

# Una ecuación de estado en los gases

## INTRODUCCIÓN

**E**N el número de Mayo de los ANALES apareció un trabajo mío con este título, pero entonces yo no expuse el camino que seguí para llegar a dicha ecuación. En el presente artículo voy a indicar los cálculos y las consideraciones que tomé en cuenta.

Yo quería ver si la teoría de Planck era válida en los gases. Apliqué entonces los dos principios fundamentales de la Termodinámica a esta teoría, y utilizando una transformada en  $I$  y  $Z$ , pude fácilmente obtener una ecuación de estado y compararla con las ecuaciones de estado más importantes ya conocidas en los gases. Las cantidades auxiliares  $Z$  e  $I$  son como ya lo indiqué anteriormente

$$\begin{cases} Z = \frac{p_i}{p} \\ I = \frac{p(v-b)}{R'T} \end{cases}$$

## ENERGÍA INTERNA EN LOS GASES

La presión interna  $p_i$  tiene por expresión

$$p_i = \frac{1}{A} \left( \frac{\delta U}{\delta v} \right)_T$$

luego se tiene para la energía interna

$$U = \varphi(T) + \int A p_i dv$$

Haciendo

$$\varphi(T) = c'T$$

obtenemos

$$1) \quad U = c'T \left( 1 + \frac{\int A p_i dv}{c'T} \right)$$

La cantidad  $c'$  es aproximadamente una constante igual al calor específico del gas real cuando éste se encuentra muy próximo al estado perfecto.

Para una ecuación de estado cualquiera se puede calcular la integral que figura en la fórmula anterior por la relación conocida

$$p_1 = T \frac{\delta p}{dT} - p$$

que deberá expresarse eligiendo como variables  $v$  y  $T$ .

Designando ahora:

$$2) \quad \left\{ \begin{array}{l} Z = \frac{p_1}{p} \\ I = \frac{p(v-b)}{R'T} \end{array} \right.$$

la ecuación (1) se puede escribir en la forma:

$$3) \quad U = c'T (1 - KZ y)$$

siendo  $K$  aproximadamente una constante. Un gran número de ecuaciones de estado propuestas por diversos físicos, nos dan para  $K$  una función que sólo depende de  $v$ , como se indica a continuación. La fórmula de Reiganum indica que también la temperatura influye, pero débilmente, en el valor de  $K$ .

Para un gas monoatómico se tendría, según Dieterici:

$$K = \frac{v}{v-b}$$

y como la constante  $b$  es aproximadamente igual a un tercio del volumen crítico, resultaría que  $K$  difiere muy poco de la unidad para un gas monoatómico, según Dieterici.

Los cálculos indican para  $K$  los valores que he anotado a continuación para diversas ecuaciones de estado muy conocidas en los gases.

Ecuaciones de estado	Valores de K	Observaciones
Van de Waal, Lorentz, Boltzman, Planck, en gases monoatomicos	$\frac{AR'v}{c'(v-b)}$	R' es la constante muy conocida y se tiene  $AR' = C' - c'$
Dos ecuaciones propuestas por Clausius	$\left(1 + \frac{m}{v}\right) \frac{AR'v}{c'(v-b)}$	La ecuación de estado de Dieterici es  $\left(p + \frac{a}{v^n}\right)(v-b) = RT$  y su presión interna es
Dieterici	$\frac{AR'v}{(n-1)c'(v-b)}$	$p_i = \frac{a}{v^n}$  y dicho autor da $n = \frac{5}{3}$

La función K, que como se ve por los resultados del cuadro es aproximadamente una constante, tiene gran importancia en el análisis que yo hago a continuación.

#### NUEVA ECUACIÓN DE ESTADO EN LOS GASES

La relación establecida por Planck entre la entropía, la energía interna y el quantum  $\epsilon$  es:

$$4) \quad S = R \left[ \left(1 + \frac{U_i}{\epsilon}\right) \log \left(1 + \frac{U_i}{\epsilon}\right) - \frac{U_i}{\epsilon} \log \frac{U_i}{\epsilon} \right]$$

En esta ecuación R es la constante de Planck; por log designamos un logaritmo neperiano. Su demostración puede consultarla el lector en la traducción española de la obra alemana, Reiche, «Teoría de los Quanta», pág. 161

Yo me propuse determinar la ecuación de estado que corresponde a la expresión de Planck (4) y hacer en seguida una comparación con las ecuaciones de estado propuestas por otros físicos, como las de Clausius, Van der Vaal, Boltzman; es el objeto del presente trabajo.

Según los dos principios fundamentales de Termodinámica.

$$T dS = dU + A p dv$$

de donde

$$\left( \frac{\delta S}{\delta U} \right)_v = \frac{1}{T}$$

Aplicando esta relación se deduce de (4)

$$U_i = \frac{\epsilon}{e^{\beta} - 1}$$

siendo

$$\beta = \frac{\epsilon}{R T \left[ 1 - \frac{U_i}{\epsilon} \left( \frac{\delta \epsilon}{\delta U_i} \right)_v \right]}$$

Si se admite que el término  $\frac{U_i}{\epsilon} \left( \frac{\delta \epsilon}{\delta U_i} \right)_v$  sea despreciable ante la unidad, se llega entonces a la célebre fórmula de Planck.

$$U_i = \frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{RT}} - 1}$$

Introduciendo ahora la constante de Einstein, tenemos como expresión de la energía interna

$$5) \quad U = \frac{a \epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{RT}} - 1}$$

Supondremos que  $\epsilon$  es de la forma

$$\epsilon = \frac{f}{T^\alpha}$$

siendo  $f$  una función del volumen específico y  $\alpha$  exponente de la temperatura una constante. Si  $\alpha$  fuera cero  $\epsilon$  dependería sólo de  $v$ . Apliquemos ahora una de las funciones de Massieu, muy conocidas en Termodinámica, definida por las relaciones siguientes:

$$6) \quad \left\{ \begin{array}{l} U = T^2 \left( \frac{\delta \frac{H}{T}}{\delta T} \right)_v \\ \left( \frac{\delta H}{\delta v} \right)_T = A p \end{array} \right.$$

Reemplazando el valor (5) de  $U$  en la primera de las ecuaciones (6) y efectuando la integración

$$\frac{H}{T} = - \frac{aR}{1+\alpha} \log \left( 1 - e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} \right) + F(v)$$

Despreciando  $F(v)$  y aplicando la segunda de las ecuaciones (6):

$$7) \quad A_p = - \frac{a \varepsilon'}{(1+\alpha) \left( e^{\frac{\varepsilon}{RT}} - 1 \right)}$$

Se sabe que la presión interna es dada por la expresión

$$A_{p_i} = \left( \frac{\delta U}{\delta v} \right)_T$$

y entonces de la ecuación (5) obtenemos:

$$8) \quad A_{p_i} = \frac{a \varepsilon'}{e^{\frac{\varepsilon}{RT}} - 1} \left( 1 - \frac{\varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}}{RT \left( e^{\frac{\varepsilon}{RT}} - 1 \right)} \right)$$

De (7) y (8) se deduce haciendo

$$\frac{p_i}{p} = Z$$

$$9) \quad Z = - (1+\alpha) \left( 1 - \frac{\varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{RT}}}{RT \left( e^{\frac{\varepsilon}{RT}} - 1 \right)} \right)$$

De ecuaciones (3) y (5) se deduce

$$c' T (1 - K Z y) = \frac{a \varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{RT}} - 1}$$

De (5) obtenemos fácilmente desarrollando en serie la exponencial, y pasando al límite una relación entre las constantes

$$R a = c'$$

y entonces

$$10) \quad 1 - K Z y = \frac{\varepsilon}{RT \left( e^{\frac{\varepsilon}{RT}} - 1 \right)}$$

De (9) y (10) se deduce:

$$Z = -(1 + \alpha) \left[ 1 - e^{\frac{\varepsilon}{RT}} (1 - K Z y) \right]$$

$$e^{\frac{\varepsilon}{RT}} = \frac{1 + \frac{Z}{1 + \alpha}}{1 - K Z y}$$

y designando por  $L$  un logaritmo neperiano:

$$\frac{\varepsilon}{RT} = L \frac{1 + \frac{Z}{1 + \alpha}}{1 - K Z y}$$

Reemplazando ahora  $e^{\frac{\varepsilon}{RT}}$  y  $\frac{\varepsilon}{RT}$  expresados por las dos últimas ecuaciones en (10)

$$Z \left( \frac{1}{1 + \alpha} + K y \right) = L \frac{1 + \frac{Z}{1 + \alpha}}{1 - K Z y}$$

siendo

$$\frac{\varepsilon}{RT} = Z \left( \frac{1}{\alpha + 1} + K y \right)$$

Si  $\varepsilon$  dependiera únicamente de  $v$  resultaría que  $\alpha$  sería cero y entonces tendríamos

$$11) \left\{ \begin{array}{l} Z (1 + K y) = L \frac{1 + Z}{1 - K Z y} \\ \frac{\varepsilon}{RT} = Z (1 + K y) \end{array} \right.$$

relaciones que deberían ser rigurosas si la teoría de Planck fuera exacta.

En el caso más general que analizamos haciendo el desarrollo en serie y pasando al límite se obtiene

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

y las ecuaciones generales podemos escribirlas:

$$12) \left\{ \begin{array}{l} K Z (1 + y) = L \frac{1 + K Z}{1 - K Z y} \\ \frac{3}{RT} = K Z (1 + y) \end{array} \right.$$

Hemos demostrado al principio de este trabajo, que las ecuaciones de estado propuestas por diversos físicos dan para  $K$  una función que depende sólo de  $v$ , pero el análisis de la teoría de Planck indica que  $K$  dependería de  $v$  y  $T$ , y que si  $K$  dependiera sólo de  $v$ , la presión interna sería nula. No haré la demostración, que, por otra parte, es sencilla.

Como las ecuaciones de estado más conocidas dan para  $K$  un valor aproximadamente constante, admití al principio como ensayo en ecuaciones (12) un valor constante. Los gráficos que acompaño dan a conocer la importancia de estas ecuaciones. Haciendo  $K = \frac{3}{4}$  y  $K = \frac{3}{2}$  obtenemos dos curvas que corresponden aproximadamente a las de Clausius y Van der Waal, respectivamente. Es interesante además observar la comparación con la ecuación de estado de Boltzman. Un mejor acuerdo con las curvas de Clausius y Van der Waal se obtiene con los valores  $K=0,66$  y  $K=1,32$ , respectivamente.

Se observa fácilmente que las curvas logarítmicas para los diversos valores de  $K$  se deducen fácilmente de la curva trazada con  $K=1$ ; basta multiplicar las ordenadas de esta por una constante. De esta misma propiedad gozan las curvas representadas por la ecuación general

$$I (1 + a Z) = 1$$

que expresan, como hemos visto, las ecuaciones más importantes que han sido propuestas en los gases y sólo difieren unas de otras en el valor de la constante  $a$ . Se deduce entonces que si una curva del tipo logarítmico (12) coincide aproximadamente para un valor de  $K$  con una del tipo (13) para un cierto valor  $a$ , para otro valor  $K_1$ , la curva logarítmica coincidirá también aproximadamente con otra del tipo (13).

Para aclarar otro punto interesante, admitamos que la ecuación de estado de Clausius represente mejor los resultados experimentales.

La transformada será:

$$14) \quad I \left( 1 + \frac{1}{2} Z \right) = 1$$

Pero hemos visto al principio de nuestro estudio que la expresión de  $K$  para la ecuación de Clausius es

$$\left( 1 + \frac{m}{v} \right) \frac{AR}{c'(v-b)} = K$$

lo que nos da aproximadamente para un gas diatómico

$$K=0,42$$

Sin embargo, la curva logarítmica del tipo (12) que coincide casi exactamente con la del tipo (14) tiene un valor  $K=0,66$

Existe, pues, una gran divergencia en los valores de  $K$ . Pero es necesario observar que no solamente la ecuación de estado de Clausius, sino también toda ecuación del tipo

$$(15) \quad \left( p + \frac{a'}{T(v+m)^n} \right) (v-b) = R'T$$

da siempre la misma transformada

$$1 \left( 1 + \frac{1}{2} z \right) = 1$$

cualquiera que sea el exponente  $n$ , y la expresión de  $K$  que entonces se obtiene, es

$$K = \left( 1 + \frac{m}{v} \right) \frac{AR}{c'(n-1)}$$

Reemplazando en esta el valor  $K=0,66$ , y haciendo  $\frac{AR}{c'} = 0,42$  que corresponde a un gas diatómico, y despreciando el término  $\frac{m}{v}$  obtenemos

$$n=1,64$$

Pero sería difícil que tal ecuación (15) con  $n=1,64$  fuera más exacta que la de Clausius.

#### CONCLUSIÓN

He demostrado que si el quantum  $\epsilon$  dependiera sólo de  $v$ , los dos principios fundamentales de Termodinámica dan rigurosamente las relaciones (11):

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} Z(1+Ky) = L \frac{1+Z}{1-KZy} \\ \frac{\epsilon}{RT} = Z(1+Ky) \end{array} \right.$$

Hice notar al principio de este estudio que la función  $K$ , según las ecuaciones de estado más importantes propuestas en los gases, es muy aproximadamente una constante. Desarrollando en serie la primera ecuación (16) y pasando al límite con



$Z=0$  se obtiene  $K=1$ . Se encuentra así justificada la ecuación de estado que yo dí en los ANALES (Mayo).

Pero una contradicción aparece y es necesario dar una explicación. Si reemplazamos en la 2.<sup>a</sup> ecuación (16) la cantidad  $\varepsilon$  por una función del volumen y haciendo  $K$  una constante, tendríamos una nueva ecuación de estado que nadie podría aceptar para un gas real a menos que este se encuentre muy próximo al estado perfecto,

$$\begin{aligned} Z &= 0 \\ \varepsilon &= 0 \end{aligned}$$

Resultaría que sólo el gas perfecto podría satisfacer al mismo tiempo las dos ecuaciones anteriores (16). Se puede, sin embargo, salvar la dificultad y dar una explicación en la forma siguiente: Supongamos que  $\varepsilon$  sea una función cualquiera de  $v$  y  $T$ ; entonces la 2.<sup>a</sup> de las ecuaciones (12) no sufre modificación, pero sí la primera, a la que hay que agregar al primer miembro un término secundario  $W$  que ejerce poca influencia:

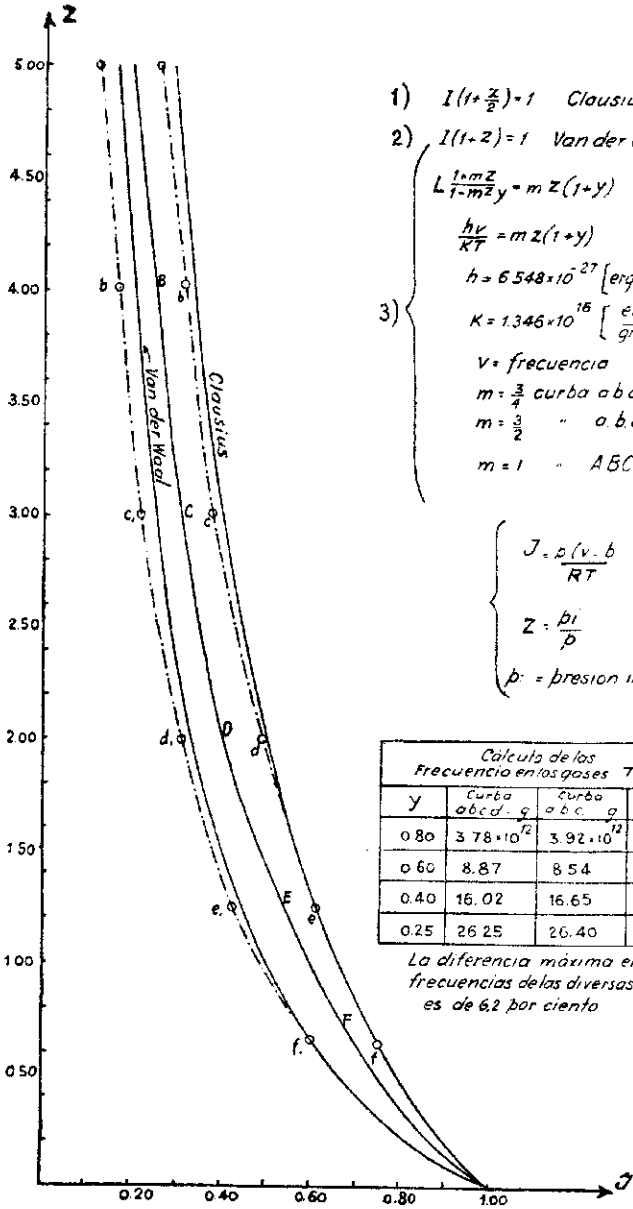
$$W = \frac{\varepsilon}{R T} \frac{\left( A p + U \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} \right)}{\left( A p_1 - U \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} \right)}$$

y que yo obtuve de relación (4). Si  $\varepsilon$  dependiera sólo de  $v$ , resultaría

$$A p + U \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = 0$$

Esta última ecuación se obtiene también eliminando la exponencial entre (5) y (7) y haciendo  $\alpha=0$ .

Lo interesante sería ahora comprobar si este término puede restablecer la divergencia que hice notar respecto a las ecuaciones más importantes, como las de Clausius y Van der Waal, en lo que se refiere al valor de  $K$ .



1)  $I(1+\frac{Z}{2})=1$  Clausius

2)  $I(1+Z)=1$  Van der Waal

3)  $L \frac{1+mZ}{1-mZy} = mZ(1+y)$   
 $\frac{h\nu}{KT} = mZ(1+y)$   
 $h = 6.548 \times 10^{-27} \text{ [erg} \cdot \text{seg]}$   
 $K = 1.346 \times 10^{16} \text{ [} \frac{\text{erg}}{\text{grado}} \text{]}$   
 $\nu = \text{frecuencia}$   
 $m = \frac{3}{4}$  curva abcdeg  
 $m = \frac{3}{2}$  " a.b.c.d.e.f.g  
 $m = 1$  " ABCDEFG

$J = \frac{p(v \cdot b)}{RT}$   
 $Z = \frac{p_i}{p}$   
 $p = \text{presion interna}$

Calculo de las frecuencias en los gases  $T = 273$

y	Curva abc...g	Curva a b c...g	Curva ABCD...g
0.80	$3.78 \cdot 10^{12}$	$3.92 \cdot 10^{12}$	$3.82 \cdot 10^{12}$
0.60	8.87	8.54	8.95
0.40	16.02	16.65	15.67
0.25	26.25	26.40	27.30

La diferencia máxima entre las frecuencias de las diversas curvas es de 6.2 por ciento

