

Termodinámica y Radiación

(CONCLUSION)

Una teoría en los gases

Esta teoría que yo había ideado y desarrollado me había permitido prever leyes interesantes entre ellas una ley de carácter universal* entre los elementos críticos y el número de átomos en la molécula del cuerpo y que fué confirmada en todos los cuerpos de que disponíamos de datos experimentales, 58 cuerpos con moléculas de 1 a 26 átomos (consultar Anales, diciembre de 1934).

Verificaciones experimentales de las consecuencias de esta teoría han sido publicadas por la Sociedad Científica de Chile en el tomo único correspondiente a 1933-35 y en Anales del Instituto de Ingenieros, diciembre 1938.

Cuando se estudia Termodinámica se desea encontrar una demostración de las principales ecuaciones de estado y esta teoría permite obtenerlas muy fácilmente.

Dicha teoría se apoya en una hipótesis de apariencia muy simple: la energía interna un gas tiene por expresión

$$1) \quad U = A n p (v - b)$$

siendo p y v la presión y el volumen de la unidad de masa; A , n , b son constantes siendo

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

E es el equivalente mecánico del calor. Se trata de determinar la ecuación de estado, es decir la relación entre p , v , T que corresponde a nuestra hipótesis y al mismo tiempo encontrar la expresión de la energía interna en función de T y v . Es un problema matemático que se puede resolver.

Consideremos las dos relaciones conocidas de Termodinámica

$$2) \quad \left\{ \begin{array}{l} dS = c \frac{dT}{T} + A \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right) \frac{dv}{v} \\ T dS = dU + A p dv \end{array} \right.$$

* Este trabajo fué también publicado por la Sociedad Española de Física y Química en Madrid en Anales Febrero 1936.

Eliminando la diferencial dS de la entropía y con T constante se deduce fácilmente la relación conocida

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

que se puede escribir en la forma

$$3) \quad \left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_T = AT^2\left(\frac{\delta \frac{p}{T}}{\delta T}\right)_v$$

Aplicando esta relación a nuestra hipótesis sobre energía interna (1) obtenemos

$$4) \quad \left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_T = Anp + An(v-b)\left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_T$$

Identificando estas dos relaciones y designando

$$\frac{p}{T} = z$$

obtenemos la ecuación de derivadas parciales

$$5) \quad nz + n(v-b)\left(\frac{\delta z}{\delta v}\right)_T = T\left(\frac{\delta z}{\delta T}\right)_v$$

Los sub-índices se pueden suprimir. Se trata pues de encontrar la solución de esta ecuación de derivadas parciales entre z , v , T . Pero hay que advertir que si se agrega al segundo miembro de (1) una función cualquiera de la temperatura, se llega siempre a la ecuación de derivadas parciales (5) y esta generalización ha hecho el problema aún más interesante.

Si por φ designamos una función del producto

$$T(v-b)^{\frac{1}{n}}$$

se demuestra fácilmente que

$$6) \quad z(v-b) = \varphi$$

es solución, cualquiera que sea la forma de la función φ . En efecto se deduce con v constante

$$(v-b)\left(\frac{\delta z}{\delta T}\right)_v = (v-b)^{\frac{1}{n}}\varphi'$$

y con T constante

$$(v-b)\frac{\delta z}{\delta v} + z = \frac{1}{n}T v^{\frac{1}{n}-1} \cdot \varphi'$$

Llevando estos valores de $\frac{\delta z}{\delta T}$ y $\frac{\delta z}{\delta v}$ en la ecuación (5) se obtiene una identidad; pero hemos designado $\frac{p}{T}$ por z luego se deduce que

$$6') \quad \frac{p(v-b)}{T} = \varphi$$

es la ecuación de estado y la energía interna (1) puede escribirse en la forma

$$U = AnT \varphi$$

Pero φ es una función arbitraria del producto

$$T(v-b)^{\frac{1}{n}}$$

y si designamos

$$7) \quad \varepsilon = \frac{a}{(v-b)^{\frac{1}{n}}}$$

siendo a una constante resultará que φ será una función de la razón $\frac{\varepsilon}{T}$ que queda indeterminada. La energía interna se puede entonces escribir en la forma

$$U = An \varepsilon \cdot \frac{T}{\varepsilon} \varphi$$

siendo el producto $\frac{T}{\varepsilon} \varphi$ una función indeterminada de la razón $\frac{\varepsilon}{T}$. Se puede elegir entonces como solución* cualquiera de las dos formas.

$$\left\{ \begin{array}{l} U = \frac{B \varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{KT}} - 1} \\ U = \frac{B \varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{KT}} - 1} + c \varepsilon \end{array} \right.$$

siendo B, K, c constantes. Yo quería saber si estas dos ecuaciones traducen en forma aceptable las experiencias en los gases reales. El análisis dado en la memoria publicada por la Sociedad Científica de Chile a que me referí anteriormente confirma que es la segunda de las ecuaciones la que traduce mejor las experiencias; pero hay que admitir que ε no sólo depende del volumen específico sino también de la temperatura. El acuerdo que se produce entonces con las ecuaciones de Van der Waal y Clausius es notable; hay varios gráficos que permiten apreciar las divergencias.

* Si hacemos $b=0$ en fórmula (7) y $n=3$ obtenemos la frecuencia que corresponde al sólido; ella tiene la forma de la fórmula empírica de Lindermann (Consultar última página).

Como φ queda indeterminada yo puedo elegir conforme a (6) otra forma para la ecuación de estado. Si por q designamos una constante yo puedo elegir, si m, R, b son constantes, la solución

$$\frac{p(v-b)}{R'T} = 1 - \frac{m}{\left(T(v-b)^{\frac{1}{n}}\right)^q}$$

con $q=1$ y $q=2$ obtenemos las dos soluciones que se pueden escribir en la forma

$$9) \left\{ \begin{aligned} p + \frac{mR}{(v-b)^{\frac{1}{n}+1}} &= \frac{RT}{v-b} \\ p + \frac{mR}{T(v-b)^{\frac{2}{n}+1}} &= \frac{RT}{v-b} \end{aligned} \right.$$

Las ecuaciones* de Van der Waal y de Dieterici que es una modificación de la primera son

$$10) \left\{ \begin{aligned} p + \frac{a}{v^2} &= \frac{RT}{v-b} \\ p + \frac{a}{v^3} &= \frac{RT}{v-b} \end{aligned} \right.$$

Si reemplazamos v por $v-b$ en el segundo término del primer miembro en las dos ecuaciones anteriores e identificamos con la primera de las ecuaciones (9) encontramos que la de Van der Waal corresponde a $n=1$ y la de Dieterici a $n=1,5$.

La ecuación de Clausius es

$$p + \frac{a}{T(v+c)^2} = \frac{RT}{v-b}$$

Si hacemos en esta ecuación

$$c = -b$$

e identificamos con la segunda ecuación (9) obtenemos $n=2$.

Por consiguiente las ecuaciones propuestas por estos físicos corresponden con gran aproximación a las dos soluciones particulares de nuestra teoría siempre que la razón $\frac{b}{v}$ sea pequeña. Se sabe que la constante b en el caso de la ecuación de Van der Waal es igual a la tercera parte del volumen específico crítico.

Indicaremos otra solución importante de nuestra ecuación de derivadas parciales (5). Si designamos por f una función de la razón $\frac{p}{T^{\frac{1}{n}+1}}$ o sea conforme a la notación

$$\frac{z}{T^n}$$

* Según el célebre físico L. Boltzmann es a la segunda ecuación (9) que conduce la teoría cinética y no a la de Van der Waal. Este físico tuvo que modificar su ecuación para explicar los fenómenos críticos. (L. Boltzmann Theorie de gas, pág. 263, vol. II)

se demuestra fácilmente que

$$11) \quad z(v-b) = f$$

es solución cualquiera que sea la forma de la función f . En efecto se deduce con v constante

$$(v - b) \frac{\delta z}{\delta T} = \left(\frac{1}{T^n} \frac{\delta z}{\delta T} - \frac{n z}{T^{n+1}} \right) f'$$

y con T constante

$$(v - b) \frac{\delta z}{\delta v} + z = \frac{1}{T^n} \frac{\delta z}{\delta v} f'$$

Llevando los valores de $\frac{\delta z}{\delta T}$ y $\frac{\delta z}{\delta v}$ deducidos de las dos últimas ecuaciones en la ecuación de derivadas parciales (5) se obtiene una identidad. Pero $z = \frac{p}{T}$ y entonces la ecuación de estado (11) se escribe en la forma

$$12) \quad \frac{p(v-b)}{T} = f$$

y la energía interna (1) puede escribirse en la forma

$$U = A_n T f$$

Diversas ecuaciones propuestas por diversos físicos pertenecen al tipo (12). La ecuación de estado dada por Planck en su tratado de Termodinámica, pág. 150, traducido al castellano por el catedrático de la Universidad de Madrid don Julio Palacios, es

$$13) \quad \frac{p(v-b)}{T} = R \left(1 - \frac{3 K p}{T^3} \right)^{\frac{1}{3}} + \beta$$

siendo R , K , β constantes corresponde al tipo (12) con $n=2$.

La ecuación del físico inglés Callendar

$$14) \quad \frac{p(v-b)}{T} = 1 - \frac{K p}{T^{n+1}}$$

siendo K y b constantes es solución particular de (12). Según dicho físico la constante n depende únicamente del número de átomos en la molécula del cuerpo. Y si por i designamos el índice atómico se tendría

$$15) \quad n = i + 0,5$$

Se ve entonces por lo expuesto anteriormente que las ecuaciones propuestas por nuestros físicos se dividen en dos clases: unas exigen para n que es el coeficiente

de la energía interna (1) un número entero 1 o 2 como las de Van der Waal, Clausius, Planck y otros números semi-enteros: 3|2, 5|2, 7|2... como las de Dieterici y Callendar. La ley de Stephan Boltzman exige $n=3$. Una cosa análoga se observa en las teorías contemporáneas de los quanta y semi-quanta.

Pero como ya indicamos anteriormente la ecuación de derivadas parciales (5) corresponde a la expresión más general de energía interna

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

siendo q una función indeterminada de la temperatura. Se observa que las ecuaciones de estado en que n es un número semi-entero q es cero y aquellas en que n es entero q es diferente de cero.

Gulberg, muy conocido por sus trabajos de química, ha propuesto como ecuación de estado la relación

$$\frac{pv}{T} = R - \frac{B p^\alpha}{T} - \frac{D v^\beta}{T}$$

siendo R, B, α, β constantes. Según Gulberg existe entre las constantes α y β la relación

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

Lo más sorprendente es que nuestra teoría permite encontrar la relación de Gulberg. Consideremos nuestra ecuación de derivadas parciales (5) con $b=0$

$$16) \quad n z + n v \left(\frac{\delta z}{\delta v} \right)_T = T \left(\frac{\delta z}{\delta T} \right)_v$$

siendo $z = \frac{p}{T}$, luego la ecuación de Gulberg se escribe en la forma

$$z v = R - B z T^{\alpha-1} - D v^\beta T^{-1}$$

Se deduce con T constante

$$v \frac{\delta z}{\delta v} + z = - B \alpha z^{\alpha-1} T^{\alpha-1} \frac{\delta z}{\delta v} - D \beta v^{\beta-1} T^{-1}$$

de donde

$$\frac{\delta z}{\delta v} = \frac{-z - D \beta v^{\beta-1} T^{-1}}{v + B \alpha z^{\alpha-1} T^{\alpha-1}}$$

y con v constante

$$\frac{\delta z}{\delta T} = \frac{-B(\alpha-1) z^\alpha T^{\alpha-2} + D v^\beta T^{-2}}{v + B \alpha z^{\alpha-1} T^{\alpha-1}}$$

Llevando los valores de $\frac{\delta z}{\delta v}$ y $\frac{\delta z}{\delta T}$ en (16) obtenemos

$$D v^{\beta} (1+n \beta) = B (z T)^{\alpha} (n \alpha + \alpha - 1)$$

Pero $z = \frac{p}{T}$ luego nos queda una relación entre p y v solamente puesto que las demás letras designan constantes. Pero dicha relación deberá verificarse siempre cualquiera que sean los valores que demos a p y v luego se obtiene

$$\begin{cases} 1 + n \beta = 0 \\ n \alpha + \alpha - 1 = 0 \end{cases}$$

La eliminación de n nos da

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

que es exactamente la relación de Gulberg, y además las relaciones siguientes

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

$$\alpha = \frac{1}{n+1}$$

Son muy conocidas las experiencias de Thomson en los gases. Se designa con el nombre de efecto Thomson la razón entre el aumento de temperatura y de presión en una transformación realizada en tal forma que

$$U + A p v = q$$

quede constante, siendo U la energía interna

$$\left(\frac{dT}{dp} \right)_q = B$$

Consideremos entonces la expresión de la energía interna en nuestra teoría

$$U = A n p v + \varphi(T)$$

en la cual $\varphi(T)$ designa una función indeterminada de la temperatura. Conforme a la experiencia de Thomson tendremos entonces

$$16) \quad U + A p v = A(n+1)p v + \varphi = \text{constante}$$

Hemos demostrado anteriormente que la ecuación (12) en la cual f es una función indeterminada de $\frac{p}{T^{n+1}}$ es solución de la ecuación de derivadas parciales (5) y haciendo $b=0$ esa ecuación (12) es entonces

$$17) \quad p v = T f$$

Designando

$$\frac{p}{T^{n+1}} = z$$

De (16) y (17) se deduce

$$A (n + 1) T f + \varphi = \text{constante}$$

Derivando y si designamos por f' la derivada de f respecto a z obtenemos

$$A (n + 1) \left[f - \frac{(n + 1) p}{T^{n+1}} f' + \frac{f'}{T^n} \frac{\delta p}{\delta T} \right] + \varphi' = 0$$

Pero $\frac{p}{T^{n+1}} = z$; además $\frac{\delta T}{\delta p}$ es el efecto Thomson puesto que

hemos admitido que $U + Apv$ es constante. Designemos el efecto Thomson por β . Obtenemos

$$\beta T^n = \frac{f'}{(n+1) z f' - f - \frac{\varphi'}{A(n+1)}}$$

Vamos a admitir dos hipótesis: la primera que el efecto Thomson dependa solamente de la temperatura; y la segunda que φ' que es la derivada de φ respecto a la temperatura sea constante. Luego tenemos en el primer miembro una función de la temperatura y el segundo una función de z solamente. Ahora bien dicha ecuación debe verificarse siempre cualesquiera que sean los valores atribuidos a T y z luego si por K designamos una constante tendremos las dos relaciones

$$\beta T^n = K$$

$$K = \frac{f'}{(n+1) z f' - f - \frac{\varphi'}{A(n+1)}}$$

La primera nos da para el efecto Thomson la expresión

$$18) \quad \beta = \frac{K}{T^n}$$

y la segunda se puede escribir en la forma

$$\frac{f'}{\varphi'} = \frac{K}{1 - K (n+1) z}$$

$$\frac{f'}{\varphi'} = \frac{K}{1 - K (n+1) z}$$

f es una función de z y f' su derivada respecto a z ; φ es una constante. Multiplicando ambos miembros por dz y efectuando la integración se obtiene

$$f = R \left[1 - K (n+1) z \right]^{\frac{1}{n+1}} - \frac{\varphi'}{A(n+1)}$$

siendo R una constante. Reemplazando este valor de f en ecuación (17) obtenemos una nueva ecuación de estado

$$\frac{p v}{T} = R \left[1 - K (n + 1) Z \right]^{\frac{1}{n+1}} \frac{\phi'}{A (n+1)}$$

siendo $Z = \frac{p}{T^{n+1}}$ y

$$18) \quad \beta = \frac{K}{T^n}$$

el efecto Thomson. Según experiencias de Thomson $n=2$ y entonces se obtiene la fórmula demostrada por Planck en su tratado de Termodinámica.

Lord Rayleigh ha emitido la opinión que la radiación tiene relación con el efecto Thomson β (L. Brillouin. La theorie des Quanta et l'atome de Bohr) ¿Pero qué relación puede existir?

Por definición β es la razón entre un aumento de temperatura y de presión, luego, según fórmula 18

$$\beta = \left(\frac{dT}{dp} \right)_q = \frac{K}{T^n}$$

y la integración con $n=3$ da naturalmente la ley de Stephan Bolzman. Pero al mismo resultado se llegaría si en fórmula (5) se admite que el término

$$n (v - b) \left(\frac{\delta z}{\delta v} \right) T$$

fuera muy pequeño y se desprecia; entonces la integración de (5) con $n=3$ da también una presión proporcional a la cuarta potencia de la temperatura.

La ecuación de Van der Waal desempeña un rol importante en la Física y daremos entonces una demostración. Consideremos la relación (6')

$$19) \quad \frac{p (v - b)}{T} = \phi$$

siendo ϕ una función del producto

$$T (v - b)^{\frac{1}{n}}$$

que se trata de determinar. Admitiremos la hipótesis que el calor específico a volumen constante es constante. Esta hipótesis está de acuerdo con la observación de J. Perrin (La theorie de Rayonnement et les Quanta par Langevin et Broglie, pág. 161) sobre la ecuación de Van der Waal cuyas hipótesis corresponderían a gases monoatómicos y en estos gases se sabe que el calor específico es constante en toda la escala de temperatura.

Según la Termodinámica, se tiene la relación general conocida

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

en la cual c es el calor específico a volumen constante c_v ; luego con c constante obtenemos

$$\frac{d^2 p}{\delta \cdot T^2} = 0$$

La integración da

$$p = T f + q$$

siendo f y q funciones de v que se determinan fácilmente. Dicha ecuación se puede escribir en la forma

$$\frac{p (v - b)}{T} = f (v - b) + \frac{q (v - b)}{T}$$

Pero según (19) la función depende únicamente del producto

$$T (v - b)^{\frac{1}{n}}$$

luego el producto

$$f (v - b)$$

tiene que ser una constante y el término

$$q \frac{(v - b)}{T}$$

es entonces si por a designamos una constante

$$q \frac{(v - b)}{T} = \frac{a}{T v^{\frac{1}{n}}}$$

y la ecuación de estado queda en la forma

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

y a la cual ya nos referimos con motivo de ecuaciones (12).

En cuanto al significado de la constante n vamos a ver a continuación lo que dice la Termodinámica. Consideremos ecuación (1)

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

La Termodinámica da para los calores específicos las expresiones generales siguientes

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

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

Se deduce aplicando estas relaciones

$$19') \quad \left\{ \begin{array}{l} c = A n (v - b) \frac{\delta p}{\delta T} \\ C = A (n + 1) p \frac{\delta v}{\delta T} \end{array} \right.$$

Llevando estos valores en la ecuación general de la Termodinámica

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

obtenemos

$$20) \quad C - c = \frac{T C c}{A n (n + 1) p (v - b)}$$

Si el gas tiende al estado perfecto se tendría despreciando b

$$p v = R T = \frac{C' - c'}{A} T$$

Como n es una constante la determinamos sin dificultad considerando el estado del gas próximo al estado perfecto. Reemplazando en la ecuación anterior y haciendo b=0 obtenemos

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

Designando

$$\delta = \frac{C'}{c'}$$

obtenemos

$$(\delta - 1)^2 = \frac{\delta}{n (n + 1)}$$

$$n = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{\delta}{(\delta - 1)^2}}$$

de donde se deduce

$$21) \quad \left\{ \begin{array}{l} n_1 = \frac{1}{\delta - 1} = \frac{c'}{C' - c'} \\ n = -\frac{\delta}{\delta - 1} = -\frac{C'}{C' - c'} \end{array} \right.$$

Así por ejemplo en un gas monoatómico la razón entre los calores es $\frac{5}{3}$, y entonces $n = 1,5$; en un gas diatómico $d = 1,4$ y entonces $n = 2,5$. En el anhídrido carbónico

que es triatómico $\delta = 1,285$ y $n = 3,5$. Se observa entonces que la consecuencia que nosotros deducimos del análisis de la fórmula del físico inglés Callendar se confirma

$$22) \quad n = i + 0,5$$

siendo i el número de átomos en la molécula del cuerpo. Identificando con la primera de las fórmulas (21) se obtiene

$$23) \quad \frac{C'}{c'} = \frac{2i + 3}{2i + 1}$$

Se confirma la exactitud de esta fórmula en otros gases.

	Indice atómico	Calores específicos de 1m ³ a 15 grados centígr. y a 1 atmósfera		Experimental	Fórmula
		C	c		
	i			$\frac{C}{c}$	$\frac{C}{c}$
Gases monoatómicos.....	1	—	—	$\frac{5}{3}$	$\frac{5}{3}$
Gases diatómicos.....	2	—	—	1,40	1,40
Anhídrido 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 «Manuel de l'Ingenieur» Hütte, edición francesa.

Debo observar que la fórmula (20) fué verificada en forma satisfactoria por nosotros en el anhídrido carbónico hasta en las proximidades del punto crítico y presiones de 50, 60 y 70 atmósferas, pues disponíamos de los datos experimentales de Amagat sobre los calores específicos que difieren mucho de los del estado perfecto, en la Memoria ya citada a la Sociedad Científica de Chile.

Eliminando las constantes n en ecuaciones (19') se obtiene

$$C(v - b) \frac{\delta p}{\delta T} = c p \frac{\delta v}{\delta T} + A p (v - b) \frac{\delta p}{\delta T} \cdot \frac{\delta v}{\delta T}$$

Según la Termodinámica

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

Eliminando el producto $\frac{\delta p}{\delta T} \cdot \frac{\delta v}{\delta T}$ entre las dos ecuaciones se obtiene

$$24) \quad \frac{C}{c} = \frac{p \frac{\delta v}{\delta T} - \frac{p(v-b)}{T}}{(v-b) \frac{\delta p}{\delta T} - \frac{p(v-b)}{T}}$$

y designando

$$\frac{p(v-b)}{T} = I$$

se deduce

$$25 \quad \frac{C}{c} = \frac{\left(\frac{\delta I}{\delta T}\right)_p}{\left(\frac{\delta I}{\delta T}\right)_v}$$

Si se reemplaza la expresión de energía interna (1) en ecuación V de la Introducción de esta Memoria se obtiene $G=1$. Llevando ahora el valor $z = \frac{C_c}{C-c}$ deducido de (20) en primera ecuación de la Introducción se llega a ecuación 25.

En Anales de Diciembre de 1939 se dieron algunas verificaciones experimentales de dicha fórmula en anhídrido carbónico.

De ecuación (29') con $b=0$ y dividiendo numerador y denominador por $\frac{pv}{T}$ se obtiene

$$\frac{C}{c} = \frac{1 - \frac{T}{v} \frac{\delta v}{\delta T}}{1 - \frac{T}{p} \frac{\delta v}{\delta T}}$$

Designando

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{v} \frac{\delta v}{\delta T} = \varphi \\ \frac{1}{p} \frac{\delta p}{\delta T} = \beta \end{array} \right.$$

obtenemos

$$\frac{C}{c} = \frac{1 - T \varphi}{1 - T \beta}$$

Designando por d la razón entre los calores específicos la ecuación anterior

$$\beta = \frac{d - 1 - T \varphi}{T d}$$

Se sabe que en condiciones próximas al estado perfecto los gases reales tienen sus calores específicos muy aproximadamente constantes. Adoptando conforme a la experiencia

$$d = 1,4$$

en gases diatómicos y

$$d = 1,285$$

para anhídrido carbónico y ácido sulfuroso. Conocidos d , T , φ la fórmula anterior nos permitirá calcular β y podemos en seguida comparar dicho valor con el β experimental. Hemos utilizado los datos experimentales dados por Marcel Boli, catedrático de la Sorbona, en su obra *Précis de Physique*, pág. 347. Ellas corresponden a una temperatura absoluta de 273 grados absolutos y presión de 1 kilo por centímetro cuadrado. Para un gas perfecto se tendría

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T} = 3663 + 10^{-6}$$

	$\varphi \times 10^6$ Exeprimental	$\beta \times 10^6$ Experimental	$T\varphi$	d	$\beta \times 10^6$ Calculadado	
Oxígeno.....	3676	3673	1,003548	1,4	3672,3	Temperatura 273° absoluto Presión 1 kilo por centímetro cuadrado
Oxido de carbono ..	3675	3672	1,003275	1,4	3671,6	
Nitrógeno.....	3673	3672	1,002729	1,4	3670,1	
Hidrógeno.....	3661	3663	0,999453	1,4	3661,3	
Acido clorhídrico....	3770	3740	1,02921	1,4	3739,4	
Anhídrido carbónico	3751	3724	1,02402	1,285	3731	
Anhídrido sulfuroso	3980	3890	1,01654	1,285	3909,7	

Es notable el resultado obtenido: basta comparar las columnas segunda y quinta entre el β experimental y el calculado.

Como se ve por lo expuesto anteriormente el método de investigación ha consistido en deducir de la hipótesis

$$U = A n p (v - b) + \varphi (T)$$

diversas consecuencias a , b , c ... y en compararlas con los resultados de la experiencia, y a ecuaciones de estado conocidas que traducen la experiencia, y a otras consecuencias que hemos venido verificando. Pero puede llamar la atención alguna de esas consecuencias por su perfecto acuerdo con la experiencia y se puede entonces proceder en orden inverso. Así, por ejemplo, abandonando por completo la hipótesis primitiva hemos querido saber cuál es la expresión de energía que correspondería a la relación (25). El cálculo matemático nos indica que la energía interna puede ser una función cualquiera del producto $p(v-b)$ y siempre se llegará a la relación (25). La función queda pues indeterminada y se deberá elegir otra condición aceptable para determinarla.

La fórmula de Lindermann y la frecuencia

Para determinar el calor específico de un sólido con la fórmula de Einstein hay que conocer las frecuencias características que se calculan con la fórmula empírica de Lindermann. Yo he dado otra fórmula diferente y que concuerda con la de Lindermann como se observa por la comparación de las dos columnas del cuadro que damos a continuación.

La fórmula de Lindermann es la siguiente:

$$\nu = K' \sqrt{\frac{T'}{m V^3}}$$

siendo T' la temperatura de fusión, m el peso atómico, V el volumen atómico que es la razón entre el peso atómico y la densidad, siendo

$$K' = 2,12 \times 10^{12}$$

Nuestra fórmula es:

$$\nu = \frac{K''}{\sqrt{m\alpha'V^{\frac{2}{3}}}}$$

m y V tienen el mismo significado anterior, α' es el coeficiente de dilatación lineal y

$$K'' = 3,12 \times 10^{11}$$

	$\nu \times 10^{-12}$	$\nu \times 10^{-12}$	
Plomo.....	1,4	1,54	La primera columna corresponde a la fórmula de Lindermann; la segunda a nuestra fórmula. Consultar sobre fórmula de Lindermann la obra Langevin et Broglie: La théorie de rayonnement et les Quanta, pág. 414.
Platino.....	3,22	3,56	
Plata.....	3,3	3,2	
Zinc.....	3,3	3,5	
Magnesio.....	5,4	5,34	
Cobre.....	5,1	5,1	
Aluminio.....	5,8	5,85	
Azufre.....	3,0	3,5	
Yodo.....	1,4	1,7	

M. P. S.