

Verificación de una ley en los gases

INTRODUCCIÓN

«¿Cuando queremos verificar una hipótesis, dice H. Poincaré, en su obra «Science et Méthode», pág. 93, qué hacemos? No podemos verificar todas las consecuencias, puesto que ellas son en número infinito; nos contentamos con verificar algunas y si tenemos éxito declaramos la hipótesis confirmada, puesto que tanto éxito no sería debido al azar. Y es siempre en el fondo el mismo razonamiento».

En el presente estudio encontrará el lector una aplicación de este método de investigación. Voy a establecer una consecuencia interesante de una ley que yo había demostrado en los gases (ANALES DEL INSTITUTO DE INGENIEROS, 1929) y verificarla en seguida con datos experimentales. Otras consecuencias de la misma ley fueron ya verificadas anteriormente.

VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN DEL SONIDO EN UN GAS

Se sabe que la velocidad ω de propagación del sonido en un gas, si se admite que la propagación se haga por ondas esféricas y que la transformación sea adiabática. (Ver Lecornu, «Cours de Mécanique de l'Ecole Polytechnique», Vol. II, párrafo 652), tiene por expresión

$$\omega = \sqrt{\left(\frac{\delta p}{\delta f}\right)_Q}$$

siendo $f = \frac{1}{v}$. El sub-índice Q indica una transformación adiabática; v es el volumen de la unidad de masa. Si se considera una relación conocida a veces en Termodinámica con el nombre de fórmula de Reech:

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

se obtiene entonces

$$1) \quad \omega^2 = \frac{C}{c} \left(\frac{\delta p}{\delta v} \right)_T v^2$$

siendo C y c los valores específicos del gas.

Consideremos ahora la expresión sobre energía interna que yo había verificado en los gases (ANALES DEL INST. DE ING. 1928).

$$2) \quad U = A n p v$$

En esta ecuación n es una constante que tiene por expresión

$$n = \frac{c'}{C' - c'}$$

C' y c' representan los calores específicos del gas real cuando éste se encuentra en condiciones próximas al estado perfecto; en estas condiciones se observa que los calores específicos tienen un valor constante.

Por el análisis que yo hice de relación (2) en los ANALES, demostré que era necesario hacer una pequeña modificación. La ecuación (2) modificada queda entonces en la forma

$$3) \quad U = A n p (v - \epsilon)$$

siendo ϵ una constante igual a $\frac{1}{3}$ del volumen específico crítico.

Según el primer principio de Termodinámica, los calores específicos tienen por expresión

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

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

Aplicando estas relaciones a ecuaciones (3) obtenemos

$$4) \quad \begin{cases} C = A (n + 1) p \cdot \frac{\delta v}{\delta T} \\ c = A n v \cdot \frac{\delta p}{\delta T} \end{cases}$$

Siendo T una función de p y v, se deduce

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

de donde con T constante:

$$5) \quad \left(\frac{\delta p}{\delta v} \right)_T = - \frac{\frac{\delta T}{\delta v}}{\frac{\delta T}{\delta p}}$$

Dividiendo ecuación (4) y considerando relaciones (5) obtenemos una expresión para la razón entre los calores específicos; llevando esta relación en ecuación (1) obtenemos:

$$6) \quad \omega' = \frac{n+1}{n \left(1 - \frac{\epsilon}{v} \right)}$$

Sabemos que la constante n tiene por expresión

$$n = \frac{c'}{C' - c'}$$

luego

$$\frac{n+1}{n} = \frac{C'}{c'}$$

y designando por K una constante

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

podemos escribir la relación (6) en la forma

$$7) \quad \frac{\omega'}{p v} = \frac{K}{1 - \frac{\epsilon}{v}}$$

La ecuación general (1) podemos escribirla:

$$8) \quad \frac{\omega'}{p v} = - \frac{C}{c} \frac{v}{p} \left(\frac{\delta p}{\delta v} \right)_T$$

Si el gas es perfecto, tenemos

$$p v = R T$$

y entonces:

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

y reemplazando en (8):

$$9) \quad \frac{\omega'}{p v} = \frac{C}{c}$$

... Esta última fórmula es muy conocida, pero ella puede producir graves errores si el gas se encuentra alejado del estado perfecto; en cambio la fórmula (7) deberá ser aceptada. Yo designo esta fórmula con el nombre de fórmula Obrech; fué este sabio quien me sugirió la idea de hacer la verificación de la teoría por medio de la velocidad del sonido.

PRIMERA VERIFICACIÓN DE LAS FÓRMULAS

Para una temperatura de 50 grados centígrados, Amagat ha determinado los calores específicos del anhídrido carbónico, y sus resultados han sido publicados en Marchis. Thermodynamique. El mismo físico ha determinado los valores de p, v, T del anhídrido carbónico y sus resultados han sido publicados en la traducción francesa Hütte Manuel de l'Ingenieur. Si reemplazamos en (8) $\frac{\delta p}{\delta v}$ por $\frac{\Delta p}{\Delta v}$ podemos entonces, utilizando los valores experimentales de $\frac{C}{c}$ y $\frac{\Delta p}{\Delta v}$ calcular la razón $\frac{\omega^2}{p v}$ por medio de la fórmula (8) y comparar estos resultados con los obtenidos por las fórmulas (7) y (9).

ANHIDRIDO CARBÓNICO (Experiencias de Amagat)

Temperatura absoluta $T = 273 + 50$

Presiones en atm.	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105
Volumen de 1 Kg. en dec.	7,60	6,76	6,06	5,32	4,76	4,17	3,65	3,19	2,76	2,38

Presiones en atm.	Valores de $\frac{\omega^2}{p v}$			Diferencias en % de (7) y (8)	Observaciones
	fórmula (9) $\frac{C}{c}$	fórmula (8)	fórmula (7)		
60	1,91	1,44	1,39	3,4	Los valores de $\frac{C}{c}$ son dados por Amagat.
70	2,36	1,38	1,40	1,4	
80	2,99	1,51	1,47	2,6	
90	3,82	1,68	1,54	8,3	
100	4,70	1,70	1,64	2,3	

Los resultados de este cuadro corresponden a una temperatura de 50 grados centígrados. El valor de K en fórmula (7) es

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

siendo C' y c' los calores específicos del gas cuando éste se encuentra muy próximo al estado perfecto. Para el anhídrido carbónico se tiene

$$K = 1,282$$

SEGUNDA VERIFICACIÓN DE LAS FÓRMULAS

Para otras temperaturas que la de 50 grados centígrados, no tenemos experiencias para los calores específicos. Para salvar esta dificultad yo acepté la ecuación de estado de Clausius

$$10) \quad \left(p + \frac{a'}{T(v+m)^2} \right) (v-b) = RT$$

Según los dos principios fundamentales de Termodinámica si c es el calor específico a volumen constante se tiene

$$11) \quad \left(\frac{\delta c}{\delta v} \right)_T = A T \left(\frac{\delta^2 p}{\delta T^2} \right)_v$$

De la fórmula (10) se deduce

$$(v-b) \left(\frac{\delta p}{\delta T} - \frac{a'}{T^2 (v+m)^2} \right) = R$$

de donde

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{R}{v-b} + \frac{a'}{T^2 (v+m)^2}$$

$$\frac{\delta^2 p}{\delta T^2} = - \frac{2 a'}{T^3 (v+m)^2}$$

Reemplazando en (11) y efectuando la integración:

$$12) \quad c = c' + \frac{2 a' A}{T^2 (v+m)}$$

La integración da para c' una función de la temperatura; pero si el gas está cercano al estado perfecto, se sabe por experiencia que el calor específico tiene entonces muy aproximadamente un valor constante c' . Luego admitiremos c' como constante según los dos principios de Termodinámica:

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

Reemplazando en esta ecuación los valores $\frac{\delta v}{\delta T}$ y $\frac{\delta p}{\delta T}$ deducidos de (10) y reemplazando el valor de c ya obtenido obtendremos C . Así podremos determinar la expresión de $\frac{C}{c}$. Llevando este valor de $\frac{C}{c}$ y la expresión de $\left(\frac{\delta p}{\delta v}\right)_T$, que deberá deducirse de 10, en ecuación (8) se obtendrá la razón $\frac{\omega^2}{pv}$. La expresión que resulta para esta razón es bastante complicada; pero sus resultados confirman nuevamente la fórmula Obrech (7) como se comprueba por los resultados a continuación.

Volumen específico	Temperatura crítica T_c			Diferencias %	Observaciones
	Valores de $\frac{\omega^2}{pv}$				
	fórmula (6) $\frac{C}{c}$	fórmula de Clausius	fórmula (7)		
v_c	∞	1,93	2,02	4,7	v_c representa el volumen específico crítico.
2 v_c	6,54	1,62	1,538	5,0	
3 v_c	2,84	1,38	1,442	4,3	
6 v_c	1,74	1,288	1,357	5,4	
8 v_c	1,58	1,278	1,333	4,7	
10 v_c	1,50	1,266	1,326	4,7	
20 v_c	1,37	1,276	1,303	2,3	
200 v_c	1,282	1,282	1,282	0	

Volumen específico	Temperatura $T=2 T_c$			Diferencias %	Observaciones
	Valores de $\frac{\omega^2}{p v}$				
	Fórmula (9)	Fórmula Clausius	Fórmula (7)		
v_c	1,449	1,818	1,923	5,8	Los volúmenes específicos han sido expresados en función del volumen específico crítico.
$2 v_c$	1,436	1,477	1,537	4,1	
$4 v_c$	1,394	1,355	1,398	3,1	
$6 v_c$	1,348	1,325	1,357	2,4	
$10 v_c$	1,322	1,304	1,326	1,7	
$200 v_c$	1,282	1,282	1,282	0	

CONCLUSIÓN.—Los resultados confirman nuevamente la ley sobre energía interna (3). Por medio de esta ley yo he explicado las ecuaciones de estado más importantes propuestas por los físicos modernos, las experiencias de Thomson, etc. Ella es más rigurosa que la ley de Joule. (Véase ANALES DEL INST. DE ING. 1929).

Es muy fácil demostrar la inexactitud de la ley de Joule. En efecto, según los dos principios, si designamos por dS y dU las diferenciales de la entropía y de la energía interna, se tiene

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{A p dv}{T}$$

Sabemos que, según los dos principios, dS y dU son diferenciales exactas. por consiguiente, si la energía interna dependiera sólo de T , resultaría entonces

$$\frac{p}{T} = \varphi(v)$$

siendo $\varphi(v)$ una función del volumen específico. Pero ningún físico aceptaría hoy tal ecuación de estado. La ley de Joule es, pues, inexacta.