguiente la fórmula (29) que es válida para todos los cuerpos por la forma en que ha sido demostrada puede escribirse en la forma

$$z T m = \left( \frac{C'}{a} \right)^2 \frac{1}{A m V^2}$$

Según experiencias de Nerst para un sólido dado  $\left( \frac{C'}{a} \right)^2$  tendría el mismo valor para las diversas temperaturas y entonces el producto  $Z T$  no variaría en un sólido dado más que con la velocidad de propagación de la onda.

M. P. S.

	Calor específico c	Temperatura de fusión T'	Coefficiente de dilatación lineal $\alpha' \times 10^{-6}$	Densidad $\frac{1}{v}$	Módulo de compresibilidad $\mu \times 10^{-8}$	$n_1$	$T' \alpha' \times 10^{-3}$	$n_2 \times 10^{-3}$	Pesos atómicos m	$m z T \times 10^{-3} = n_1 \times n_2$
Fierro .....	0,114	1773	12	7,88	19600	0,53	21,28	176	55,8	93
Cobre .....	0,093	1357	16	8,9	12000	0,59	21,71	124	63,57	73
Paladio .....	0,0632	1823	11,6	11,9	17000	0,53	21,15	201	106,7	107
Aluminio .....	0,21	930	22,2	2,6	7000	0,49	20,65	85,6	26,96	42
Cadmio .....	0,05	594	29,4	8,65	4120	0,50	18,—	62	112,40	32
Estaño .....	0,056	505	20,9	7,2	5000	0,50	11,10	94	118,7	47
Oro .....	0,032	1330	14,1	19,3	16000	0,39	18,75	148	197,2	57
Plata .....	0,056	1234	18,6	10,4	10000	0,44	22,15	109	107,88	48
Platino .....	0,033	2018	8,9	21,15	24000	0,45	17,96	240	195,2	108
Niquel .....	0,11	1743	13,—	9,—	17000	0,61	22,66	148	58,68	90
Bismuto .....	0,0284	541	12,35	9,78	3000	1,05	6,68	160	209,—	168
Magnesio .....	0,25	924	24,2	1,74	2800	0,90	22,36	83,3	24,32	75
Zinc .....	0,094	691	26,3	9,—	3500	0,96	18,17	77	65,37	74
Plomo .....	0,031	600	28,30	11,9	760	2,27	17,—	76,5	207,2	173
Azufre .....		388	38,4				14,9		32,06	

Nota.—El coeficiente de dilatación lineal  $\alpha$  y el módulo de compresibilidad  $\mu$  han sido tomados de la obra Constantes físicas de Abraham Henry. Se tiene

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

Según la teoría de Elasticidad

$$\mu = \frac{E'}{3(1-2\theta)}$$

siendo  $E'$  el coeficiente de Elasticidad y  $\theta$  el coeficiente de Poisson.