

ANALES

DEL INSTITUTO DE INGENIEROS DE CHILE

Calle San Martín N.º 352 - Casilla 487 - Teléf. 88841 - Santiago - Chile

Año XXXVIII ❧ Noviembre de 1938 ❧ N.º 11

Marcos Pedrero

Algunas aplicaciones de Termodinámica

INTRODUCCION

Este trabajo de investigación que hoy se publica es una aplicación de la Termodinámica (*) a diversas teorías físicas. En esta introducción he procurado dar un resumen y al mismo tiempo algunas consideraciones generales de Termodinámica.

Los dos principios fundamentales de Termodinámica permiten obtener un número indeterminado de relaciones, combinando y derivando las relaciones principales. Dichas relaciones son aplicables a todas las sustancias. Así tenemos la relación:

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

que Planck aplica a los sólidos (Termodinámica, traducción española de don Julio Palacios, pág. 140).

Las relaciones que se obtienen como consecuencia de los dos principios han guiado a los físicos para establecer una serie de leyes particulares.

Otros principios han sido formulados como el de las fases de Gibbs, el de Le Chatelier, el de Sarrau relativo al punto crítico, el de Nerst que se refiere a la entropía en el cero absoluto de temperatura. Pero se observa fácilmente que los principios de Sarrau y de Nerst tienen otro carácter que los dos principios fundamentales de Termodinámica, pues aquéllos se verifican en condiciones determinadas de temperatura.

Se podrían encontrar por el análisis otras relaciones, que parecen válidas en los sólidos y gases y que no son únicamente una consecuencia de los dos princi-

(*) Varios de nuestros trabajos de investigación en Termodinámica han sido publicados en estos «Anales» y algunos de ellos en los «Anales de la Sociedad Española de Física y Química» que me ha honrado nombrándome miembro titular (1936). Hicieron la presentación de estilo profesores de la Universidad de Madrid y entre ellos don Julio Palacios y don Enrique Molles. Además de este honor, inmerecido para mí, ha sido muy halagador constatar como profesores de otras universidades europeas, Cambridge, etc., han manifestado interés por algunos de nuestros trabajos y que la Sociedad Científica de Chile haya acordado la publicación de varios de ellos en sus «Anales».

pios fundamentales de la Termodinámica porque ellas encierran una nueva hipótesis. Probablemente esta puede tener un cierto grado de validez, pero es interesante constatar cómo ellas permiten deducir un gran número de relaciones válidas en los sólidos y gases. Es este el objeto de este trabajo. Nosotros damos aquí dos relaciones que se refieren a los calores específicos de un cuerpo.

Algunos físicos creen en la continuidad; la discontinuidad para ellos no es más que aparente, porque nuestros sentidos y medios de observación son groseros y limitados; en la discontinuidad ellos buscan ligazones escondidas para explicarla; para ellos el equilibrio no es más que una forma de movimiento. Partidarios de la continuidad y discontinuidad los hay en todas las ciencias como dice Tannery (*Science et Philosophie*). Así, por ejemplo, para ciertos naturalistas la especie no es más que un momento de reposo en la evolución.

En termodinámica los dos principios fundamentales permiten obtener en forma rigurosa la relación:

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

en la cual C, c son los calores específicos; T, p, v, U la temperatura absoluta, la presión, el volumen específico y la energía intensa, $A = \frac{1}{E}$ siendo E el equivalente mecánico del calor.

Las experiencias realizadas en los sólidos nos indican que la función

$$\frac{TC_c}{C-c} = \mu$$

es constante y que en los gases es aproximadamente proporcional al producto de la presión por el volumen específico. Pero estos resultados de las experiencias no son más que aproximados, y un día podría algún físico llegar a establecer una relación entre U, p, v , válido para los tres estados gaseosos, líquido y sólido.

En lo que se refiere a la ecuación de estado, se sabe que diversos físicos han establecido ecuaciones aplicables a dos estados de la materia. Planck nos dice (obra citada, pág. 30) que la más perfecta de las ecuaciones de estado sería aquella que fuera válida para los tres estados, pero hasta la fecha no ha podido ser establecida en ningún caso.

Para el estudio de la función μ sería interesante deducir otra expresión. Los dos principios fundamentales de Termodinámica dan dos relaciones muy conocidas para la diferencial de la entropía. Si hacemos en ellas $ds=0$ obtenemos dos ecuaciones que multiplicándolas entre sí nos dan para el producto de los calores específicos:

$$C_c = -A^2 T^2 \left(\frac{\delta p}{\delta T} \right)_v \left(\frac{\delta v}{\delta T} \right)_p \cdot \left(\frac{\delta p}{\delta T} \right)_s \cdot \left(\frac{\delta v}{\delta T} \right)_s$$

Pero para la diferencia entre los calores específicos la Termodinámica nos da

la relación que hemos indicado anteriormente y de ambas se deduce la interesante relación:

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

que permite el estudio de la función μ . Nosotros habíamos continuado el análisis matemático para el estudio de la relación $\frac{C_c}{C-c}$ entre los calores específicos y he-

mos obtenido, entre otras relaciones interesantes, la ecuación diferencial que relaciona las cuatro cantidades termodinámicas (*) U, S, p, v . Veamos algunas consecuencias que se deducen. Si nosotros conociéramos la expresión de la energía interna U en función de p, v conoceríamos también la función Q que figura en la ecuación de derivadas parciales de 2.º orden:

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

en la cual S es la entropía. Si en esta ecuación diferencial reemplazamos S por $K \text{ Log } S$, siendo K una constante y efectuamos las derivaciones, llegaremos a la misma ecuación anterior sin modificación alguna. Por consiguiente, si conocemos una solución particular S_1 , se tendrá un número indeterminado de soluciones:

$$K_1 \text{ Log } S_1, \quad K_2 \text{ Log } [K_1 \text{ Log } S_1], \quad \text{etc.}$$

En lo que se refiere a la continuidad es interesante recordar que para ciertos cuerpos, como el vidrio, el anhídrido bórico, las resinas, la cristalización es tan difícil que el paso continuo del estado líquido al estado amorfo es el fenómeno normal y es muy difícil o aun imposible definir experimentalmente los límites del estado líquido y del estado cristalino (Ch. Maurain Les états physiques de la matière, pág. 165). Por otra parte, en las transformaciones cristalinas se observa que a una temperatura dada se produce una variación brusca en el conjunto de las propiedades, que dicha temperatura limita dos estados diferentes de una misma substancia. Si se admite que tal transformación es reversible se puede aplicarle los principios de Termodinámica y la experiencia confirma los resultados deducidos de la aplicación de estas leyes (Maurain, obra citada pág. 168). **

(*) Los cálculos que conducen a dicha relación no son indicados en esta Memoria. Ellos fueron dados en una conferencia en la Sociedad Científica de Chile.

(**) La discontinuidad va a reinar sobre el universo físico y su triunfo es definitivo? o bien se reconocerá que esta discontinuidad no es más que aparente y disimula una serie de procesos continuos. El primero que ha visto un choque ha creído observar un fenómeno discontinuo, y sabemos hoy día que él no ha visto que el efecto de cambios de velocidad muy rápidos pero continuos.

H. Poincaré. «Dernieres pensées», pág. 192.

Una de las relaciones que nosotros hemos obtenido entre los calores específicos de un cuerpo es la siguiente:

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

Ella no es una consecuencia de los dos principios de Termodinámica, sino una hipótesis que deberá ser sometida al análisis y a las verificaciones experimentales para justificar su validez.

Para expresar en otra forma la hipótesis anterior, recordemos que la Termodinámica nos da para los calores específicos:

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

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

Dividiendo se obtiene:

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

Comparando con (I) se deduce que el calor específico a volumen constante sería una función de la entropía

$$c = \varphi(S)$$

y nosotros demostramos que esta consecuencia es confirmada por las teorías de Debye y de Einstein en los sólidos.

Otra consecuencia que se deduce de (I) es la relación

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

siendo f una función del volumen específico. Puesto que T es una función de v, p se deduce:

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

De las dos relaciones se deduce, considerando que en un sólido $\left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_T$ es con gran aproximación constante, que el calor específico es proporcional al coeficiente de dilatación. Esta ley fué descubierta por Grüneisen. Planck demuestra esta ley, partiendo de la teoría de Debye (Termodinámica, traducción española de don Julio Palacios, página 305).

Las fórmulas propuestas para el calor específico a volumen constante en los sólidos son de la forma:

$$\text{III} \quad c = F\left(\frac{\varepsilon}{T}\right)$$

en la cual ε depende únicamente del volumen específico. Si aplicamos entonces relación (I) se obtiene fácilmente:

$$\frac{C-c}{c} = -\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} T \left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p$$

en la cual ε' es la derivada de ε respecto a v , y esta consecuencia es confirmada por la experiencia en los sólidos.

Pasemos ahora a estudiar la validez de relación (I) en los gases. Consideremos el caso particular de la ecuación de estado de Clausius:

$$\text{IV)} \quad p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T(v+m)^2}$$

Los dos principios de Termodinámica nos dan para el calor específico a volumen constante de un cuerpo la relación conocida:

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

De la ecuación de estado de Clausius se puede deducir: $\frac{\delta^2 p}{\delta T^2}$ en función de v , T para reemplazar en la ecuación anterior, y deducir por integración la expresión del calor específico. El cálculo nos da entonces

$$c = c_0 + \frac{2 A a}{T^2 (v+m)}$$

siendo $A = \frac{1}{E}$ y E el equivalente mecánico del calor, c_0 es una función de la temperatura que queda arbitraria. Si admitimos c_0 como constante y aplicamos relación (I) obtendremos:

$$\left(\frac{\delta c}{\delta T}\right)_p = -\frac{4 A a}{T^3 (v+m)} - \frac{2 A a}{T^2 (v+m)^2} \left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\delta c}{\delta T}\right)_v = -\frac{4 A a}{T^3 (v+m)}$$

y reemplazando en (I) obtenemos para la razón entre los calores específicos:

$$\frac{C}{c} = 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{T}{(v+m)} \cdot \frac{\delta v}{\delta T}$$

Para el gas próximo el estado perfecto se obtiene:

$$\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

y reemplazando este valor y haciendo $m = 0$ se deduce

$$\frac{C}{c} = 1 + \frac{R T}{2 p v}$$

de donde resulta

$$\frac{C}{c} = 1,5$$

valor que se aproxima al de los gases diatómicos 1,4. Pero si en la ecuación IV se reemplaza, en el segundo miembro, el exponente 2 de $v+m$ por

$$\frac{2(C_o - c_o)}{c_o} + 1$$

siendo C_o y c_o los calores específicos del gas próximo al estado perfecto y si se repite el cálculo anterior habríamos llegado finalmente a una identidad entre los calores específicos. Tal modificación daría en la ecuación de estado de Clausius para un gas diatómico 1,8 en lugar del exponente 2 de $v+m$, pero la experiencia podría encontrarla inaceptable. Sin embargo, parece que este exponente debería depender de la constitución molecular del cuerpo.

En los gases, dice Planck (obra citada pág. 312), han sido propuestas un gran número de ecuaciones de estado, pero ninguna de ellas está de acuerdo con el principio de Nerst.

Admitiendo como rigurosa la relación (I) hemos deducido por el análisis y aplicando los dos principios fundamentales de Termodinámica la ecuación de estado correspondiente para compararla y estudiar la compatibilidad con las ecuaciones de estado que han sido propuestas por diversos físicos en los gases (Confe-

rencias de la Sociedad Científica de Chile). La comparación con la ecuación de estado del físico inglés Callendar nos permitió deducir la relación siguiente entre los calores específicos y el índice atómico (número de átomos en la molécula) para el gas próximo al estado perfecto:

$$\frac{C_o}{c_o} = \frac{2i+3}{2i+1}$$

La experiencia confirma esta consecuencia como se puede observar por los resultados del cuadro siguiente:

	Atomi- cidad	Calores específicos de 1 m ³ a 15 gra- dos y 1 atmósfera		Experien- cia	Fórmula
	<i>i</i>	<i>C_o</i>	<i>c_o</i>	$\frac{C_o}{c_o}$	$\frac{C_o}{c_o}$
Gases monoatómicos.....	1			$\frac{5}{3}$	$\frac{5}{3}$
Gases diatómicos.....	2			1,40	1,40
Anhídrico carbónico.....	3	0,37	0,29	1,276	1,286
Vapor de agua.....	3	0,37	0,29	1,276	1,286
Cloruro de metilo.....	5	0,50	0,42	1,181	1,182
Alcohol	9	0,85	0,77	1,104	1,105
Eter ordinario.....	15	1,31	1,23	1,065	1,0645

Los calores específicos experimentales han sido tomados de la obra: Hütte, «Manuel de l'Ingenieur», edición francesa.

Siguiendo el análisis, hemos obtenido una relación entre los elementos críticos y el índice atómico y que ha sido confirmado en forma satisfactoria en todos los cuerpos de que disponíamos de datos experimentales (59 cuerpos con atomicidades comprendidas entre 1 y 26). Este trabajo fué publicado en estos ANALES (diciembre de 1934) y en los «Anales» de la Sociedad Española de Física (Madrid. Vol. XXXIV, año 1936).

Por el análisis, hemos obtenido otra relación entre los calores específicos. Si designamos

$$z = \frac{C_c}{C_c}$$

dicha relación se escribe

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

Ella permite también establecer algunas leyes en los sólidos y en los gases. Se puede demostrar fácilmente, como lo hemos hecho respecto a la otra ley, que z dependería únicamente de la entropía S . Luego si consideramos una transformación adiabática y designamos por ΔC y Δc los aumentos experimentados por los calores específicos se debería verificar

$$\frac{C}{c} = \sqrt{\frac{\Delta C}{\Delta c}}$$

Para que ambas leyes fueran válidas sería necesario que ambos calores específicos dependieran únicamente de S ; si esto no se realiza una ley excluiría la otra