
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 LXI ❖ ENERO - FEBRERO DE 1948 ❖ N.ºs 1-2
Comisión Editora: Raúl Sáez S. (Pdte.), Carlos Ponce de León y Arturo Quintana.

Ing. Marcos Pedrero

Termodinámica y radiación

INTRODUCCION

Me he referido en los Anales del Instituto de Ingenieros de Junio de 1946, al problema de radiación y a su conexión con una nueva función termodinámica que hemos designado por G.

Como he expuesto anteriormente, el célebre matemático H. Poincaré se había interesado por la relación entre los calores específicos del sólido que Nerst había establecido de sus experiencias y que este físico utilizó para verificar la fórmula de Einstein, para el calor específico a volumen constante. Dicha fórmula es

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

en la cual μ es una constante característica de la substancia. Si designamos

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

dicha fórmula se escribe entonces

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

H. Poincaré preguntaba a Nerst cómo había determinado el coeficiente μ y si él era empírico. El calor específico a presión constante C era determinado experimentalmente (consultar Langevin et Broglie. La theorie de rayon ment et les Quanta, pág. 264).

La fórmula de Nerst es empírica, y era entonces interesante llegar por la teoría a una fórmula que fuera válida para todas las casos. Nosotros habíamos realizado algunas investigaciones con el objeto de obtener la fórmula teórica y tuvimos éxito efectuando una transformación matemática en las ecuaciones de la Termodinámica, introduciendo una nueva función termodinámica que designamos por G y a que me he referido en los Anales de Junio de 1946.

La fórmula teórica es

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

C y c son los calores específicos y el sub-índice S es la entropía. Del análisis matemático y de las experiencias realizadas a las más bajas temperaturas, resultaba que G tendría que ser infinito al cero absoluto de temperatura. Por otra parte, si se admite que $Z = \frac{C c}{C - c}$ sea constante o que dependa solamente de la entropía, se obtiene en ambos casos $G = 1$. El primer caso corresponde a la Mecánica Estadística clásica que había generalizado partiendo del gas perfecto, y habría demostrado el principio de equipartición de la energía.

Para el gas perfecto se tiene la relación conocida

$$p v = R T$$

$$R = \frac{C - c}{A}$$

siendo p la presión, v el volumen de la unidad de masa, C y c los calores específicos de la unidad de masa, $A = \frac{1}{E}$ siendo E el equivalente mecánico del calor. Si introducimos la masa M de la molécula gramo de volumen V obtenemos

$$p \frac{V}{m} = R T$$

o sea designando $m R = R'$

$$p V = R' T$$

La constante R' tiene el mismo valor para todos los gases y la energía cinética molecular por grado de libertad* es entonces

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

siendo N el número de Abogadro. La Mecánica Estadística clásica ha fracasado adoptando dicho valor. Nosotros vamos a demostrar que la energía cinética molecular es

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

y que es éste el valor que aceptarían los gases reales.

* Consultar Anales del Instituto de Ingenieros de Chile, Diciembre 1943.

He dado en Anales de Junio de 1946 algunas pruebas que confirman esta expresión en que interviene la nueva función de termodinámica que hemos designado por G y que viene a conectar el problema de radiación con la Termodinámica. Una de las pruebas más interesantes es la que vamos a dar a continuación.

La ecuación de estado de Van der Waal

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{R T}{v - b}$$

nos da según la Termodinámica como energía interna para la unidad de masa

$$U = a' T \left(1 - \frac{0,66 a}{R T v} \right)$$

siendo a' una constante y a la constante de la ecuación de Van der Waal.

En los gases monoatómicos según las experiencias realizadas el calor específico a volumen constante es constante *en toda la escala de las temperaturas* (E. Bloch, *Theorie cinétique des gaz*, pág. 81). La derivada de U respecto a T con v constante nos da como se sabe el calor específico a volumen constante y se obtiene

$$c = a'$$

Los cálculos efectuados con la ecuación de Van der Waal nos han dado

$$\frac{2}{G + 1} = 1 - \frac{0,6 a}{R T v}$$

o sea que la energía interna queda con gran aproximación expresada en la forma

$$U = \frac{2 a' T}{G + 1}$$

La ecuación de estado de Clausius

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

aplicada a los gases diatómicos nos ha dado para la energía interna si por β_1 se designa una constante.

$$U = \beta_1 \left(1 - \frac{0,8 \mu}{R T^2 (v + a)} \right)$$

y para

$$\frac{2}{G + 1} = 1 - \frac{0,75 \mu}{R T^2 v}$$

Por consiguiente, se puede con gran aproximación escribir para la energía interna

$$U = \frac{2 \beta_1 T}{G + 1}$$

La constante β_1 es el calor específico a volumen constante para el gas próximo al estado perfecto.

Grandes discusiones han tenido lugar entre los físicos, durante el presente siglo, con motivo del fracaso de la Mecánica Estadística clásica en el problema de radiación. Si por R' designamos la constante de los gases perfectos $R' = 83 \times 10^6$ y por N el número de Abogadro, la Mecánica Estadística clásica daba para la energía cinética molecular por grado de libertad

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

Según Planck la energía cinética por grado de libertad sería

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

siendo

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

y h la célebre constante y ϵ la frecuencia.

Si ϵ tiende a cero, el valor ω de Planck tiende hacia el dado por la Mecánica Estadística.

De los cálculos efectuados anteriormente con las ecuaciones de estado de Clausius y Van der Waal y de las propiedades que hemos señalado sobre la función G en Anales de Junio de 1946, podemos entonces afirmar que la energía cinética por grado de libertad es

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

siendo G la nueva función termodinámica. Identificando con la relación de Planck y designando

$$\frac{N h \epsilon}{R' T} = x$$

obtenemos

$$\frac{2}{G + 1} = \frac{x}{e^x - 1}$$

que nos dice que si ϵ tiende a cero, G tiende a la unidad. Para $T = 0$ se obtiene x igual a infinito y G deberá tener un valor infinito, lo que ya habíamos demostrado por el análisis matemático y con las experiencias de Nerst, en Anales de Junio de 1946.

Estos resultados deben considerarse como un éxito de la Termodinámica y como una previsión del célebre matemático H. Poincaré que nos dice en su obra *Dernieres pensées*, pág. 173, 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*.

Nosotros habíamos señalado un camino para determinar G en Anales de Junio 1946, pág. 177, expresando la energía interna en función de p y v . Un método más rápido y que nos ha conducido exactamente a los mismos resultados se da en esta Memoria, y él puede aplicarse utilizando otras ecuaciones de estado.

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

CÁLCULO DE G Y DE LA ENERGÍA INTERNA U

Según la Termodinámica se tiene

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

Llevando el valor de C dado por la ecuación anterior se deduce

$$\frac{C - c}{C - c} = z T = \frac{c^2}{A \frac{\delta p}{\delta T} \frac{\delta v}{\delta T}} + c T$$

La ecuación de estado dada, permitirá expresar $z T$ en función de las variables v y T . En efecto, se tiene según la Termodinámica

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

La ecuación de estado permitirá expresar el segundo miembro en función de v y T ; la integración nos dará el calor específico a volumen constante.

El cálculo de G se hará por la relación demostrada en Anales de Junio 1946.

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

Como el subíndice es la entropía, será necesario determinar $\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_S$ lo que permite la relación:

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

de donde con S constante se obtiene:

$$\left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_S = - \frac{c}{A T} \left(\frac{\delta T}{\delta p}\right)_v$$

Para determinar la energía interna utilizamos la relación conocida de Termodinámica:

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

Expresando el segundo miembro en función de v y T la integración nos dará U .

NOTA. Para facilitar los cálculos yo he despreciado a veces algunos términos. Si yo tengo la cantidad

$$m = \frac{1 + a}{1 + b}$$

y si a y b son pequeños respecto a la unidad yo puedo escribir aproximadamente

$$m = \frac{1}{(1 + b)(1 - a)}$$

o también

$$m = (1 + a)(1 - b)$$

Hago esta advertencia para que no se considere el cálculo mal efectuado.

APLICACIÓN A LOS GASES MONOATÓMICOS

Utilizaremos la ecuación de estado de Van der Waal

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{R T}{v - b}$$

Se deduce con v constante

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{R}{v - b}$$

Con p constante se deduce:

$$-\frac{2a}{v^3} \frac{\delta v}{\delta T} = \frac{R}{v - b} - \frac{R T}{(v - b)^2} \frac{\delta v}{\delta T}$$

y por consiguiente

$$\frac{\delta v}{\delta T} = \frac{v - b}{T \left[1 - \frac{2a(v - b)^2}{R T v^3} \right]}$$

o sea aproximadamente despreciando b

$$\frac{\delta v}{\delta T} = \frac{v - b}{T \left[1 - \frac{2a}{R T v} \right]}$$

Reemplazando en la fórmula demostrada anteriormente.

$$z T = \frac{C c}{C - c} T = \frac{c^2}{A \frac{\delta p}{\delta T} \frac{\delta v}{\delta T}} + c T$$

obtenemos

$$z T = \frac{c^2 T}{A R} \left[1 - \frac{2a}{R T v} \right] + c T$$

Como se trata de un gas monoatómico, consideramos el calor específico a volumen c como constante por las razones expuestas en la Introducción de esta Memoria. Ahora calcularemos G por la relación

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

y obtenemos
$$\frac{2}{G + 1} = \frac{1}{z} \cdot \left[\frac{c^2}{A R} + \frac{2 a c^2}{A R^2 v^2} \left(\frac{\delta v}{\delta T} \right)_s + c \right]$$

Según la Termodinámica

$$d S = c \frac{d T}{T} + A \frac{\delta p}{\delta T} d v$$

que nos da
$$\left(\frac{\delta v}{\delta T} \right)_s = - \frac{c}{A T} \left(\frac{\delta T}{\delta p} \right)_v = - \frac{c (v - b)}{A R T}$$

y entonces si designamos
$$n = \frac{C}{A R} = \frac{c}{C - c}$$

obtenemos fácilmente

$$\left[\frac{\delta z T}{\delta T} \right]_s = c (n + 1) \left[1 - \frac{2 a n^2}{(n + 1) R T v} \right]$$

Como anteriormente hemos determinado la expresión de ZT obtenemos

$$Z = c n \left(1 - \frac{2 a}{R T v} \right) + c$$

puesto que $\frac{c}{A R}$ lo habíamos designado por n . Se deduce fácilmente:

$$Z = c (n + 1) \left[1 - \frac{2 a n}{(n + 1) R T v} \right]$$

luego podemos escribir aproximadamente

$$\frac{2}{G + 1} = \frac{1}{z} \left(\frac{\delta z T}{\delta T} \right)_s = 1 - \frac{a}{R T v} \left(\frac{2 n^2}{n + 1} - \frac{2 n}{n + 1} \right)$$

Pero $n = \frac{c}{C - c}$ y en un gas monoatómico la razón es igual a $\frac{5}{3}$ y por consiguiente
$$n = 1,5$$

$$\frac{2 n^2}{n + 1} - \frac{2 n}{n + 1} = 0,6$$

$$\frac{2}{G + 1} = 1 - \frac{0,6 a}{R T v}$$

Calculemos ahora la energía interna. Según la Termodinámica se tiene

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

La ecuación de Van der Waal nos permite expresar el segundo miembro en función de v y T ; se obtiene:

$$\left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_T = A \frac{a}{v^2}$$

La integración nos da designando por a' una constante

$$U = a' T - \frac{A a}{v}$$

La derivada respecto a T con v constante nos da el calor específico; luego podemos escribir

$$U = c T \left[1 - \frac{A a}{C T v} \right]$$

Pero $A R = C - c$ y hemos designado $n = \frac{c}{C - c}$ y obtenemos

$$U = c T \left[1 - \frac{a}{n R T v} \right]$$

siendo $n = 1,5$ para gases monoatómicos, luego

$$U = c T \left[1 - \frac{0,66 a}{R T v} \right]$$

y anteriormente calculamos

$$\frac{2}{G + 1} = 1 - \frac{0,6 a}{R T v}$$

o sea que la energía interna para un gas monoatómico se puede escribir muy aproximadamente en la forma

$$U = \frac{2 c T}{G + 1}$$

A esta misma expresión vamos a llegar con la ecuación de estado de Clausius aplicada a gases diatómicos.

GASES DIATÓMICOS

El método de cálculo va a ser el mismo anterior y seremos, por consiguiente, más rápidos en el desarrollo de los cálculos.

La ecuación de estado de Clausius es

$$p + \frac{\mu}{T} \frac{1}{(v + a)^2} = \frac{R T}{v - b}$$

Se deduce fácilmente

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{R}{v - b} \left(1 + \frac{\mu (v - b)}{R T^2 (v + a)^2} \right)$$

$$\frac{\delta v}{\delta T} = \frac{v - b}{T} \frac{\left(1 + \frac{\mu (v - b)}{R T^2 (v + a)^2} \right)}{\left(1 - \frac{2 \mu (v - b)}{R T^2 (v + a)^3} \right)}$$

Para facilitar el cálculo despreciamos las constantes a y b por ser muy pequeñas y obtenemos aproximando el desarrollo del cuadrado

$$\frac{\delta p}{\delta T} \times \frac{\delta v}{\delta T} = \frac{R}{T} \frac{\left(1 + \frac{2 \mu}{R T^2 v} \right)}{\left(1 - \frac{2 \mu}{R T^2 v} \right)}$$

Puesto que la constante r es pequeña podemos escribir aproximando

$$\frac{\delta p}{\delta T} \frac{\delta v}{\delta T} = \frac{R}{T} \frac{1}{\left[1 - \frac{4 \mu}{R T^2 v} \right]}$$

Calculamos el calor específico a volumen constante por la relación conocida

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

El cálculo da
$$\frac{\delta^2 p}{\delta T^2} = - \frac{2 \mu}{T^3} \frac{1}{(v + a)^2}$$

Reemplazando y efectuando la integración se obtiene

$$c = c_0 + \frac{2 A \mu}{T^2 v}$$

Pero
$$n = \frac{C_0}{C_0 - c_0} = \frac{C_0}{A R}$$

siendo C_0 y c_0 los calores específicos del gas próximo al estado perfecto y en un gas diatómico la razón entre los calores específicos es 1,4 luego

$$n = 2,5$$

y podemos escribir $c = n A R \left(1 + \frac{2 \mu}{n R T^2 v} \right)$

y reemplazando en la expresión general

$$Z T = \frac{c^2}{A \frac{\delta p}{\delta T} \frac{\delta v}{\delta T}} + c T$$

Obtenemos despreciando términos de orden superior

$$Z T = n^2 A R T \left[1 - \frac{4 \mu \left(1 - \frac{1}{n} \right)}{R T^2 v} \right] + n A R \left(1 + \frac{2 \mu}{n R T^2 v} \right)$$

o sea $Z T = n (n + 1) A R T \left[1 - \frac{4 \mu \left(1 - \frac{1}{n} - \frac{1}{2 n^2} \right)}{(n + 1) R T^2 v} \right]$

Ahora aplicamos la fórmula general

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

Al derivar va a entrar $\left(\frac{\delta v}{\delta T} \right)_s$ cuya expresión según hemos demostrado anteriormente es

$$\left(\frac{\delta v}{\delta T} \right)_s = - \frac{c}{A T} \left(\frac{\delta T}{\delta p} \right)_v$$

y obtenemos $\left(\frac{\delta v}{\delta T} \right)_s = - \frac{n A R \left(1 + \frac{2 \mu}{n R T^2 v} \right)}{A T \frac{R}{v - b} \left(1 + \frac{\mu}{R T^2 v} \right)}$

o sea aproximadamente:

$$\left(\frac{\delta v}{\delta T} \right)_s = - \frac{n (v - b)}{T} \left[1 - \frac{\mu \left(1 - \frac{2}{n} \right)}{R T^2 v} \right]$$

Designando $B = \frac{4 \left(1 - \frac{1}{n} - \frac{1}{2 n^2} \right)}{n + 1}$

y llevando este valor en la expresión de $Z T$ ya calculada anteriormente obtenemos:

$$Z T = n (n + 1) A R T \left[1 - \frac{B \mu}{R T^2 v} \right]$$

y derivando con S constante:

$$\left[\frac{\delta z}{\delta T} \right]_S = n(n+1) A R \left[1 + \frac{B \mu}{R T^2 v} + \frac{B \mu}{R T v^2} \left(\frac{\delta v}{\delta T} \right)_S \right]$$

y reemplazando el valor de $\left(\frac{\delta v}{\delta T} \right)_S$ y suprimiendo los términos secundarios obtenemos

$$\left(\frac{\delta z}{\delta T} \right)_S = n(n+1) A R \left[1 - \frac{B(n-1)\mu}{R T^2 v} \right]$$

Como hemos calculado TZ obtenemos

$$Z = n(n-1) A R \left[1 - \frac{B \mu}{R T^2 v} \right]$$

y aplicando ahora la relación general de Termodinámica

$$\frac{2}{G+1} = \frac{1}{Z} \left[\frac{\delta z}{\delta T} \right]_S$$

obtenemos:

$$\frac{2}{G+1} = \frac{1 - \frac{B(n-1)\mu}{R T^2 v}}{1 - \frac{B \mu}{R T^2 v}}$$

o sea aproximadamente $\frac{2}{G+1} = 1 - \frac{B(n-2)\mu}{R T^2 v}$

Con $n = 2,5$ que corresponde a gases diatómicos obtenemos

$$B = 1,5$$

y entonces

$$\frac{2}{G+1} = 1 - \frac{0,75 \mu}{R T^2 v}$$

Calculemos ahora la energía interna. Se tiene según la Termodinámica

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

La ecuación de estado de Clausius nos da para el segundo miembro.

$$\left(\frac{\delta U}{\delta v} \right)_T = \frac{2 A \mu}{T (v+a)^2}$$

Por consiguiente, la integración da despreciando a y designando por c una constante

$$U = c_0 T - \frac{2 A \mu}{T v}$$

o sea

$$U = c_0 T \left(1 - \frac{2 \mu A}{c_0 T^2 v} \right)$$

Pero $A R = C_o - c_o$ siendo c_o y C_o los calores específicos del gas próximo al estado perfecto

$$U = c_o T \left[1 - \frac{(2 C_o - c_o) \mu}{C_o R T^2 v} \right]$$

y como la razón entre calores específicos para gases diatómicos próximos al estado perfecto es 1,4 obtenemos

$$U = c_o T \left(1 - \frac{0,8 \mu}{R T^2 v} \right)$$

y hemos obtenido anteriormente

$$\frac{2}{G + 1} = 1 - \frac{0,75 \mu}{R T^2 v}$$

lo que demuestra que la expresión de la energía interna en gases diatómicos se puede con gran aproximación escribir en la forma

$$U = \frac{2 c_o T}{G + 1}$$

como ya lo demostramos anteriormente en gases monoatómicos.

Muchos físicos han modificado las ecuaciones de estado de Van der Waal y Clausius agregando nuevos términos secundarios, pero esto va a influir muy poco en los resultados del cálculo anterior. Por consiguiente apoyándonos en las propiedades de la función termodinámica G que hemos estudiado anteriormente, podemos afirmar que la energía cinética molecular por grado de libertad es

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

siendo R' la constante de los gases perfectos y N el número de Abogadro.

CONCLUSIÓN

Por diversos caminos los físicos habrían llegado a establecer la célebre fórmula

$$u_\nu d\nu = \frac{16 n \nu^2 \omega d\nu}{U_1 V^2}$$

para explicar la distribución de la energía en el espectro para la radiación isotérmica siendo u_ν la densidad de la energía comprendida entre las frecuencias ν y $\nu + d\nu$, w la energía cinética molecular por grado de libertad, U_1 la velocidad de trasporte de la energía, V la velocidad de la fase en el medio considerado.

El coeficiente $\frac{1}{U_1 V^2}$ se reduce a $\frac{1}{c^3}$ para la energía térmica en el vacío, siendo c la velocidad de la luz. Por otra parte Wien había demostrado que w tendría que ser de la forma

$$\omega = \nu F \left(\frac{\nu}{T} \right)$$

siendo $F\left(\frac{\nu}{T}\right)$ una función universal de la razón entre la frecuencia y la temperatura absoluta.

La Mecánica Estadística clásica daba

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

siendo $R' = 83 + 10^6$ la constante de los gases perfecto y $N = 62 \times 10^{22}$ el número de Abogadro, pero esta fórmula daba solamente resultados aceptables en el infrarrojo y conducía a una radiación integral infinita.

Varias fórmulas fueron propuestas, entre ellas la de Wien.

$$\omega = \frac{h \nu}{2 e^{\frac{\beta \nu}{T}}}$$

Plauk modificó esta fórmula y propuso

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

que la experiencia confirmó en forma admirable. Para hacer la demostración ideó su célebre teoría de los Quanta.

La Termodinámica nos da ahora

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

De lo anterior se deducirá entonces que la energía interna debería ser de la forma

$$U = \frac{a \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1}$$

siendo a una constante proporcional al número de grados de libertad que se consideren, ν la frecuencia.

Si aceptamos que la frecuencia dependa solamente del volumen específico (volumen de la unidad de masa) la Termodinámica por un cálculo muy simple dado en Anales Diciembre 1938 permite determinar la expresión de la entropía S , pero Plauk utilizando el cálculo de Probabilidades e introduciendo los quanta de energía vuelve a encontrar esa misma expresión para la entropía. Pero si admitimos que la frecuencia depende del volumen específico y de la temperatura utilizando la Termodinámica llegaremos a otra expresión diferente de S que la obtenida por Plauk; este es el caso de los gases diatómicos. La teoría de los Quanta se encuentra en este caso en serias dificultades, como ya lo han señalado los físicos.

Para ver mejor desarrollemos en serie. Consideremos el caso de un gas; la frecuencia es en este caso muy pequeña y podemos escribir



$$U = \frac{a \nu}{\frac{\beta \nu}{T} + \frac{\beta^2 \nu^2}{2 T^2}}$$

$$U = \frac{a T}{\beta \left(1 + \frac{\beta \nu}{2 T}\right)}$$

o sea aproximadamente $U = \frac{a}{\beta} T \left(1 - \frac{\beta \nu}{2 T}\right)$ a y β siendo constantes.

Las expresiones de energía interna para gases monoatómicos y diatómicos que ya hemos calculado anteriormente en esta Memoria son respectivamente

$$U = a' T \left(1 - \frac{0,66 a}{R T \nu}\right)$$

$$U = a_1 T \left(1 - \frac{0,8 \mu}{R T^2 \nu}\right)$$

La comparación de los términos de estas dos ecuaciones con la anterior nos indican que los monoatómicos aceptarían una frecuencia ν que dependieran solamente del volumen específico (volumen de la unidad de masa) pero los diatómicos no.

La importancia de los resultados expuestos en esta Memoria y en la publicada en Anales de Junio de 1946, no escapará al lector que se interesa por la Física. Hemos obtenido un verdadero éxito con la Termodinámica en uno de los problemas más interesantes al conectar la función G de la Termodinámica con el problema de radiación.

TERMODINÁMICA Y QUANTAS DE ENERGÍA

Sea
$$U = \frac{a \epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{K T}} - 1}$$

la energía interna de un cuerpo siendo $\epsilon = h \nu$ h la constante de Plauk y ν la frecuencia. La energía cinética molecular por grado de libertad es entonces

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

y por consiguiente la constante K es

$$K = \frac{R'}{N}$$

siendo $R' = 83 \times 10^6$ la constante de los gases perfectos y N el número de Avogadro. Haciendo

$$h \nu = \epsilon$$

se obtiene

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

que es precisamente el valor dado por la Mecánica Estadística clásica.

Determinemos por la Termodinámica la expresión de la entropía S que corresponde la expresión de la energía interna U dada anteriormente, admitiendo que la frecuencia depende solamente del volumen específico del cuerpo. Aplicando la teoría de los Cuanta se vuelve a encontrar esa misma expresión de la entropía.

Yo he dado este cálculo en los Anales del Instituto de Ingenieros, Diciembre 1938. Determinaremos primero el calor específico a volumen constante por la relación conocida de la Termodinámica

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

Supongamos que E dependa sólo de v .

Se obtiene

$$c = \frac{a \epsilon^2}{K T^2} \frac{e^{\frac{\epsilon}{K T}}}{\left(e^{\frac{\epsilon}{K T}} - 1 \right)^2}$$

Según la Termodinámica se tiene

$$d S = c \frac{d T}{T} + A \left(\frac{\delta p}{\delta T} \right)_v d v$$

Por consiguiente con v constante obtenemos

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

Luego

$$\left(\frac{\delta S}{\delta T} \right)_v = \frac{c}{T} = \frac{a \epsilon^2}{K T^3} \frac{e^{\frac{\epsilon}{K T}}}{\left(e^{\frac{\epsilon}{K T}} - 1 \right)^2}$$

de donde

$$S = - \int \frac{a \epsilon}{T} \frac{e^{\frac{\epsilon}{K T}}}{\left(e^{\frac{\epsilon}{K T}} - 1 \right)^2} d \frac{\epsilon}{K T}$$

Integrando por partes obtenemos

$$S = \frac{a \epsilon}{T \left(e^{\frac{\epsilon}{K T}} - 1 \right)} - \int \frac{a K d \left(\frac{\epsilon}{K T} \right)}{e^{\frac{\epsilon}{K T}} - 1}$$

Se deduce fácilmente

$$\int \frac{a K d \left(\frac{\epsilon}{K T} \right)}{e^{\frac{\epsilon}{K T}} - 1} = \int \frac{a K e^{-\frac{\epsilon}{K T}} d \frac{\epsilon}{K T}}{1 - e^{-\frac{\epsilon}{K T}}} = a K \text{Log} \left(1 - e^{-\frac{\epsilon}{K T}} \right)$$

Luego la expresión de la entropía es si, por F designamos en función del volumen específico

$$S = \frac{a \epsilon}{T \left(e^{\frac{\epsilon}{K T}} - 1 \right)} - a K \text{Log} \left(1 - e^{-\frac{\epsilon}{K T}} \right) + F$$

Pero F tiene que ser de la forma

$$F = a K \text{Log} \epsilon \varphi$$

siendo φ una función del volumen específico o sea

$$S = \frac{a \epsilon}{T \left(e^{\frac{\epsilon}{K T}} - 1 \right)} - a K \text{Log} \left(\frac{1 - e^{-\frac{\epsilon}{K T}}}{\epsilon \varphi} \right)$$

En efecto, si hacemos $\epsilon = 0$ tendremos

$$U = a K T$$

$$S = a K + a K \text{Log} K T \varphi$$

La primera nos da como calor específico a volumen constante

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

Derivando la entropía con v constante obtenemos

$$\left(\frac{\delta s}{\delta T} \right)_v = \frac{a K}{T} = \frac{c}{T}$$

que con $\epsilon = 0$ nos da

$$S = a K + a K \text{Log} K T \varphi$$

De la expresión de energía interna se obtiene

$$e^{\frac{\epsilon}{K T}} = \frac{a \epsilon}{U} + 1$$

$$\frac{\epsilon}{K T} = \text{Log} \left(1 + \frac{a \epsilon}{U} \right)$$

Reemplazando en la expresión de la entropía obtenemos

$$S = K \frac{U}{\epsilon} \text{Log} \left(1 + \frac{a \epsilon}{U} \right) + a K \text{Log} \left(1 + \frac{a \epsilon}{U} \right) - a K \text{Log} \frac{a \epsilon}{U} + F$$

o sea

$$S = K a \left[\frac{U}{a \epsilon} + 1 \right] \text{Log} \left(1 + \frac{a \epsilon}{U} \right) - a K \text{Log} \frac{a \epsilon}{U} + F$$

Pero

$$1 + \frac{a \epsilon}{U} = \frac{\frac{U}{a \epsilon} + 1}{\frac{U}{a \epsilon}}$$

y reemplazando obtenemos:

$$S = K a \left[\frac{U}{a \epsilon} + 1 \right] \text{Log} \left(\frac{U}{a \epsilon} + 1 \right) - K a \left(\frac{U}{a \epsilon} + 1 \right) \text{Log} \frac{U}{a \epsilon} - a K \text{Log} \frac{a \epsilon}{U} + F$$

Pero

$$- K a \text{Log} \frac{U}{a \epsilon} - K a \text{Log} \frac{a \epsilon}{U} = 0$$

puesto que se puede reducir al logaritmo de un producto y entonces

$$S = K a \left(\frac{U}{a \epsilon} + 1 \right) \text{Log} \left(\frac{U}{a \epsilon} + 1 \right) - K a \frac{U}{a \epsilon} \text{Log} \frac{U}{a \epsilon} + F$$

Si hacemos con esta ecuación $a = 1$ obtenemos la entropía del oscilador de Plauk y la energía interna queda en la forma

$$U = \frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{K T}} - 1}$$

Pero Plauk admite $F = 0$

El cálculo de la entropía aplicando la teoría de los Quanta se puede consultar en la obra muy conocida, Reiche Teoría de los Quanta, pág. 161, traducción del alemán por don Julio Palacios, profesor de la Universidad de Madrid.

NOTA

Algunos errores aparecieron en la publicación de los Anales de Junio de 1946:

Columna 3, pág. 194, Debe decir $a' \times 10^6$

Columna 7, pág. 194, Debe decir $T a' \times 10^3$

Fórmula 22, pág. 194, Debe decir $\frac{C^2 T}{C - c} = \frac{1}{A_1}$

3.^a Fórmula, pág. 189, faltó factor T

En pág. 180 debió escribirse $W = e^{\frac{S}{K}}$

y llevar las derivadas parciales de W en la 4.^a fórmula de pág. 181. También se podía haber derivado directamente la relación

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

y llevar las derivadas parciales de S en la fórmula 4.^a de pág. 180.
