

Ing. Marcos Pedrero

# La función de radiación de la Termodinámica

(A la memoria del sabio profesor don Carlos Wargny)

## INTRODUCCION

A mediados de 1942 habíamos realizado algunas investigaciones sobre una nueva función termodinámica que designamos por  $G$  en un trabajo publicado por los «Anales del Instituto de Ingenieros» de septiembre de 1940. Damos ahora a conocer los resultados de esas investigaciones. Por dos caminos diversos llegamos a demostrar que la energía que corresponde a un grado de libertad es

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

siendo

$R' = 83 \times 10^6$  la constante de los gases perfectos

$N = 62 \times 10^{22}$  el número de Avogadro

$T$  la temperatura absoluta

$G$  la nueva función termodinámica.

Veamos ahora como la energía  $\omega$  que corresponde a un grado de libertad interviene en la radiación. Todos los razonamientos hechos para explicar la distribución de la energía en el espectro para la radiación isotérmica conducen siempre a la misma fórmula:

$$II) \quad u_\nu d\nu = \frac{16 \pi \nu^2 \omega d\nu}{U_1 V^2}$$

siendo  $u_\nu d\nu$  la densidad de energía comprendida entre las frecuencias  $\nu$  y  $\nu + d\nu$ ,  $\omega$  la energía correspondiente a un grado de libertad,  $U_1$  la velocidad de transporte 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. Se sabe además que la función  $\omega$ , es decir la energía que corresponde a un grado de libertad es 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.

De lo anterior se deduce que la función termodinámica  $G$  debería ser también una función universal de la razón entre la frecuencia y la temperatura absoluta.

Como es natural, esta última conclusión podría parecer a primera vista prematura y aventurada si no os diera a conocer la serie de ensayos y teorías diversas que fueron, poco a poco, abriendo el camino. Cada problema hace aparecer uno nuevo. Tomando los dos extremos de una cadena que eran por un lado una relación en los gases y por el otro una relación en los sólidos, ensayábamos de encontrar, como se dice, los anillos intermedios recurriendo a la teoría y a la experiencia. Una nueva función termodinámica fué necesario introducir, porque ella resultaba cómoda para tratar ciertos problemas («Anales del Instituto de Ingenieros», septiembre de 1940). Esta función resultaba con características muy raras, porque sus variaciones parecían no tener ninguna influencia en las propiedades fundamentales de los sólidos. Había que explicarlo y nuevos ensayos teóricos fueron hechos hasta obtener una nueva relación rigurosa que en transformaciones reversibles es

$$\text{III) } \frac{2}{G+1} = \frac{1}{Z} \left[ \frac{\delta(z.T)}{\delta T} \right]_s$$

siendo  $S$  la entropía,  $C$  y  $c$  los calores específicos y

$$z = \frac{C_c}{C-c}$$

En el caso particular

$$\text{IV) } zT = \mu = \text{constante}$$

la fórmula III nos da para  $G$  un valor infinito. La fórmula anterior (IV) difiere muy poco de la fórmula dada por Nerst en los sólidos en página 264 de la obra muy conocida de Langevin et Broglie «La theorie de rayonnement et les Quanta». Esta fórmula constituía uno de los extremos de la cadena a que me he referido anteriormente.

Se deduce fácilmente:

$$\left( \frac{\delta z}{\delta T} \right)_v = \left( \frac{\delta z}{\delta T} \right)_p = - \frac{\mu}{T^2}$$



Si se lleva este valor en ecuación (46) de los «Anales del Instituto de Ingenieros»; septiembre de 1940, se obtiene

$$\frac{-\mu (C-c)}{T. C. c} = -\frac{\mu}{ZT} = \frac{1-G}{1+G}$$

pero puesto que  $ZT = \mu$  resulta entonces que  $G$  deberá ser infinito, es decir se obtiene el mismo valor que el obtenido por la fórmula III.

Pero antes de llegar a fórmula III habíamos demostrado que si cualquiera solución de la ecuación de derivadas parciales (43), «Anales», septiembre 1940, con  $G$  infinito fuera verificada rigurosamente por los sólidos naturales, resultaría como consecuencia que el principio del aumento de la entropía o principio de Carnot no sería verdadero. Por consiguiente, la fórmula IV no podría tener el carácter de una fórmula rigurosa. Pero los físicos sólo aceptan la reversibilidad absoluta al cero absoluto de temperatura (\*) y por esta razón para  $G$  infinito se debería tener  $T=0$ .

Esta consecuencia ha tenido una gran importancia para poder establecer por primera vez la relación I que da la energía que corresponde a un grado de libertad como se verá más adelante.

He preferido dar primero, en este número de los «Anales», una breve exposición general antes de entrar en el detalle de los cálculos.

Debo manifestar mis más sinceros agradecimientos al Comité de redacción de los «Anales» por la publicación de mi trabajo.—M. PEDRERO.

### *La Teoría Cinética de los gases. Fracaso de la Mecánica Estadística clásica*

La teoría cinética de los gases se desarrolló en la segunda mitad del siglo XIX gracias a los esfuerzos de Maxwell y Clausius. Según ella la presión ejercida por un gas contra las paredes de su recipiente se interpreta como debido a los choques innumerables de las moléculas gaseosas. La temperatura corresponde a la energía cinética media de las moléculas. Se logra con esta teoría una interpretación aproximada de muchos fenómenos: calores específicos, difusión, viscosidad de los gases, etcétera. Boltzmann ha podido definir una magnitud que debe crecer siempre a consecuencia de los choques hasta el momento que alcanza su máximo que caracteriza el estado de equilibrio. Como se sabe dicha magnitud es asimilada a la entropía.

La teoría cinética llevó a los teóricos a considerar los aspectos globales y estadísticos de un número enorme de procesos mecánicos elementales e incoordinados y a constituir una ciencia nueva: la Mecánica Estadística que es una asociación de la Dinámica con el Cálculo de Probabilidades y cuyos estudios fueron realizados por Boltzmann y Gibbs.

La Mecánica Estadística clásica demostraba un célebre teorema y cuya demostración parecía absolutamente rigurosa: el teorema de equipartición de la energía. Según este teorema la energía que corresponde a un grado de libertad es

(\*) Consultar Abel Rey. «El eterno retorno a la filosofía de la Física», Traducción española, pág. 81.



$$1) \quad \omega = \frac{R' T}{2 N}$$

siendo  $R' = 83 \times 10^6$  la constante de los gases perfectos y  $N = 62 \times 10^{22}$  el número de Avogadro. Aplicado a los gases este teorema con 3 grados de libertad en los monoatómicos, 5 grados de libertad en los diatómicos y 6 grados de libertad en los demás poliatómicos daba resultados bastante aproximados. En los sólidos con 6 grados de libertad se encontraba la ley de Dulong y Petit tan conocida por los químicos. Así, por ejemplo, en un gas monoatómico el número de grados de libertad de la molécula-gramo era  $3 N$  y su energía total

$$U' = 3 N \omega = \frac{3}{2} R' T$$

en unidades C. G. S. y el calor molecular a volumen constante es entonces

$$c = \left( \frac{\delta U'}{\delta T} \right)_v = \frac{3}{2} R'$$

que expresado en calorías nos da

$$c_1 = \frac{3 R'}{2 \times 419 \times 10^5} = \frac{3 \times 83 \times 10}{2 \times 419} = 2,98$$

Esta previsión se encuentra extraordinariamente verificada en el argón y el mercurio. El argón tiene un calor molecular constante e igual a 2,977 entre cero y 2500 grados centígrados. Los resultados del cuadro a continuación permiten comparar el valor teórico del calor molecular con su valor real.

CALORES ESPECÍFICOS MOLECULARES

Gases	Valor teórico	Valor real	Observaciones
Argon	2,98	2,977	entre 0° y 2350° centígrados
Mercurio	2,98	2,94	» » »
Hidrógeno	4,96	4,85	a 15° centígr.
Nitrógeno	»	4,95	»
CO	»	4,89	»
NO	»	4,99	»
HCl	»	5,08	»
HBr	»	4,64	»
HI	»	5,04	»
Cl <sup>2</sup>	»	6,20	»
Br <sup>2</sup>	»	6,84	»
I <sup>2</sup>	»	6,52	»
H <sup>2</sup> O	5,95	6,06	»
CO <sup>2</sup>	»	6,59	»
SO <sup>2</sup>	»	6,68	»



Se observa que los calores moleculares de los gases halógenos no tienen el valor calculado. Además la teoría parece verificarse menos a medida que la molécula es más compleja. En los sólidos el carbono, el boro y el silicio no verifican la ley de Dulong y Petit. Experiencias realizadas a principios del siglo XX demostraron que los calores específicos tendían a anularse en las proximidades del cero absoluto de temperatura. Esto constituía, pues, un fracaso de la Mecánica Estadística clásica.

Los físicos hacían hipótesis para explicar la distribución de la energía en el espectro. La fórmula de verificación era siempre la misma:

$$2) \quad u_{\nu} d\nu = \frac{16 \pi \omega \nu^2 d\nu}{c^3}$$

siendo  $u_{\nu} d\nu$  la densidad de la energía comprendida entre las frecuencias  $\nu$  y  $\nu + d\nu$ ,  $c$ , la velocidad de la luz,  $\omega$  la energía correspondiente a un grado de libertad. Reemplazando el valor

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

dado por la Mecánica Estadística clásica en ecuación (2) se obtiene una ley inaceptable de radiación que queda válida solamente en el infrarrojo y que da una radiación integral infinita. Esta ley es conocida con el nombre de ley de Rayleigh. Estos resultados constituían un nuevo fracaso de la Mecánica Estadística clásica.

El célebre físico Wien propone entonces para  $\omega$  la expresión

$$3) \quad \omega = \frac{h \nu}{2 e^{\frac{\beta \nu}{T}}}$$

siendo  $h$  y  $\beta$  constantes y  $\nu$  la frecuencia. Llevando este valor en (2) se obtiene una ley que queda válida en el espectro visible y aun en el ultravioleta, pero que conduce a una radiación integral inaceptable.

Posteriormente a los estudios de Wien el físico alemán Planck propone entonces la relación

$$4) \quad \omega = \frac{h \nu}{2 \left[ e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1 \right]}$$

Haciendo  $\nu$  igual cero e identificando con la expresión (1) de la Mecánica Estadística clásica se obtiene para la constante  $\beta$  el valor

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



Reemplazando el valor (4) de Planck en ecuación (2) se ha comprobado que queda válida en el espectro visible y probablemente en todo el espectro. La radiación integral que se obtiene en este caso está de acuerdo con la experiencia y es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura absoluta. En efecto se obtiene:

$$\int_{\infty}^{\circ} u_{\nu} d\nu = 1,0823 \frac{48 \pi h}{c^3} \left( \frac{R'}{hN} \right)^4 T^4$$

Según la conocida ley de Stephan

$$\int_{\infty}^{\circ} u_{\nu} d\nu = a T^4$$

siendo  $a$  una constante conocida

$$a = 7,4 \times 10^{-15} \text{ C. G. S.}$$

El número de Avogadro se obtiene entonces con bastante precisión identificando los dos valores obtenidos para la radiación integral.

La fórmula (4) se verificaba con bastante precisión pero había que demostrarla y para esto Planck se vió obligado a hacer hipótesis tan extrañas que muchos físicos no han podido aceptarlas.

«La teoría de equipartición de la energía, decía H. Poncairé, explicaba tantos hechos que ella debe contener una parte de verdad; por otra parte ella no los explica todo. No se puede abandonarla ni conservarla sin modificación, y las modificaciones que parecen imponerse son tan extrañas que se vacila en resignarse. En el estado actual de la Ciencia no podemos más que constatar estas dificultades sin resolverlas (H. Poncairé *Dernières pensées*, página 220). En la obra citada dice el mismo autor en página 192: ¿La discontinuidad va a reinar sobre el universo físico y su triunfo es definitivo, o 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 más que el efecto de cambios de velocidad muy rápidos, pero continuos. Buscar hoy día una respuesta a estos problemas sería perder su tinta».

La energía de la molécula-gramo del sólido será  $6 N \omega$  siendo  $N$  el número de Avogadro y  $\omega$  la energía que corresponde a un grado de libertad. Si se considera la fórmula de Planck (4) para  $\omega$  se obtiene para la energía molecular  $U'$  del sólido

$$U' = \frac{3 N h \nu}{\frac{\beta \nu}{e^{\frac{1}{T}} - 1}}$$

en unidades C. G. S.

Planck ha hecho en su teoría de los Quanta para deducir la ecuación (4) la hipótesis que la frecuencia es independiente de la temperatura, por consiguiente la



frecuencia en sólidos y gases debería depender únicamente del volumen específico. Objeciones a esta hipótesis se pueden consultar en Reiche, *La teoría de los Quanta*, traducción del alemán por don Julio Palacios, pág. 90. El calor específico molecular a volumen constante del sólido se obtendría entonces fácilmente en unidades C.G.S. aplicando la fórmula conocida de Termodinámica

$$c = \left( \frac{\delta U'}{\delta T} \right)_v$$

y se llega a la fórmula dada por Einstein

León Brillouin en su obra «*La théorie des Quanta et l'atome de Bohr*», pág. 27, dice que todos los razonamientos hechos conducen a la misma fórmula

$$u \nu d\nu = \frac{16 \eta \omega \nu^2 d\nu}{U_1 V^2}$$

en la cual  $U_1$  es la velocidad de transporte de la energía,  $V$  la velocidad de la fase en el medio considerado y que el coeficiente  $\frac{1}{U_1 V^2}$  se reduce a  $\frac{1}{c^3}$  para la energía térmica en el vacío y se llega entonces a la fórmula (2). Dice Brillouin que en el espíritu de sus autores dicha fórmula daría la ley de Rayleigh que está en contradicción con la experiencia pero que ello se debe a que introducen las hipótesis clásicas de probabilidad de la Mecánica estadística

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

pero agrega que todas las demostraciones son independientes de esta hipótesis complementaria y que la fórmula se adapta también a teorías diferentes como la de los Quanta. Se tiene

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

siendo  $F \left( \frac{\nu}{T} \right)$  una función universal de la razón entre la frecuencia y la temperatura absoluta. Numerosos esfuerzos han sido hechos, dice el autor citado, para encontrar por métodos generales la forma exacta de la función  $F \left( \frac{\nu}{T} \right)$

Con motivo de la investigación realizada sobre el valor de cierta función termodinámica designada por  $G$  en una transformación de las ecuaciones de la termodinámica, publicada en septiembre de 1940 en los ANALES del Instituto de Ingenieros, hemos demostrado por dos caminos diferentes que la energía que corresponde a un grado de libertad es:



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

siendo G la función termodinámica citada; las constantes R' y N tienen el mismo significado dado anteriormente. Exponer las ideas y los cálculos que nos permitieran llegar a la relación anterior sería demasiado largo. El lector que se interese podrá consultar algunos estudios publicados en ANALES del Instituto de Ingenieros y otros trabajos presentados a la Sociedad Científica de Chile.

### *La Termodinámica.*

La Termodinámica ha sido creada por los sabios del siglo XIX. Es una ciencia abstracta que se ocupa de la energía almacenada en los cuerpos y de las cantidades de trabajo y de calor cambiados entre ellos. No trata de entrar como la teoría cinética de los gases en la descripción detallada de los fenómenos elementales; solamente se interesa por los aspectos globales.

La Termodinámica se apoya en dos principios fundamentales: el principio de equivalencia designado también con el nombre de primer principio o principio de Mayer, y el segundo principio del aumento de la entropía o principio de Carnot.

El célebre físico francés Luis de Broglie en su obra «La física nueva y los Cuanta», traducción argentina, pág. 55, dice lo siguiente:

«Precisamente porque la Termodinámica considera sólo los aspectos globales sin querer entrar en los detalles de los procesos elementales, no corre el riesgo de error al cual necesariamente están expuestas las teorías más audaces que pretenden entrar en la descripción de estos procesos. Pero si la prudencia es la madre de la seguridad, en cambio la fortuna sonríe a los audaces. Por tanto, mientras los energéticos giraban sobre un terreno sólido, los partidarios de una descripción más detallada de los fenómenos elementales descubrían nuevos dominios desarrollando las concepciones atomísticas y corpusculares».

### *Investigaciones en Termodinámica. La función de radiación.*

El físico y matemático francés, J. Bertrand en su obra de Termodinámica, pág. 103, dice lo siguiente:

«Las magnitudes entre las cuales la teoría del calor establece una dependencia son en número de cinco: el volumen específico, la presión, la temperatura y los dos calores específicos. El teorema de Mayer y el de Clausius, se traducen cada uno por una ecuación. Estas ecuaciones son válidas para todos los cuerpos; pero el estado de un cuerpo es determinado por dos variables: la temperatura y la presión. Los problemas a resolver cualesquiera que sean los datos, presentan tres incógnitas: No se conoce más que dos ecuaciones aplicables a todos los casos; ha sido hasta ahora imposible descubrir una tercera».

Pero desde la fecha en que el célebre matemático francés escribía lo anterior hasta hoy, la ciencia ha progresado enormemente y se dispone de un material empírico y teórico numeroso que hacen más probable encontrar esa tercera relación.



En mis primeros estudios en Termodinámica había obtenido algunas hipótesis generales que eran válidas en los sólidos y los gases y que fueron analizadas en ANALES del Instituto de Ingenieros en noviembre y diciembre de 1938 y una segunda teoría presentada a la Sociedad Científica de Chile en 1941. En septiembre de 1940 los ANALES del Instituto de Ingenieros publicaban una transformación de las ecuaciones de la Termodinámica. En esas ecuaciones habíamos introducido una nueva función termodinámica, que habíamos designado por G. Con motivo de la publicación me había vuelto a preocupar del estudio de esta función que aparecía con caracteres tan raros, y escribí entonces un trabajo intitulado «El Misterio de una función termodinámica», que fué presentada a la Sociedad Científica a mediados de 1942.

Había demostrado que era posible hacer una teoría en los sólidos y gases con  $G = 1$ . Además con  $G = 0$  y  $G = \infty$  era posible hacer dos nuevas teorías en los sólidos que permitían dar cuenta de las variaciones de los calores específicos. Según esto resultaba que en los sólidos las propiedades fundamentales no eran afectadas por las variaciones de la función G. En la Memoria intitlada «El Misterio de una función termodinámica» habíamos demostrado que si con G infinito fuera posible dar cuenta en forma rigurosa de las propiedades en los sólidos resultaba como consecuencia que las transformaciones serían reversibles y el principio del aumento de la entropía o principio de Carnot no sería verdadero porque siempre habría un factor integrante de la cantidad de calor. Para la investigación había sido necesario conservar las fórmulas que se deducen únicamente con el primer principio o principio de Mayer. Los físicos sólo admiten la reversibilidad absoluta al cero absoluto de temperatura. Por consiguiente, para G infinito se debería tener  $T = 0$ . Como resultado del análisis matemático aparecía una nueva relación (\*) demostrada rigurosamente para transformaciones reversibles:

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

en la cual  $Z = \frac{Cc}{C-c}$  siendo C y c los calores específicos y S la entropía.

Para explicar los resultados expuestos anteriormente yo hacía hipótesis sobre la función G considerando las teorías contemporáneas. La hipótesis que encontré satisfactoria fué la siguiente: (\*\*)

$$5) \quad \frac{1-G}{1+G} = \frac{x}{e^x - 1} - 1$$

siendo

$$x = \frac{Nh\nu}{R'T}$$

$N = 62 \times 10^{22}$  el número de Avogadro

$h = 6.56 \times 10^{-27}$  la constante de Planck

(\*) Esta relación es idéntica a la dada en la introducción de esta Memoria, ecuación III.

(\*\*) Multiplicando ambos miembros de ecuación (4) por  $\frac{N}{R'T}$  y eliminando  $\frac{x}{e^x - 1}$  con fórmula (5) se obtiene la fórmula (6).



$R' = 83 \times 10^6$  constante de los gases perfectos

$\nu$  = frecuencia

$$\frac{Nh}{R'} = 4,89 \times 10^{-11} \text{ C. G. S.}$$

En los gases se admite que la frecuencia es muy pequeña y con  $\nu = 0$  resulta  $G = 1$  que explica la teoría que habíamos hecho en los gases con ese valor de la función  $G$ . La misma teoría con  $G = 1$  había sido también confirmada en los sólidos.

Habíamos demostrado que a  $G = \infty$  correspondía la reversibilidad absoluta y que los físicos sólo encuentran aceptable para  $T=0$  y es esto precisamente lo que da la fórmula (5). Pero resulta otra consecuencia interesante. Si la frecuencia tiende hacia el infinito para una temperatura finita, resulta también  $G$  infinito, es decir la reversibilidad absoluta. Se sabe que Einstein y Bohr han enunciado una relación recíproca y reversible entre la energía electrónica y la energía radiante. Consultar A. Millikan, L'electron, pág. 295, traducción francesa. En página 301 de esta obra dice Millikan: «A pesar del éxito completo y evidente de la ecuación de Einsten, la teoría física de la cual debería ser la expresión simbólica, se muestra realmente inconciliable con el conjunto de los hechos mejor establecidos».

La ley experimental del efecto fotoeléctrico ha sido verificada para las altas frecuencias desde el ultravioleta hasta los rayos X y gama. El ultravioleta de fuerte acción química y fotográfica corresponde a frecuencias cien veces mayores que la frecuencia media del cromo y se tendría  $x = 130$ ; la fórmula (5) nos da entonces  $G = 441 \times 10^{52}$ . Imagináos por un momento lo que esta cifra significa!! Los rayos X y gama tienen frecuencias muy superiores a las del ultravioleta ya calculado. Y se obtendrían valores mucho más elevados.

La teoría de los calores específicos en los sólidos de Einstein da como se sabe para la frecuencia media en los metales valores comprendidos entre  $1,44 \times 10^{12}$  (plomo) y  $7,2 \times 10^{12}$  (cromo). Al cero centígrado, es decir, con  $T = 273$  la fórmula (5) nos da  $x = 0,257$  plomo y  $x = 1,3$  cromo y, por consiguiente  $G$  tomaría valores comprendidos entre  $G = 1,33$  (plomo) y  $G = 3$  (cromo). La frecuencia media en los metales ha sido calculada con la conocida fórmula de Lindemann.

Yo había encontrado después de los resultados obtenidos que la fórmula (5) era muy satisfactoria. Pero sin hipótesis llegábamos poco después a un resultado aun más importante, y que por otra parte confirmaba admirablemente la fórmula (5). En efecto, demostrábamos que la energía que corresponde a un grado de libertad según ecuaciones de estado de Clausius y Van der Waal, la primera aplicada a los gases diatómicos con 5 grados de libertad y la segunda a los gases monoatómicos con 3 grados de libertad, era

$$6) \quad \omega = \frac{R' T}{(G + 1) N}$$

En ambos casos aparece además, un término secundario que es muy pequeño. Los cálculos que me llevaron a este resultado los obtuve expresando la energía



interna, que se deduce de esas ecuaciones de estado, en función de la presión y volumen específico y utilizando la ecuación siguiente:

$$\frac{\delta^2 U}{\delta p^2} - \frac{\delta^2 U}{\delta v^2} \left( \frac{\delta v}{\delta p} \right)_s^2 = - \frac{A (1-G)}{1+G} \left( \frac{\delta v}{\delta p} \right)_s$$

demostrada en ANALES del Instituto de Ingenieros, fórmula (51); se ha corregido un error de signo de la publicación de los ANALES, septiembre de 1940. La identificación de (6) con la relación de Planck (4) nos da la fórmula (5) que al principio habíamos considerado como una hipótesis satisfactoria para explicar los resultados obtenidos.

Haciendo  $G = 1$  en fórmula (6) se llega a la relación demostrada por la Mecánica Estadística Clásica, fórmula (1), y con la cual explicaba en primera aproximación los calores específicos en gases y sólidos y la ley de radiación de Rayleigh que quedaba válida solamente en el infrarojo. Debemos recordar que con  $G = 1$  fué desarrollada una teoría termodinámica en gases y sólidos que fué presentada a la Sociedad Científica de Chile en 1941.

La teoría en los gases publicada en página 77 del volumen correspondiente a 1933-35 de la Sociedad Científica de Chile da también  $G = 1$  y con ella se puede obtener ecuaciones que difieren muy poco de las de Van der Waal y Clausius pero el análisis indicaba que eran válidas para moléculas monoatómicas y diatómicas, respectivamente. Pero las divergencias de esas ecuaciones con las de Van der Waal y Clausius aumentaban para valores elevados de la densidad como sucede en las proximidades del punto crítico, habíamos llegado a la conclusión que para dar una explicación completa de ellas sería necesario admitir  $G$  variable. Los cálculos efectuados con la ecuación de estado de Clausius nos han dado para el punto crítico  $G = 3,44$ .

Se sabe que la energía correspondiente a un grado de libertad es de la forma

$$7) \quad \omega = \nu F \left( \frac{\nu}{T} \right)$$

siendo  $F \left( \frac{\nu}{T} \right)$  una función universal de la razón entre la frecuencia y la temperatura absoluta; por consiguiente de (6) y (7) se deduce que la función termodinámica  $G$  deberá también ser una función universal de la razón entre la frecuencia y la temperatura absoluta.