

SISTEMAS TERMODINAMICOS SIMPLES

2.1. EQUILIBRIO TERMODINAMICO

Supongamos que se han realizado experiencias sobre un sistema termodinámico y que se han determinado las coordenadas necesarias y suficientes para una descripción macroscópica del mismo. Cuando estas coordenadas se modifican por alguna circunstancia, ya sea espontáneamente o en virtud de acciones exteriores, se dice que el sistema experimenta un *cambio de estado**. Decimos que un sistema está aislado cuando no recibe influencia alguna de su entorno. En las aplicaciones prácticas de la termodinámica los sistemas aislados son de escasa importancia. De ordinario debemos ocuparnos de sistemas que reciben algún tipo de influencia de su entorno. En general, el entorno puede ejercer fuerzas sobre el sistema o permitir el contacto entre el sistema y un cuerpo a una temperatura determinada. Cuando se modifica el estado de un sistema, generalmente tienen lugar interacciones entre el sistema y su entorno.

Cuando no existe desequilibrio de fuerzas en el interior de un sistema e igualmente no lo hay entre el sistema y su entorno, se dice que el sistema está en estado de *equilibrio mecánico*. Cuando no se satisfacen estas condiciones, ya sea el sistema solo o el sistema y su entorno experimentarán un cambio de estado, que sólo cesará cuando se haya restablecido el equilibrio mecánico.

* No ha de confundirse esta terminología con la de la física elemental, en donde la expresión «cambio de estado» se utiliza a menudo para designar una transición de sólido a líquido o de líquido a gas, etc. Tal cambio en el lenguaje de la termodinámica se denomina *cambio de fase*.

Si un sistema en equilibrio mecánico no tiende a experimentar un cambio espontáneo de estructura interna, tal como una reacción química, o una transferencia de materia de una parte del sistema a otra, tal como la difusión o la disolución, aunque sea lenta, se dice que se halla en estado de *equilibrio químico*. Un sistema que no está en equilibrio químico experimenta un cambio de estado que, en algunos casos, es extremadamente lento. El cambio cesa cuando se llega al equilibrio químico.

Existe *equilibrio térmico* cuando no hay cambio espontáneo en las coordenadas de un sistema en equilibrio mecánico y químico si se le separa de su entorno mediante una pared diatérmica. En el equilibrio térmico todas las partes de un sistema se encuentran a la misma temperatura, y esta temperatura es igual a la del entorno. Si no se cumplen estas condiciones, tendrá lugar un cambio de estado hasta alcanzar el equilibrio térmico.

Cuando se cumplen las condiciones para los tres tipos de equilibrio, se dice que el sistema se halla en estado de *equilibrio termodinámico*; en estas circunstancias, es evidente que no existirá tendencia alguna al cambio de estado ni del sistema ni del entorno. *Los estados de equilibrio termodinámico pueden describirse en términos de coordenadas macroscópicas sin intervención del tiempo; es decir, en función de coordenadas termodinámicas*. La termodinámica clásica no intenta ocuparse de aquellos problemas en los que intervenga la velocidad del proceso. La investigación de tales problemas concierne a otras ramas de la ciencia, como la teoría cinética de los gases, la hidrodinámica y la cinética química.

Si no se cumplen las condiciones para alguno de los tres tipos de equilibrio que constituyen el equilibrio termodinámico, se dice que el sistema está en un *estado de desequilibrio*. Así, cuando existe una fuerza desequilibrada en el interior de un sistema o entre el sistema y su entorno, pueden producirse los siguientes problemas: aceleración, turbulencia, remolinos, ondas, etc. Mientras tienen lugar tales fenómenos, el sistema pasa por estados de desequilibrio. Si se intenta dar una descripción macroscópica de uno cualquiera de estos estados de desequilibrio, se encuentra que la presión varía de una parte del sistema a otra. No existe una presión única para el sistema de conjunto. Análogamente, en el caso de un sistema a temperatura distinta de la de su entorno, se establece una distribución no uniforme de temperaturas y no existe una temperatura única para todo el sistema. Podemos deducir, por tanto, que *si no se cumplen las condiciones de equilibrio mecánico y térmico, los estados por los cuales pasa el sistema no pueden describirse en función de coordenadas termodinámicas referidas al sistema en conjunto*.

No debe deducirse, sin embargo, que estemos totalmente incapacitados para estudiar tales estados de desequilibrio. Si dividimos el sistema en gran número de pequeños elementos de masa, pueden encontrarse coordenadas termodinámicas que describan macroscópicamente, de forma aproximada, cada uno de ellos. Existen métodos especiales para tratar los sistemas que se encuentran en equilibrio mecánico y térmico, pero no en equilibrio químico. Todos estos métodos especiales serán considerados más adelante. Por ahora trataremos exclusivamente de los sistemas en equilibrio termodinámico.

Imaginemos, para simplificar, una masa constante de gas en un recipiente equipado de forma que puedan medirse con facilidad su presión, temperatura y volumen. Si fijamos el volumen en cierto valor arbitrario y hacemos que la temperatura tome un valor libremente elegido, nos será completamente imposible modificar la presión. Una vez hemos fijado V y θ , el valor de P en el equilibrio queda determinado por la naturaleza. Análogamente, si fijamos arbitrariamente P y θ , queda fijado el valor de V en el equilibrio. Esto es, de las tres coordenadas termodinámicas P , V y θ , sólo hay dos independientes. Esto implica que existe una ecuación de equilibrio que relaciona las coordenadas termodinámicas y que priva de su independencia a una de ellas. Tal ecuación se denomina *ecuación de estado*. Todo sistema termodinámico tiene su propia ecuación de estado, aunque en algunos casos su forma puede ser tan complicada que no sea posible expresarla mediante funciones matemáticas sencillas.

Una ecuación de estado representa las peculiaridades individuales de un sistema en contraste con las de otro y ha de determinarse, por consiguiente, mediante experimentación o por aplicación de una teoría molecular. Una teoría general como la termodinámica, basada en leyes generales de la naturaleza, no es capaz de expresar el comportamiento de una sustancia en tanto que distinto al de otra. Una ecuación de estado no es, por tanto, una consecuencia teórica de la termodinámica, sino que generalmente constituye una adición experimental a ella. Expresa los resultados de experiencias en las que se miden las coordenadas termodinámicas, con la mayor precisión posible, dentro de un intervalo de valores limitado. Por esta razón una ecuación de estado tiene sólo la precisión que tienen los experimentos que condujeron a su formulación y se cumple únicamente dentro del intervalo de valores medidos. Fuera de este intervalo puede tener validez una ecuación de estado distinta.

No existe ecuación de estado para los estados por los cuales pasa un sistema que no está en equilibrio mecánico y térmico, puesto que no es posible describir tales estados en función de coordenadas termodinámicas referidas al sistema en conjunto. Por ejemplo, si un gas contenido en un cilindro se expandiera y comunicara a un pistón un movimiento acelerado, el gas tendría, en cualquier instante, un volumen y una temperatura definidos, pero la presión correspondiente no podría calcularse a partir de una ecuación de estado. La presión no sería una coordenada termodinámica porque no sólo dependería de la velocidad y de la aceleración del pistón, sino que también variaría quizá de un punto a otro.

Entendemos por *sistema hidrostático* cualquier sistema de masa constante que ejerce sobre su entorno una presión hidrostática uniforme, en ausencia de efectos de superficie, gravitatorios, eléctricos y magnéticos. Los sistemas hidrostáticos se dividen en las siguientes categorías:

1. *Sustancia pura* es un componente químico en estado sólido, líquido, gaseoso o mezcla de dos o tres cualesquiera de ellos.
2. *Mezcla homogénea de distintos componentes*, tal como una mezcla de gases

inertes, una mezcla de gases químicamente activos, una mezcla de líquidos o una disolución.

3. *Mezcla heterogénea*, tal como una mezcla de gases distintos en contacto con una mezcla de diferentes líquidos.

La experiencia demuestra que los estados de equilibrio* de un sistema hidrostático pueden definirse mediante tres coordenadas, a saber: la presión P ejercida por el sistema sobre su entorno, el volumen V y la temperatura absoluta θ . La presión se mide en newtons por metro cuadrado (pascal) y el volumen en metros cúbicos; la escala de temperaturas más conveniente es la del gas ideal. En varias aplicaciones de la termodinámica se utilizan otras unidades de presión, tales como kilogramos por centímetro cuadrado, atmósferas y milímetros de mercurio, que se utilizarán ocasionalmente en este libro. No obstante, en ausencia de indicación especial acerca de las unidades, se entenderá que se emplean las unidades del Sistema Internacional (SI).

2.2. DIAGRAMA PV DE UNA SUSTANCIA PURA

Si 1 kg de agua a unos 94°C se introduce en un recipiente de unos 2 metros cúbicos de volumen en el cual se ha hecho el vacío, el agua se evaporará totalmente y el sistema estará en un estado conocido por estado de *vapor no saturado*, siendo la presión del vapor menor que 101.325 Pa^{**} . Este estado está representado por el punto A en el diagrama PV de la Figura 2.1. Si entonces se comprime el vapor lenta e isotérmicamente, la presión aumentará hasta la del punto B , que representará el estado de *vapor saturado*. Continuando la compresión, se producirá condensación, permaneciendo constante la presión (proceso *isobárico*) mientras se mantenga constante la temperatura. El segmento recto BC representa la condensación isobárica e isotérmica del vapor de agua, denominándose esta presión constante *presión de vapor*. En cualquier punto entre B y C , el agua y el vapor están en equilibrio; en el punto C sólo hay agua en estado líquido, o sea, *líquido saturado*. Puesto que para comprimir el agua en estado líquido es necesario un gran aumento de la presión, la línea CD es casi vertical. En cualquier punto de la línea CD se dice que el agua está en *fase líquida*; en cualquier punto de AB , en *fase vapor*, y en cualquier punto de BC existe equilibrio entre las fases líquida y vapor. $ABCD$ es una isoterma típica de una sustancia pura en el diagrama PV .

A otras temperaturas las isotermas son similares, como muestra la Figura 2.1. Puede verse que las líneas que representan el equilibrio entre las fases líquida y vapor, o *líneas de vaporización*, se hacen más cortas al aumentar la temperatura hasta que se alcanza una cierta temperatura —la *temperatura*

* En lo que sigue de este libro la palabra «equilibrio», no adjetivada, se entenderá referida al equilibrio termodinámico.

** $1 \text{ atm} = 101.325 \text{ Nm}^{-2}$, $1 \text{ Nm}^{-2} = 1 \text{ pascal}$.

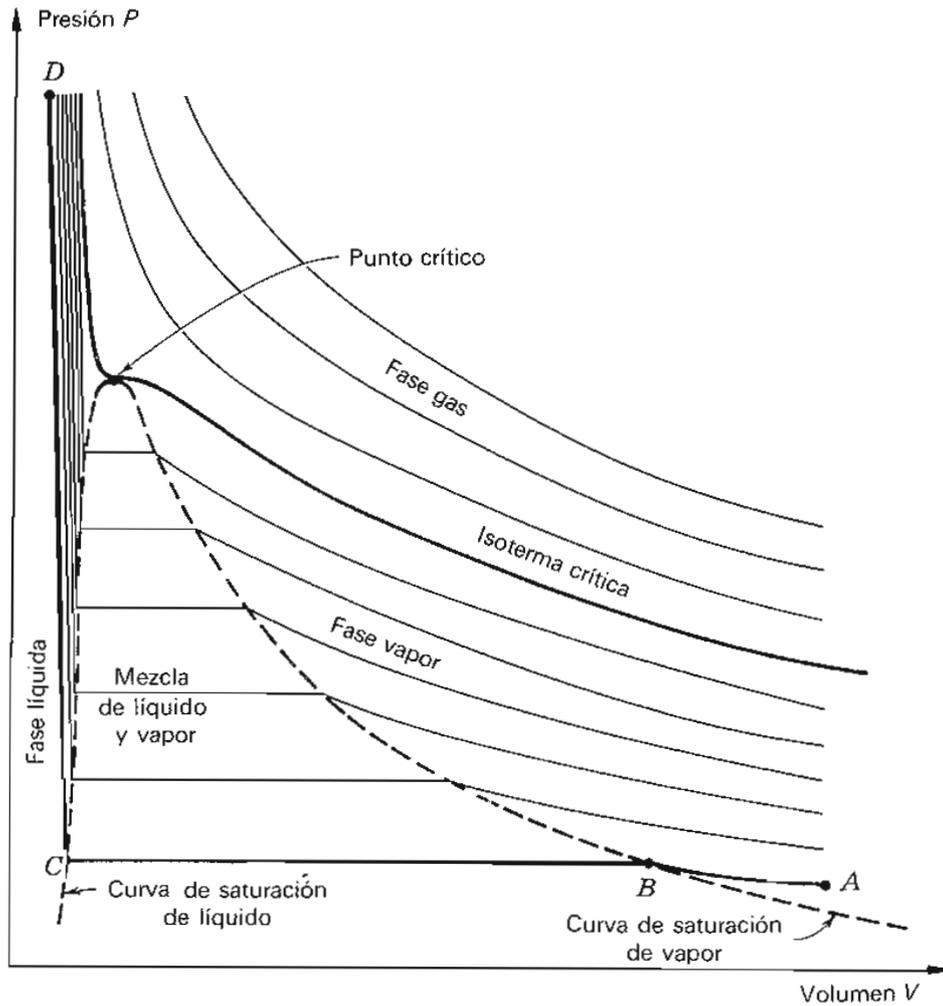


Figura 2.1. Isotermas de una sustancia pura.

crítica— por encima de la cual no hay distinción entre líquido y vapor. Por encima de la temperatura crítica sólo existe *fase gas*. La isoterma correspondiente a la temperatura crítica se denomina *isoterma crítica*, y el punto que representa el límite de las líneas de vaporización se conoce como *punto crítico*. Obsérvese que el punto crítico es un punto de inflexión de la isoterma crítica. La presión y el volumen correspondientes al punto crítico son, respectivamente, la *presión crítica* y el *volumen crítico*. Todos los puntos en los cuales el líquido está saturado se encuentran sobre la *curva de saturación del líquido*, y todos los puntos que representan vapor saturado están sobre la *curva de saturación del vapor*. Ambas curvas de saturación, dibujadas a trazos, se encuentran en el punto crítico. Por encima del punto crítico las isotermas son curvas continuas que, para grandes volúmenes y bajas presiones, se aproximan a las isotermas de un gas ideal.

En el diagrama PV de la Figura 2.1 no se ha representado la región de las bajas temperaturas correspondiente a la fase sólida. La región de estado sólido y la región de equilibrio entre sólido y vapor están indicadas por

isotermas del mismo tipo que las representadas en la Figura 2.1. La parte horizontal de una de estas isotermas representa la transición de sólido saturado a vapor saturado, o sea, la *sublimación*. Obviamente, hay una línea que delimita las regiones líquido-vapor y sólido-vapor. Esta *línea* esta asociada con el *punto triple*. En el caso de 1 kg de agua, al punto triple le corresponde una presión de 611.2 Pa y una temperatura de 0.01 °C, y la línea se extiende desde un volumen de 10^{-3} m^3 (líquido saturado) hasta un volumen de 206 m^3 (vapor saturado).

2.3. DIAGRAMA $P\theta$ DE UNA SUSTANCIA PURA

Si se mide la presión de vapor de un sólido a varias temperaturas hasta alcanzar el punto triple y luego la del líquido hasta el punto crítico, se obtienen los resultados que representados en un diagrama $P\theta$ se indican en la Figura 2.2. Si la sustancia en el punto triple se comprime hasta que no quede vapor y se aumenta la presión de la mezcla resultante de líquido y sólido, habrá que modificar la temperatura para que subsista el equilibrio entre sólido y líquido. La medida de tales presiones y temperaturas da origen a una tercera curva sobre el diagrama $P\theta$, que, partiendo del punto triple, continúa indefinidamente. Los puntos que representan la coexistencia de: (1) sólido y vapor están sobre la *curva de sublimación*; (2) líquido y vapor, sobre la *curva de vaporización*, y (3) líquido y sólido, sobre la *curva de fusión*. En el caso

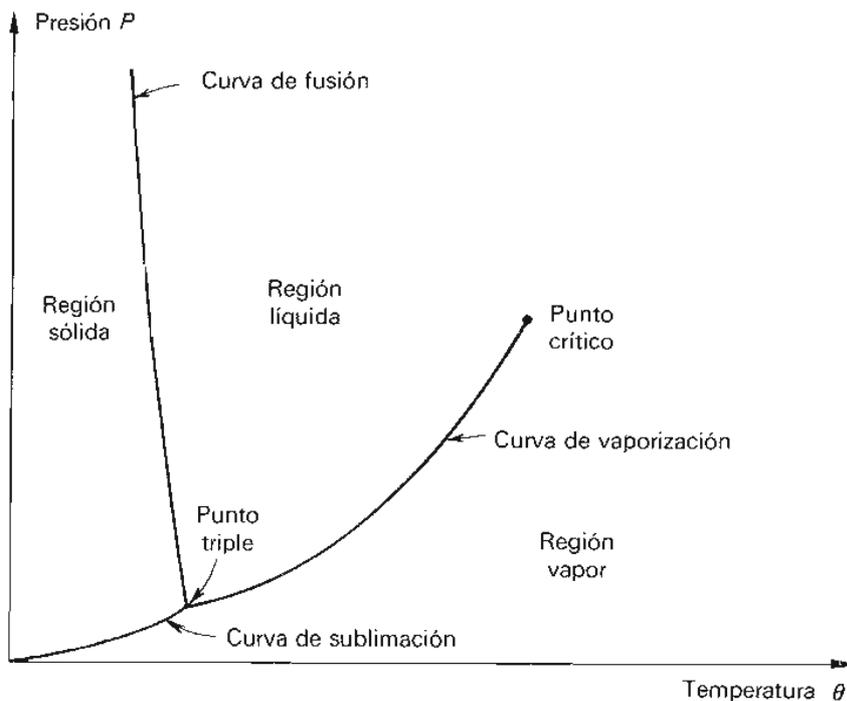


Figura 2.2. Diagrama $P\theta$ para una sustancia tal como el agua.

Tabla 2.1. Datos del punto triple

Sustancia	T, K	P, mm Hg	P, Pa
Helio-4 (punto λ)	2.177	37.77	5035
Hidrógeno (normal)	13.97	52.8	7040
Deuterio (normal)	18.63	128	17 100
Neón	24.56	324	43 200
Oxígeno	54.36	1.14	152
Nitrógeno	63.15	94	12 500
Amoniaco	195.40	45.57	6075
Dióxido de azufre	197.68	1.256	167.5
Dióxido de carbono	216.55	3880	517 000
Agua	273.16	4.58	611

particular del agua, la curva de sublimación se denomina *línea de escarcha*; la de vaporización, *línea de vapor*, y la de fusión, *línea de hielo*.

Las pendientes de las curvas de sublimación y de vaporización son positivas para todas las sustancias. Sin embargo, la pendiente de la curva de fusión puede ser positiva o negativa. La pendiente de la curva de fusión de la mayor parte de sustancias es positiva, pero el agua es una de las excepciones importantes. Cuando deduzcamos en el Capítulo 10 la ecuación de Clapeyron, veremos que toda sustancia, tal como el agua, que se contrae al fundirse tiene una curva de fusión de pendiente negativa, mientras que sucede lo contrario con las sustancias que se dilatan al fundirse.

El punto triple es el punto de intersección de las curvas de sublimación y de vaporización. Debe entenderse que solamente en el diagrama $P\theta$ el punto triple está representado por un punto. En el diagrama PV es una línea. En la Tabla 2.1 se dan datos del punto triple de algunas sustancias de interés.

Al investigar sobre la línea de hielo del agua a presiones muy elevadas, Bridgman y Tammann descubrieron cinco nuevas variedades del hielo, denominadas hielos II, III, V, VI y VIII —designando por hielo I el hielo ordinario—. Se encontraron otras dos variedades inestables, los hielos IV y VIII. Las condiciones de equilibrio entre estas formas de hielo y el líquido originan otros seis puntos triples que, junto al correspondiente a baja presión, se reúnen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Puntos triples del agua

Fases de equilibrio	T, K	P, mm Hg	P, Pa
Hielo I, líquido, vapor	273.16	4.584	611.2
Hielo I, líquido, hielo III	251.15	1.556×10^6	2.075×10^8
Hielo I, hielo II, hielo III	238.45	1.597×10^6	2.129×10^8
Hielo II, hielo III, hielo V	248.85	2.583×10^6	3.443×10^8
Hielo III, líquido, hielo V	256.15	2.598×10^6	3.463×10^8
Hielo V, líquido, hielo VI	273.31	4.694×10^6	6.258×10^8
Hielo VI, líquido, hielo VII	354.75	1.648×10^7	2.197×10^9

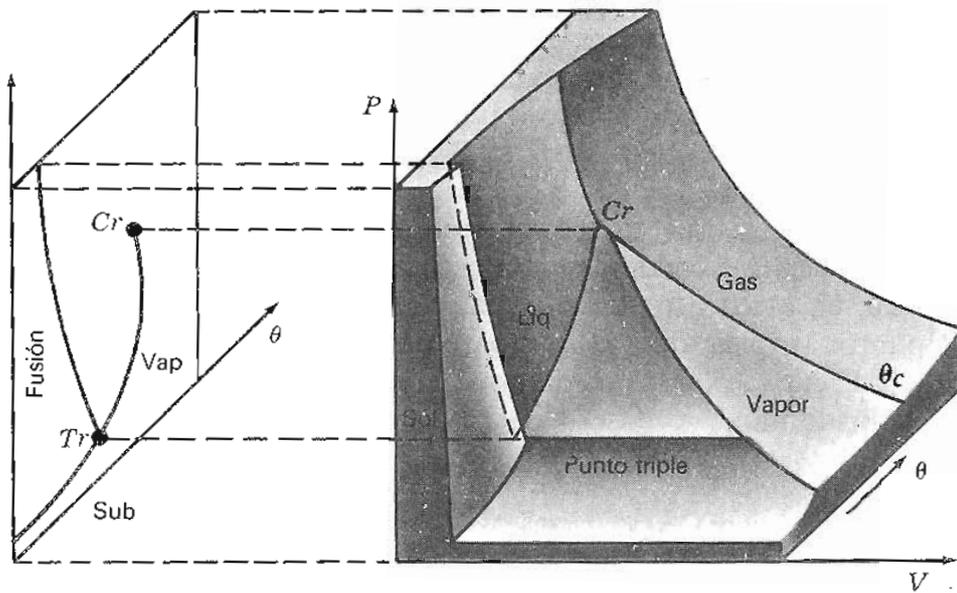


Figura 2.3. Superficie $PV\theta$ para una sustancia que se contrae al fundirse.

2.4. SUPERFICIE $PV\theta$

Toda la información contenida en los diagramas PV y $P\theta$ puede representarse en un diagrama único, llevando las tres coordenadas P , V y θ sobre ejes rectangulares. El resultado se denomina *superficie $PV\theta$* . Las Figuras 2.3 y 2.4 muestran dos de estas superficies: la primera, para una sustancia como el H_2O que se contrae al fundirse, y la segunda, para una sustancia como el CO_2 que se dilata al fundirse. Ambos diagramas no están dibujados a escala, habiendo acortado considerablemente el eje del volumen. Si el lector imagina una superficie $PV\theta$ proyectada sobre el plano PV obtendrá el diagrama PV

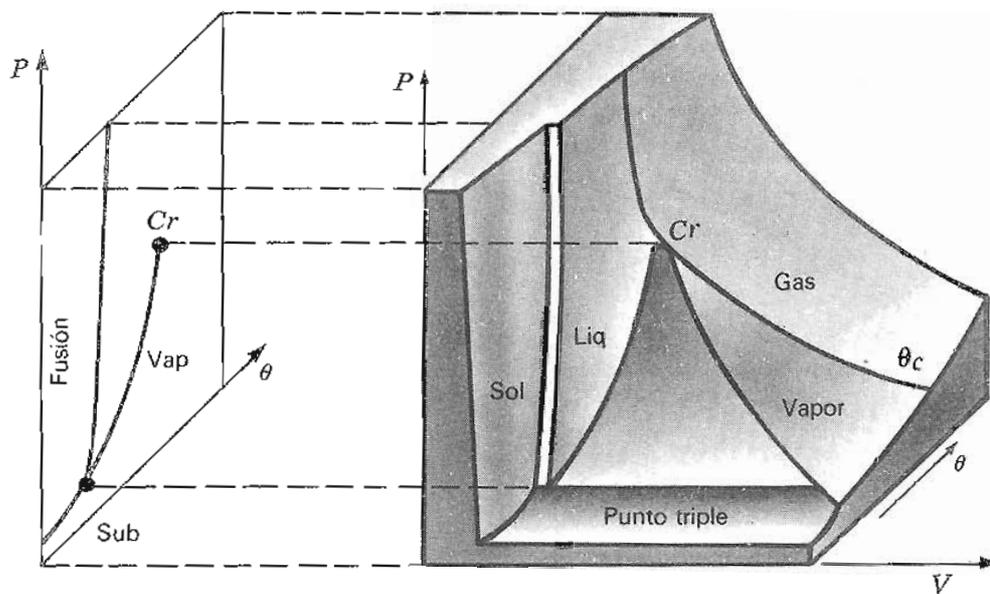


Figura 2.4. Superficie $PV\theta$ para una sustancia que se dilata al fundirse.

usual. Proyectando la superficie sobre el plano $P\theta$, toda la región sólido-vapor se proyecta en la curva de sublimación; toda la región líquido-vapor en la curva de vaporización; la región sólido-líquido se proyecta en la curva de fusión y finalmente la *línea del punto triple* se proyecta en el punto triple. El punto crítico se ha designado por Cr , el punto triple por Tr y la isoterma crítica por θ_c . Una sustancia que carece de superficie libre y cuyo volumen está determinado por el del recipiente se denomina *gas* si su temperatura es superior a la crítica; en otro caso se denomina *vapor*.

Todos los puntos triples del agua aparecen representados sobre la superficie $PV\theta$ de la Figura 2.5, construida por Verwiebe tomando como base las mediciones de Bridgman.

2.5. ECUACIONES DE ESTADO

Es imposible expresar el comportamiento completo de una sustancia en todo el dominio de valores de P , V , y θ mediante una sola ecuación. Se han

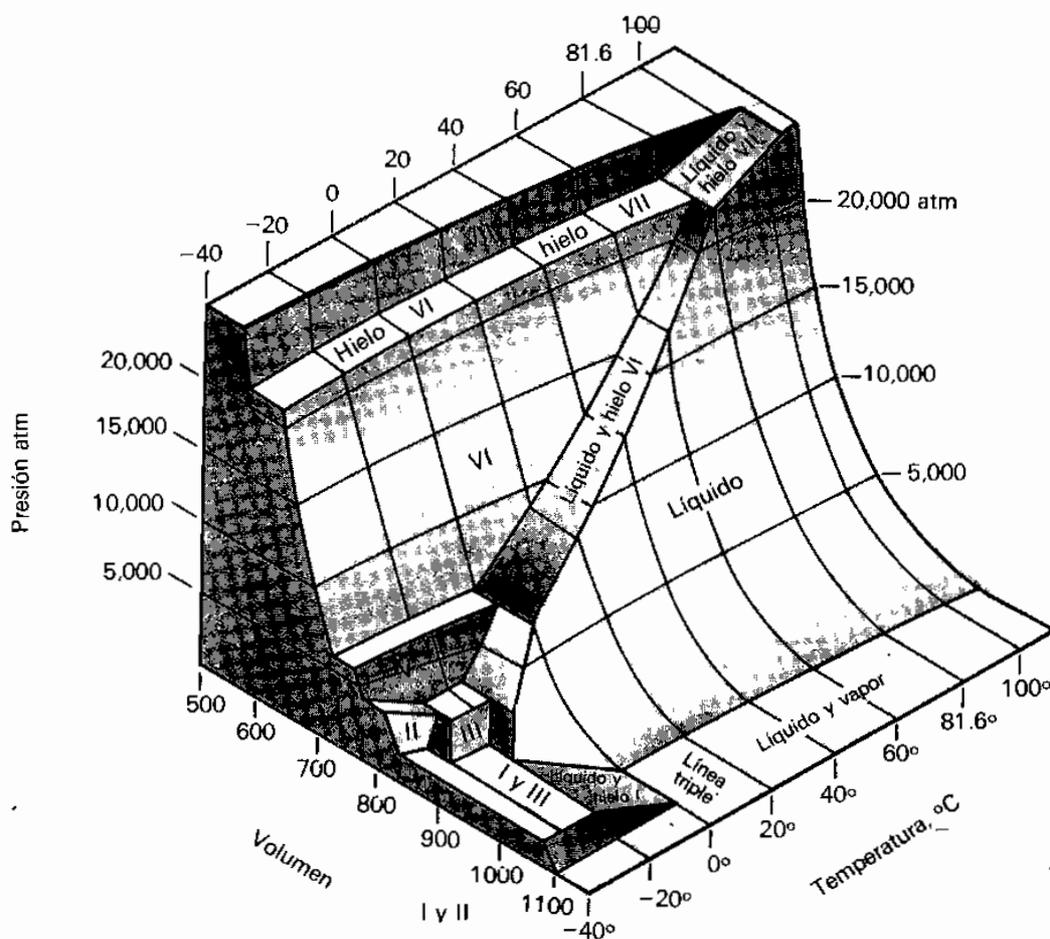


Figura 2.5. Superficie $PV\theta$ para el agua, en la que se indican todos los puntos triples. (Construida por Verwiebe tomando como base las mediciones hechas por Bridgman.)

propuesto más de sesenta ecuaciones de estado para representar solamente las regiones líquido, vapor y líquido-vapor, abarcando desde la ecuación del gas ideal

$$Pv = R\theta, \quad (2-1)$$

que se cumple solamente a bajas presiones en las regiones del vapor y del gas, hasta la ecuación de Beattie-Bridgman:

$$P = \frac{R\theta(1 - \epsilon)}{v^2} (v + B) - \frac{A}{v^2}, \quad (2-2)$$

donde

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{v}\right), \quad B = B_0 \left(1 - \frac{b}{v}\right), \quad \epsilon = \frac{c}{v\theta^3},$$

la cual, a causa de sus cinco constantes ajustables, representa con alguna precisión todo el dominio situado por encima del punto triple.

Algunas de estas ecuaciones son abiertamente empíricas, ideadas para representar con la mayor precisión posible los valores medidos de P , V y θ , mientras que otras son teóricas, obtenidas basándose en la teoría cinética de los gases. Una de las ecuaciones de estado teóricas más famosas, basada en hipótesis sobre el comportamiento molecular, es la ecuación de estado de van der Waals:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\theta. \quad (2-3)$$

Esta ecuación se cumple razonablemente bien en la región del líquido, en la del vapor y en las proximidades y por encima del punto crítico. En todas estas ecuaciones R es una constante denominada *constante universal de los gases*, v es el volumen molar (V/n) y n es el número de moles de gas.

2.6. CAMBIOS DIFERENCIALES DE ESTADO

Si un sistema experimenta un pequeño cambio de estado por el cual pasa de un estado inicial de equilibrio a otro estado de equilibrio muy próximo al primero, las tres coordenadas experimentan, en general, ligeros cambios. Si, por ejemplo, el cambio de V es muy pequeño comparado con V y muy grande en comparación con el espacio ocupado por unas pocas moléculas, dicho cambio de V puede escribirse como un diferencial dV . Si V fuera una magnitud geométrica referida a un volumen *espacial*, entonces dV podría representar una parte arbitrariamente pequeña de aquel espacio. Sin embargo, dado que V es una coordenada macroscópica que denota el volumen de *materia*, para

que dV tenga significado debe ser lo bastante grande para incluir un suficiente número de moléculas que justifique el uso del punto de vista macroscópico.

Análogamente, si la variación de P es muy pequeña en comparación con P y muy grande frente a las fluctuaciones moleculares, también puede representarse por dP . En termodinámica, todo infinitésimo debe satisfacer la condición de representar un cambio en la magnitud que sea pequeño respecto a la magnitud misma y mayor en comparación con el efecto producido por el comportamiento de algunas moléculas. La razón de esto estriba en que las coordenadas termodinámicas, tales como volumen, presión y temperatura, carecen de significado cuando se aplican a pocas moléculas. Esto es otro modo de decir que las coordenadas termodinámicas son coordenadas macroscópicas.

Podemos imaginar la ecuación de estado de forma que una coordenada aparezca en función de las otras dos. Así,

$$V = \text{función de } (\theta, P).$$

Un cambio infinitesimal de un estado equilibrio a otro estado de equilibrio implica cambios dV , $d\theta$ y dP , todos los cuales supondremos que satisfacen la condición establecida en el párrafo anterior. Un teorema fundamental del cálculo de derivadas parciales nos permite escribir

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_P d\theta + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta dP,$$

donde cada derivada parcial es, a su vez, función de θ y P . Ambas derivadas parciales tienen un importante significado físico. El lector recordará de la física elemental una magnitud denominada *coeficiente medio de dilatación cúbica*, que se define así:

$$\text{Coeficiente medio de dilatación cúbica} = \frac{\text{variación de volumen por unidad de volumen}}{\text{variación de temperatura}}$$

y está referido a condiciones en las cuales la presión se mantiene constante. Si la variación de temperatura se hace infinitesimal, también lo es la variación de volumen, y tenemos lo que se conoce como coeficiente de dilatación cúbica instantánea, o simplemente *coeficiente de dilatación cúbica*, que se designa por β . Así,

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_P \quad (2-4)$$

En rigor, β es función de θ y P , pero experimentos que describiremos más adelante demuestran que hay muchas sustancias para las cuales β es

totalmente independiente de los cambios de P y sólo varía ligeramente con θ . En consecuencia, en un pequeño intervalo de temperatura β puede, en general, ser considerado como constante. β se expresa en grados recíprocos.

El efecto de un cambio de presión sobre el volumen de un sistema hidrostático cuando se mantiene constante la temperatura se expresa mediante una magnitud llamada *compresibilidad isotérmica*, que se representa por el símbolo κ (kappa griega). Así,

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta \quad (2-5)$$

La dimensión de la compresibilidad es una presión recíproca, que puede medirse en las unidades Pa^{-1} o bar^{-1} (1 bar = 10^5 Pa). El valor de κ para sólidos y líquidos varía poco con la temperatura y la presión, de manera que κ puede, a menudo, considerarse constante.

Resolviendo la ecuación de estado para P , se tiene

$$P = \text{función de } (\theta, V),$$

$$y \quad dP = \left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_\theta dV.$$

Finalmente, si hacemos θ función de P y V ,

$$d\theta = \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial \theta}{\partial V} \right)_P dV.$$

En todas las ecuaciones anteriores se ha supuesto que el sistema experimentaba un proceso infinitesimal desde un estado inicial de equilibrio a otro. Esto permitía utilizar una ecuación de equilibrio (ecuación de estado) y resolverla para cualquier coordenada en función de las otras dos. Las diferenciales dP , dV y $d\theta$ son, por consiguiente, diferenciales de funciones reales y se denominan *diferenciales exactas*. Si dz es diferencial exacta de una función de x e y , entonces puede escribirse

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy.$$

Un infinitésimo que no es diferencial de una función real se denomina *diferencial inexacta* y no puede expresarse mediante una ecuación como la anterior. Más adelante se aclararán otras distinciones entre diferenciales exactas e inexactas.

2.7. TEOREMAS MATEMATICOS

Hay dos teoremas muy sencillos del cálculo de derivadas parciales que se utilizan frecuentemente en estas cuestiones. Las demostraciones son como sigue. Supongamos que existe una relación entre las tres coordenadas x , y y z ; así,

$$f(x, y, z) = 0.$$

Entonces podemos imaginar x como función de y y z y escribir

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz.$$

Asimismo, y puede suponerse función de x y z , y entonces

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz.$$

Por sustitución de la segunda ecuación en la primera, tenemos

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \right] + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz,$$

$$\text{o} \quad dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \right] dz.$$

Ahora bien, de las tres coordenadas sólo hay dos independientes. Eligiendo como coordenadas independientes x y z , la ecuación anterior ha de verificarse para todos los conjuntos de valores de dx y dz . Así, si $dz=0$ y $dx \neq 0$, se deduce que

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1,$$

o sea,

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}} \quad (2-6)$$

Si $dx=0$ y $dz \neq 0$, entonces

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0,$$

y

$$\boxed{\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x &= - \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= - 1. \end{aligned}} \quad (2-7)$$

En el caso de un sistema hidrostático, el segundo teorema proporciona este resultado

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_V.$$

El coeficiente de dilatación cúbica β y la compresibilidad isotérmica κ se definieron como

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P,$$

y

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta.$$

Por consiguiente,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa}.$$

Una variación infinitesimal de presión puede expresarse ahora en función de estas magnitudes físicas. Así:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta dV,$$

o

$$dP = \frac{\beta}{\kappa} d\theta - \frac{1}{\kappa V} dV. \quad (2-8)$$

A volumen constante,

$$dP = \frac{\beta}{\kappa} d\theta.$$

Si provocamos un cambio finito de temperatura desde θ_i a θ_f a volumen constante, la presión cambiará desde P_i a P_f , designando los subíndices i y f

los estados inicial y final, respectivamente. Por integración entre estos dos estados obtenemos

$$P_f - P_i = \int_{\theta_i}^{\theta_f} \frac{\beta}{\kappa} d\theta.$$

El miembro de la derecha puede integrarse si conocemos la variación de β y κ con la θ a volumen constante. Si el intervalo de temperatura $\theta_f - \theta_i$ es pequeño, se introduce muy poco error al suponer que ambos son constantes. Con estas hipótesis se obtiene

$$P_f - P_i = \frac{\beta}{\kappa} (\theta_f - \theta_i),$$

de la cual podemos calcular la presión final. Consideremos, por ejemplo, el siguiente problema: se mantiene a volumen constante una masa de mercurio a la presión atmosférica normal y a la temperatura de 0°C . Si aumentamos la temperatura hasta 10°C , ¿cuál será la presión final? De las tablas de constantes físicas se obtienen β y κ para el mercurio, observando que en el intervalo de temperaturas de 0 a 10°C son prácticamente constantes y tienen por valores

$$\beta = 181 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1},$$

y
$$\kappa = 3.82 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1};$$

de donde
$$P_f - P_i = \frac{181 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \times 10 \text{ K}}{3.82 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}}$$

$$= 473 \times 10^5 \text{ Pa},$$

y
$$P_f = 473 \times 10^5 \text{ Pa} + 1 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$= 474 \times 10^5 \text{ Pa}.$$

2.8. ALAMBRE ESTIRADO

Los experimentos con alambres estirados se realizan generalmente en condiciones de presión constante e igual a la atmosférica y considerando despreciables los cambios de volumen. Para la mayor parte de aplicaciones prácticas no es necesario introducir como coordenadas termodinámicas el volumen y la presión. La descripción termodinámica es suficientemente completa en función de sólo tres coordenadas:

1. La tensión del alambre \mathcal{F} , medida en newtons (N).
2. La longitud del alambre L , medida en metros (m).
3. La temperatura θ , en la escala de gas ideal.