

TERMODINÁMICA Y ESTADÍSTICA: APLICADA A LOS GASES

W. KAUZMANN



PROPIEDADES TÉRMICAS DE LA MATERIA

Volumen 2

EDITORIAL REVERTÉ

Walter Kauzmann

Universidad de Princeton

Propiedades térmicas de la materia

Volumen II

**TERMODINÁMICA
Y ESTADÍSTICA: APLICADA
A LOS GASES**



EDITORIAL
REVERTÉ

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · México

Título de la obra original:

**THERMODYNAMICS AND STATISTICS:
WITH APPLICATIONS TO GASES**

Edición original en lengua inglesa publicada por:

W. A. Benjamin, Inc., Nueva York

Copyright © W. A. Benjamin, Inc., 1967

Edición en español:

© Editorial Reverté, S. A.

Edición en papel, 1971:

ISBN 978-84-291-4070-5 Obra completa

ISBN 978-84-291-4072-9 Volumen 2

Edición e-book (PDF), 2023:

ISBN 978-84-291-9789-1

Versión española por:

Prof. Dr. Fidel Mato Vázquez

Catedrático de Química Técnica

Universidad de Valladolid.

Propiedad de:

EDITORIAL REVERTÉ, S. A.

Loreto, 13-15. Local B

Tel: (34) 93 419 33 36

08029 Barcelona. España

reverte@reverte.com

reverte.com

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, queda rigurosamente prohibida, salvo excepción prevista en la ley. Asimismo queda prohibida la distribución de ejemplares mediante alquiler o préstamo público, la comunicación pública y la transformación de cualquier parte de esta publicación (incluido el diseño de la cubierta) sin la previa autorización de los titulares de la propiedad intelectual y de la Editorial. La infracción de los derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (Art. 270 y siguientes del Código Penal). El Centro Español de Derechos Reprográficos (CEDRO) vela por el respeto a los citados derechos.

PRÓLOGO DEL EDITOR

Todo profesor que ha de impartir un curso de iniciación a la química-física, se enfrenta con el difícil problema de seleccionar las materias que expondrá a sus alumnos. El desarrollo de la física molecular y la mecánica cuántica, en los últimos treinta años, es de tal importancia, que estas materias resultan esenciales para la formación básica de los estudiantes. Sin embargo, casi todos los temas que hace treinta años figuraban en los programas de esta disciplina, siguen siendo de gran interés, no sólo para los químico-físicos, sino para los que se dedican a otras ramas de la química, amén de biólogos, geólogos, metalúrgicos, ingenieros e investigadores de ciencias médicas. Puesto que el tiempo del que se dispone a lo largo de un curso es limitado, el profesor se ve en la necesidad de tratar muy brevemente algunos temas importantes, y aún de omitirlos totalmente, confiando en que los estudiantes podrán posteriormente aprenderlos por sí solos cuando les resulten necesarios en su carrera.

Esa misma dificultad se le presenta al autor de un libro de texto de química-física. Unas veces se trata de resolverla aumentando el tamaño del libro, si bien es más frecuente que los autores condensen o supriman los temas que consideran menos importantes.

Por otra parte, cada vez resulta más difícil que una sola persona pueda escribir con autoridad sobre las distintas partes de la química-física.

No se puede tratar de resolver la situación eligiendo arbitrariamente un número limitado de temas, con la esperanza de que sean universalmente reconocidos como los más adecuados para integrar un curso de química-física. Por el contrario, los textos de esta disciplina han de estar proyectados y escritos con la suficiente flexibilidad para permitir la elección de los temas que se han de abordar en un año determinado. Distintos profesores podrán aducir razones suficientes para resaltar aspectos diferentes de la química-física, e incluso un mis-

mo profesor puede modificar de un año para otro la intensidad con que trata ciertas materias.

Esta serie monográfica de textos constituye un intento de resolver el problema. La serie básica constará de unos nueve volúmenes, de 150 a 200 páginas, en cada uno de los cuales se tratarán, a nivel de introducción, temas importantes de química-física. Los textos estarán concebidos de forma que el alumno pueda aprender por sí mismo las materias que no se explican en el curso de química-física que él sigue. También se pretende que cada volumen incluya algunos temas avanzados, con el fin de estimular a los estudiantes y presentar someramente la posición actual de la química-física, no ya sólo como una rama de la química, sino como fundamento de otros campos de la ciencia.

El tamaño total de la serie básica será superior al de un libro de texto normal de carácter introductorio (la serie tendrá en total unas 1 500 páginas, mientras que los textos típicos que tratan los mismos temas oscilan entre 700 y 900 páginas); sin embargo, como todos los textos no se utilizarán en un mismo curso, es de esperar que no supongan una carga excesiva, tanto intelectual como económica, para el estudiante. En todo caso, el esfuerzo mental será inferior al que impone cualquier texto de introducción actualmente en uso. Debido al mayor número de páginas que contiene la serie, será posible explicar con más detalle algunos aspectos difíciles, y alcanzar así un nivel intelectual tan elevado, por lo menos, como el que se intenta con los textos convencionales.

La serie básica se complementará con volúmenes dedicados a temas especiales de química-física, de gran interés por su actualidad, escritos a un nivel adecuado para los alumnos que inician el estudio de esta disciplina.

WALTER KAUZMANN

Princeton, New Jersey

PREFACIO

En el Prólogo del Volumen I se han expuesto los fines pedagógicos de esta serie sobre propiedades térmicas de la materia. El objetivo fundamental es ofrecer al estudiante, a un nivel relativamente elemental, las teorías fenomenológica (sobre todo termodinámica) y microscópica (molecular) del calor, con una estrecha asociación entre ambas. En este volumen se tratan con cierto detalle, aunque en forma sencilla, los principios fundamentales de la termodinámica y muchas de sus consecuencias inmediatas, presentando constantemente al estudiante los aspectos casi gráficos de la visión estadístico-molecular, con el fin de aclarar el significado físico de los conceptos termodinámicos, que con frecuencia resultan de difícil comprensión. Creo que este objetivo está más conseguido en el presente volumen que en cualquier otro tratado de teoría del calor del mismo nivel educativo (es decir, un curso de introducción a la química-física). Este aspecto constituye, a mi modo de ver, la principal justificación de ofrecer un nuevo tratado de termodinámica y estadística, materias sobre las que en los últimos años ha aparecido, tal vez, un número excesivo de textos excelentes. Espero que la claridad con la que se abordan los dos principios básicos de termodinámica y estadística, así como sus aplicaciones, constituyan por sí mismos la mejor recomendación para estudiantes y profesores.

Otro objeto de estos volúmenes consiste en incluir temas avanzados, que no formarán necesariamente parte de un curso típico resumido, sino que serán especialmente interesantes para aquellos estudiantes que deseen profundizar por sí solos en el tema. Por ejemplo, tengo la seguridad de que pocos profesores de un primer curso de química-física exigirán a todos los estudiantes que conozcan a fondo el tratamiento de ondas sonoras y ondas de choque del Capítulo 2, o que sigan todo el desarrollo de la estadística clásica y cuántica de las Secciones 9-12 del Capítulo 4. Además, estoy casi seguro de que muchos estudiantes y profesores recibirán con satisfacción la posibilidad de seguir el estudio independiente

de algunos temas importantes, como los que hemos señalado. También se promueve el tratamiento de nuevas cuestiones, por medio de ejercicios, lo cual obliga al estudiante a utilizar en situaciones nuevas los conocimientos que ha adquirido.

El Volumen II requiere el conocimiento de solamente una parte de las materias que se tratan en el Volumen I. Se supone que el estudiante está familiarizado con los conceptos de función de estado y energía calorífica, y que conoce lo que son las funciones de partición y cómo se utilizan para el cálculo de dicha energía. (Estas materias se tratan en las páginas 1-86 de los Capítulos 1 y 2 del Volumen I, así como en la mayor parte del Capítulo 3.) Por tanto, de una forma general, se puede comenzar el estudio del Volumen II después de haber dedicado solamente dos o tres semanas a algunas partes del Volumen I.

WALTER KAUZMANN

Princeton, Nueva Jersey
Marzo de 1967

ÍNDICE ANALÍTICO

<i>Prólogo del editor</i>	VII
<i>Prefacio</i>	IX
Capítulo 1 Fundamentos matemáticos para el estudio de la termodinámica	1
1-1 Repaso de las funciones de una sola variable, 2	
1-2 Derivadas parciales, 5	
1-3 Interpretación geométrica; relación entre variaciones de $z(x, y)$ y variaciones de x e y , 8	
1-4 Diferenciales exactas e inexactas, 11	
1-5 Algunas relaciones útiles en las que intervienen derivadas parciales, 17	
<i>Problemas</i> , 21	
<i>Referencias complementarias</i> , 22	
Capítulo 2 Primer principio de termodinámica	23
2-1 Conceptos de trabajo y calor, 23	
2-2 Primer principio de termodinámica, 27	
2-3 Aplicación a los experimentos en las bombas y en recipientes abiertos; la entalpía, 30	
2-4 Capacidades caloríficas en bombas y recipientes abiertos, 32	
2-5 Aplicación a procesos en los que varían los volúmenes de gases, 34	
2-6 Reversibilidad de las variaciones de volumen de gases, 67	
2-7 Interpretación molecular del primer principio y del trabajo y el calor reversibles, 74	
2-8 Termoquímica, 77	
2-9 Factores moleculares que determinan los calores de reacción; energías de enlace, 89	
<i>Problemas</i> , 94	
<i>Referencias complementarias</i> , 97	
Capítulo 3 Segundo principio de termodinámica	99
3-1 Procesos espontáneos y equilibrio, 99	
3-2 La interconversión de calor y energía mecánica, 102	
3-3 Entropía, 116	
3-4 Cálculo de variaciones de entropía para algunos procesos sencillos, 130	
3-5 Deducción de algunas nuevas relaciones termodinámicas mediante el concepto de entropía, 140	

- 3-6 Variaciones de entropía en procesos espontáneos, 145
- 3-7 Ejemplos de la aplicación del principio de Clausius a procesos reales, 152
- 3-8 Aplicación del segundo principio a algunas reacciones químicas sencillas, 155
- 3-9 El tercer principio de termodinámica, 166
- Problemas*, 175
- Referencias complementarias*, 177

Capítulo 4 Interpretación molecular de la entropía 179

- 4-1 Relación entre entropía y probabilidad; principio de Boltzmann, 179
- 4-2 El principio de Boltzmann y la expansión de un gas; evaluación de la constante k , 184
- 4-3 Validez del enunciado de Clausius teniendo en cuenta el principio de Boltzmann, 187
- 4-4 Origen de la distribución de Boltzmann, 193
- 4-5 Otra deducción de la distribución de Boltzmann, 196
- 4-6 Fundamento molecular del tercer principio, 207
- 4-7 Relación entre la entropía y la función de partición, 209
- 4-8 Paradoja de Gibbs, 212
- 4-9 Aplicación a sistemas mecánicos clásicos («mecánica estadística clásica»), 215
- 4-10 Teoría termodinámica estadística del segundo coeficiente del virial, 228
- 4-11 Tratamiento cuántico-estadístico de sistemas de partículas idénticas, 234
- 4-12 Funciones de distribución para fermiones y bosones, 238
- Problemas*, 246
- Referencias complementarias*, 248

Capítulo 5 La energía libre y su aplicación a reacciones químicas en las que intervienen gases 249

- 5-1 Criterios para cambios espontáneos y equilibrio a temperatura constante, 249
- 5-2 Interpretación molecular de la energía libre de Helmholtz; relación con la función de partición, 254
- 5-3 Relación de ΔA y ΔG con el trabajo isotérmico reversible, 256
- 5-4 Aplicación a pilas galvánicas, 257
- 5-5 Algunas propiedades matemáticas de $A(T,V)$ y $G(T,P)$, 260
- 5-6 Aplicación a equilibrios en los que intervienen gases, 266
- 5-7 Efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio, 271
- 5-8 Constantes de equilibrio a partir de tablas de energía libre de Gibbs, y a partir de funciones de partición, 274

Problemas, 280

Apéndice. Tabla I. Propiedades termodinámicas de algunas sustancias en sus estados normales o de referencia (25° C, 1 atm), 285

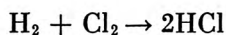
Apéndice. Tabla II. Función de energía libre standard en un amplio intervalo de temperaturas, 293

Índice alfabético, 297

INTRODUCCIÓN

La termodinámica es la teoría matemática que trata de la interconversión de la energía calorífica y otras formas de la energía. La mecánica estadística estudia los fundamentos de la termodinámica desde un punto de vista molecular. Las transformaciones de la materia están indefectiblemente acompañadas de efectos caloríficos, así como de otras variaciones energéticas. Por consiguiente, la termodinámica y la mecánica estadística son de gran interés para todos aquellos que, de una u otra forma, están interesados en las transformaciones de la materia: químicos, biólogos, geólogos, físicos, astrónomos e ingenieros.

En química se presenta con gran frecuencia la interconversión de cuatro formas de la energía: química, calorífica, mecánica y eléctrica. La energía química es la energía que se produce o se consume cuando hay formación, ruptura o reordenación de enlaces químicos. Por ejemplo, la energía de enlace de la molécula HCl es considerablemente mayor que la energía media de los enlaces H-H y Cl-Cl, de forma que la reacción



desprende una gran cantidad de energía química. Según las condiciones en las que se realice esta reacción, la energía química desprendida puede aparecer predominantemente como calor, como energía mecánica o como energía eléctrica. Así, si la reacción se lleva a cabo en un vaso cerrado, de paredes rígidas, sumergido en un gran baño de agua, se producirá calor que calentará el vaso, la mezcla de reacción y el baño. Si se realiza en un cilindro equipado con un émbolo móvil, se puede producir trabajo mecánico («trabajo $P-V$ ») debido a una expansión del émbolo en el cilindro contra una fuerza exterior (véase el Problema 12 del Capítulo 2). Se puede producir energía eléctrica efectuando la reacción en una pila galvánica adecuada (véase la Sección 5.4). La dirección del cambio químico se puede también modificar sometiendo la mezcla de reacción a las condiciones convenientes. Por ejemplo, la reacción entre H_2 y Cl_2

para formar HCl se puede invertir parcialmente calentando el producto de reacción a temperatura elevada, y, totalmente, si se le comunica trabajo eléctrico. La interconversión de algunas de estas formas de la energía se presenta también en otros tipos de procesos que el químico realiza con frecuencia, tales como evaporación, cristalización, calentamiento y enfriamiento.

El químico y otros científicos también tratan a veces con otras formas de la energía, además de las mencionadas anteriormente. Por ejemplo, en las reacciones fotoquímicas, los cambios químicos transcurren con absorción de luz (un proceso importante en la fotosíntesis natural, en los procesos de visión ocular, así como también en el laboratorio para el desarrollo de nuevos métodos de síntesis orgánica). Ocasionalmente se encuentran reacciones químicas en las que la energía química se convierte en luz (reacciones quimiluminiscentes, las más familiares de las cuales sean tal vez las reacciones bioluminiscentes que tienen lugar en las luciérnagas y las fotobacterias de la putrefacción de la madera). La interconversión de la energía calorífica y la energía superficial es importante en el estudio de los fenómenos de superficie. La interacción de la energía magnética con la energía calorífica interviene en la medida de las propiedades magnéticas de la materia y en la obtención de temperaturas muy bajas, cuestión en la que están interesados muchos químicos (véase el Problema 14 del Capítulo 3). Sin embargo, el tratamiento termodinámico de éstas y otras formas de la energía no se aborda específicamente en este libro.

Los biólogos están siempre de alguna forma interesados en la termodinámica, puesto que el organismo viviente es una máquina accionada químicamente que convierte la energía química de los alimentos en calor (como ocurre con la glucosa más oxígeno), energía mecánica (en el tejido muscular), energía eléctrica (en el tejido nervioso) y otras formas más complejas de la energía química. (Por ejemplo, los microorganismos que viven en un medio que contiene glucosa, iones amonio y unos pocos iones inorgánicos sencillos, producen proteínas, ácidos nucleicos y otros metabolitos complejos.) El interés de los biólogos por la termodinámica y la mecánica estadística ha aumentado notablemente en los últimos años debido a los progresos realizados en el conocimiento detallado de las reacciones químicas que ocurren en los sistemas vivientes.

Los fundamentos que constituyen la base de la termodinámica y la mecánica estadística son realmente sencillos, y las consecuencias matemáticas de estos principios básicos son de una gran eficacia, amplitud y elegancia. La termodinámica es importante debido principalmente a que proporciona numerosas relaciones matemáticas, con una validez muy amplia, entre magnitudes caloríficas y mecánicas que resultan muy útiles y, con frecuencia, inesperadas. La mecánica estadística permite calcular valores numéricos de propiedades termodinámicas a partir del conocimiento de la estructura molecular, o bien, en muchos casos, informarse

sobre la estructura molecular a partir de medidas experimentales de las propiedades termodinámicas de un sistema. Termodinámica y estadística son, por consiguiente, de gran valor y mutua ayuda para los científicos. Su valor es especialmente importante para la química y las ciencias íntimamente relacionadas con ella, tales como geoquímica y bioquímica.

La termodinámica es una ciencia que utiliza grandemente las matemáticas. Aunque los conocimientos matemáticos que se necesitan no son difíciles, puede ocurrir que muchos estudiantes que utilicen este libro no posean los necesarios (especialmente por lo que se refiere a la diferenciación e integración de funciones de varias variables). A otros estudiantes les vendrá bien, indudablemente, un breve repaso de estas materias. Por esta razón, el Capítulo 1 está dedicado a alguno de los aspectos matemáticos que se utilizan en el resto del libro.

El Capítulo 2 trata de la equivalencia entre calor y otras formas de la energía (primer principio de termodinámica), así como de las consecuencias que de esta equivalencia se derivan en muchos problemas de interés químico. Aunque el fundamento molecular de esta equivalencia se ha tratado con alguna amplitud en el Capítulo 3 del Volumen I, se consideran aquí algunas otras interpretaciones moleculares relacionadas con el primer principio. Los movimientos moleculares que constituyen la energía calorífica proporcionan a esta forma energética propiedades especiales, que se consideran desde un punto de vista estrictamente termodinámico en el Capítulo 3. En dicho capítulo se introduce el concepto sutil de entropía, se explica el papel que juega en el establecimiento de un cambio espontáneo y del equilibrio, y se presentan numerosas aplicaciones a sistemas de interés químico. El fundamento molecular del concepto de entropía se presenta en el Capítulo 4 y se pone de manifiesto la utilidad práctica de la consideración a nivel molecular, especialmente para el caso de sistemas gaseosos. En el Capítulo 5 se desarrollan los importantes conceptos de energías libres y se describe su aplicación al equilibrio químico en gases, así como también su interpretación molecular.

Las aplicaciones de la estadística y la termodinámica en este volumen corresponden fundamentalmente a sistemas gaseosos. El Volumen III tratará de las aplicaciones a sólidos, radiación, líquidos, equilibrio entre fases, mezclas y soluciones. En el mencionado Volumen III se presentará también un tratamiento algo más amplio de las pilas galvánicas.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS MATEMÁTICOS PARA EL ESTUDIO DE LA TERMODINÁMICA

En termodinámica intervienen con frecuencia funciones de más de una variable. Por ejemplo, en la ecuación de estado se puede expresar la presión, P , de un gas, en función de, por lo menos, tres variables: la cantidad de gas (generalmente dada por el número de moles, n , para el caso de un gas puro, o bien, si el gas es una mezcla, por el número de moles, n_1, n_2, \dots , de cada constituyente); el volumen, V ; y la temperatura, T . Así, para un gas puro se puede escribir

$$P = P(n, V, T) \quad (1-1)$$

y, para el caso de una mezcla,

$$P = P(n_1, n_2, \dots, V, T) \quad (1-2)$$

Un problema que se presenta con frecuencia consiste en encontrar la variación de una función cuando cambian simultáneamente dos o más variables. Por ejemplo, puede ser preciso encontrar la variación que experimenta la presión, ΔP , de un gas puro cuando la cantidad del mismo varía en Δn , su volumen en ΔV y su temperatura en ΔT . Un método evidente para la obtención de ΔP consiste en un cálculo directo a partir de la Ec. (1-1)

$$\Delta P = P(n + \Delta n, V + \Delta V, T + \Delta T) - P(n, V, T) \quad (1-3)$$

Sin embargo, si Δn , ΔV y ΔT son pequeños, existe un método mucho más sencillo para estimar ΔP , que consiste en la utilización de la diferenciación parcial. En este capítulo se describe el concepto de diferenciación parcial y se considera su aplicación a este tipo de problemas.

El caso que se presenta a continuación corresponde a otra clase de problemas que se encuentran en termodinámica. Una cantidad infinitesimal de calor, dq , es absorbida por una determinada cantidad de un gas ideal, dando lugar a una variación de la temperatura del gas, dT , y

a una variación de su volumen, dV . El primer principio de termodinámica exige que estas variaciones infinitesimales estén relacionadas por la ecuación

$$dq = C_V dT + P dV \quad (1-4)$$

siendo P la presión del gas y C_V su capacidad calorífica a volumen constante, que se ha estudiado en el Capítulo 3 del Volumen I. Se ha visto entonces que, para la mayor parte de los gases, C_V varía con la temperatura, de forma que

$$C_V = C_V(T) \quad (1-5)$$

Por otra parte, para una determinada cantidad de gas, la presión depende del volumen y la temperatura, por lo que se puede escribir

$$P = P(V, T) \quad (1-6)$$

ignorando la dependencia funcional de P con n en las Ecs. (1-1) y (1-2), debido a que n permanece constante. Por consiguiente, la Ec. (1-4) se puede escribir en esta forma

$$dq = C_V(T) dT + P(V, T) dV \quad (1-7)$$

Podemos preguntarnos ahora: «¿Cuánto calor será absorbido si la temperatura y el volumen sufren variaciones grandes?» Es decir, ¿cómo se puede integrar la Ec. (1-7)? Esta pregunta origina importantes problemas matemáticos que también se consideran en este capítulo.

1-1 Repaso de las funciones de una sola variable

Al escribir la expresión

$$y = f(x) \quad (1-8)$$

queremos indicar que existe algún método o procedimiento por medio del cual un número x se puede convertir en otro número y . Este método puede ser una fórmula matemática, tal como

$$y = f(x) = 2x^2 + 3x + 5 \quad (1-9)$$

o bien

$$y = f(x) = \log x \quad (1-10)$$

Al estudiar las propiedades de la materia, se puede considerar también que existen funciones que relacionan una propiedad con otra. Por ejemplo, la densidad, d , del agua depende de la temperatura, t , de forma que podemos escribir

$$d = f(t) \quad (1-11)$$

En este ejemplo la función es relativamente complicada, y en muchos casos puede ocurrir que ni siquiera se sepa exactamente cuál es. Sin embargo, se puede decir que es un axioma científico que tales funciones existen. Así, se puede asegurar que existe una función precisa que relaciona la densidad del tungsteno líquido con su temperatura, aun cuando la medida de dicha relación puede ser extremadamente difícil debido a la elevada temperatura de fusión de este elemento.

Las funciones tales como $y = f(x)$ y $d = f(t)$ se pueden representar mediante una expresión geométrica sencilla en un gráfico como el de la Fig. 1-1. (Los matemáticos también trabajan con funciones complicadas que no se pueden representar en esta forma, pero en el estudio de la termodinámica no nos encontraremos con tales funciones.) Los gráficos constituyen una visualización sencilla y útil del método que expresa la Ec. (1-8).

Aunque suponemos que el estudiante está familiarizado con el concepto de derivada de una función, $df(x)/dx$, creemos conveniente repasar brevemente este concepto. Primeramente tomamos dos valores de la variable, x y $x + \Delta x$, relativamente próximos entre sí. Se sustituyen estos valores en $f(x)$, con lo que se obtienen dos valores de la función, $f(x)$ y $f(x + \Delta x) = f(x) + \Delta f$, siendo Δf la variación de la función al pasar de x a $x + \Delta x$. Se toma la relación entre Δf y Δx , haciendo tender Δx hacia cero. Si $f(x)$ no es una de las funciones raras mencionadas anteriormente, esta relación adquirirá un valor definido que se representa por df/dx . Esta definición se expresa así

$$\frac{df}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \quad (1-12)$$

La derivada, df/dx , tiene una interpretación geométrica sencilla en el gráfico de la Fig. 1-1. Tracemos la tangente a la curva $f(x)$ en el punto x . Sea ϕ el ángulo que forma esta tangente con el eje x .

Según la Fig. 1-1, es evidente que

$$\frac{df}{dx} = \tan \phi \quad (1-13)$$

Por otra parte, para pequeñas variaciones de Δx , se cumple

$$\Delta f \cong \left(\frac{df}{dx} \right) \Delta x \quad (1-14)$$

debido a que la línea tangente y la curva que representa la función $f(x)$

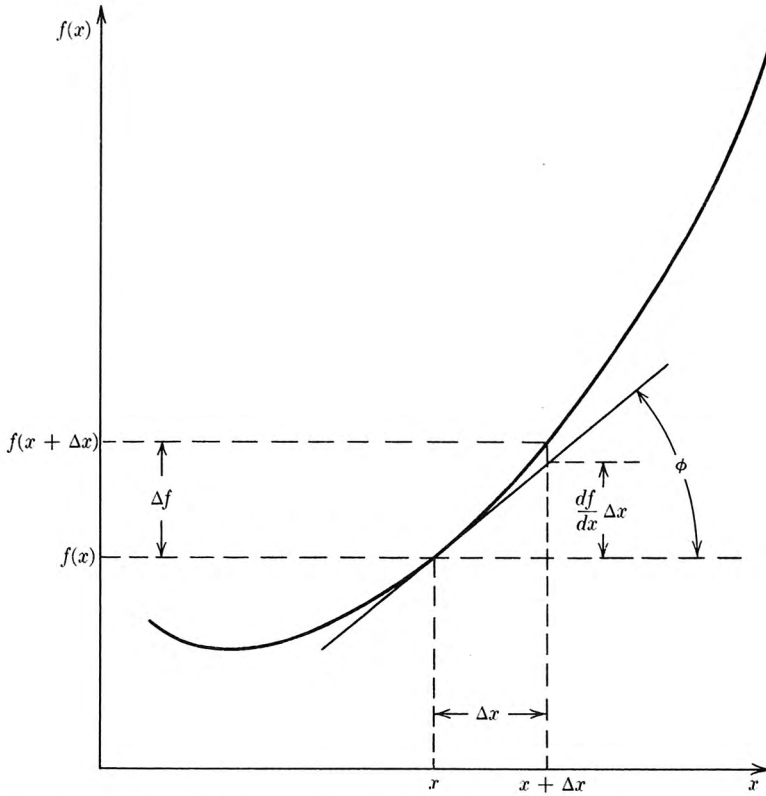


FIG. 1-1 Expresión gráfica del concepto de una función, $f(x)$, y de su variación, Δf , cuando x varía en Δx .

estarán muy próximas cuando Δx es pequeño. Por consiguiente, el valor de Δf viene dado por

$$\Delta f = f(x + \Delta x) - f(x) \quad (1-15)$$

Las Ecs. (1-14) y (1-15) conducirán más aproximadamente a la misma respuesta cuanto menor sea el valor de Δx , pero la Ec.(1-14) es casi siempre mucho más fácil de utilizar.

EJERCICIO 1-1 Sea la función $f(x) = 3x^2 + 2x$. Hallar Δf cuando x varía desde 3,00 hasta 3,01. [*Respuesta:* Utilizando la Ec. (1-14), se obtiene $df/dx = 6x + 2$, siendo $\Delta x = 0,01$. Cuando $x = 3,00$, $df/dx = 20$, de forma que $\Delta f \cong 20 \cdot 0,01 = 0,20$. Empleando la Ec. (1-15), se obtiene $\Delta f = 3(3,01)^2 + 2(3,01) - 3(3)^2 - 2(3) = 0,2003$. Por consiguiente, el método exacto difiere del aproximado solamente en un 0,15 %.] Compárense también los dos métodos para la obtención de Δf cuando: (a), x varía de 3,000 a 3,001, y (b), x varía de 3,0 a 3,1.

1-2 Derivadas parciales

Supóngase que z es una función de las variables x e y

$$z = f(x, y) \quad (1-16)$$

lo cual quiere decir que existe un método en virtud del cual un par de números, x e y , se convierten en un nuevo número, z . Por tanto, «la derivada parcial de z con respecto a x » se obtiene considerando y en la función $f(x, y)$ como una constante y tomando la derivada ordinaria con respecto a x . Esta derivada parcial se representa así

$$\frac{\partial z}{\partial x} \quad \text{o bien} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y$$

La segunda forma de expresión se utiliza cuando se quiere poner de manifiesto que la variable y se mantiene constante al tomar la derivada. Sin embargo, a veces es evidente cuáles son las variables que permanecen constantes, y en este caso se suele utilizar la primera forma. Por ejemplo, si

$$z = x^2 + 2xy + 3y^2 \quad (\text{Ejemplo I}) \quad (1-17)$$

$$\frac{\partial z}{\partial x} = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = 2x + 2y \quad (1-18)$$

y si

$$z = ax^{3/2}y + \ln xy^2 \quad (\text{Ejemplo II}) \quad (1-19)$$

$$\frac{\partial z}{\partial x} = \frac{3}{2}ax^{1/2}y + \frac{1}{x} \quad (1-20)$$

Análogamente, se puede definir una derivada parcial con respecto a y , $\partial z/\partial y = (\partial z/\partial y)_x$. Para el Ejemplo I, tendremos

$$\frac{\partial z}{\partial y} = 2x + 6y \quad (1-21)$$

mientras que para el Ejemplo II,

$$\frac{\partial z}{\partial y} = ax^{3/2} + \frac{2}{y} \quad (1-22)$$

También se pueden definir derivadas parciales segundas, de las que existen tres tipos cuando hay dos variables. Para las dos derivadas «puras», $\partial^2 z/\partial x^2$ y $\partial^2 z/\partial y^2$, se efectúa la derivación con respecto a una va-

riable dos veces sucesivas, manteniendo en ambos casos la otra variable constante. Así, para el Ejemplo I,

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = 2 \quad (1-23)$$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y^2} = 6 \quad (1-24)$$

y para el Ejemplo II,

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = \frac{3}{4} ax^{-1/2}y - \frac{1}{x^2} \quad (1-25)$$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y^2} = -\frac{2}{y^2} \quad (1-26)$$

El tercer tipo de derivada segunda se presenta cuando la derivada primera con respecto a una variable (manteniendo la otra constante) se deriva nuevamente con respecto a la otra variable (manteniendo la primera variable constante). Así,

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \left(\frac{\partial(\partial z / \partial x)_y}{\partial y} \right)_x \quad (1-27)$$

y para

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial(\partial z / \partial y)_x}{\partial x} \right)_y \quad (1-28)$$

Se podría pensar que estas dos derivadas «mixtas» tendrían diferentes valores. Sin embargo, no ocurre así, sino que conducen en todos los casos al mismo resultado. Así, para el Ejemplo I

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial(2x + 2y)}{\partial y} = 2 \quad (1-29)$$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial(2x + 6y)}{\partial x} = 2 \quad (1-30)$$

y para el Ejemplo II

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial[(3/2) ax^{1/2}y + (1/x)]}{\partial y} = \frac{3}{2} ax^{1/2} \quad (1-31)$$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial[ax^{3/2} + (2/y)]}{\partial x} = \frac{3}{2} ax^{1/2} \quad (1-32)$$

Como puede observarse, para los Ejemplos I y II

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \quad (1-33)$$

Los anteriores procedimientos y definiciones se pueden aplicar a funciones de más de dos variables. Por ejemplo, si

$$z = f(u, v, w, \dots)$$

se pueden obtener

$$\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_{v,w,\dots} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_{u,w,\dots} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial w}\right)_{u,v,\dots}$$

donde los subíndices indican qué variables permanecen constantes en la derivación. Lo mismo ocurre con derivadas como

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial u^2}\right) \quad \left(\frac{\partial^2 z}{\partial u \partial v}\right) \quad \left(\frac{\partial^2 z}{\partial v^2}\right) \quad \left(\frac{\partial^2 z}{\partial u \partial w}\right)$$

También pueden existir derivadas más elevadas, tales como

$$\left(\frac{\partial^3 z}{\partial u^3}\right) \quad \left(\frac{\partial^3 z}{\partial u \partial v \partial w}\right) \quad \left(\frac{\partial^3 z}{\partial u^2 \partial v}\right)$$

En todos los casos, cuando hay derivadas mixtas, no importa el orden de derivación de las distintas variables.

EJERCICIO 1-2 *Demostrar que si $z = \text{sen } uvw$,*

$$\frac{\partial z}{\partial u} = vw \cos uvw \quad \frac{\partial^2 z}{\partial u \partial v} = \frac{\partial^2 z}{\partial v \partial u} = w(\cos uvw - uvw \text{ sen } uvw)$$

EJERCICIO 1-3 *Demostrar que si $PV = nRT$,*

$$\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{-nRT}{V^2} = \frac{-P}{V} \quad \frac{\partial P}{\partial n} = \frac{RT}{V} = \frac{P}{n} \quad \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{nR}{V} = \frac{P}{T}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = \frac{2nRT}{V^3} \quad \frac{\partial^2 P}{\partial n \partial V} = \frac{\partial^2 P}{\partial V \partial n} = \frac{-RT}{V^2}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial n^2} = 0 \quad \frac{\partial^2 P}{\partial n \partial T} = \frac{\partial^2 P}{\partial T \partial n} = \frac{R}{V}$$

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{V}{T} \quad \frac{\partial V}{\partial P} = \frac{-V}{P}$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} = \frac{-V}{PT}$$

EJERCICIO 1-4 La derivada parcial de una función $f(x, y)$ con respecto a x puede definirse como

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x}$$

y la derivada mixta es

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \left\{ \frac{1}{\Delta y} \left[\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y + \Delta y)}{\Delta x} - \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x} \right] \right\}$$

Demostrar, a partir de esta definición y de la definición equivalente para $\partial^2 f / \partial x \partial y$ que la Ec. (1-33) tiene una validez general.

1-3 Interpretación geométrica; relación entre variaciones de $z(x, y)$ y variaciones de x e y

Una función $z(x, y)$ se puede representar mediante una función de tres dimensiones (véase la Fig. 1-2). Las derivadas parciales $\partial z / \partial x$ y $\partial z / \partial y$ tienen una interpretación sencilla en función de dicha superficie. Consideremos tres puntos del plano (x, y)

$$\begin{aligned} A &= (x, y) \\ B &= (x + dx, y) \\ C &= (x + dx, y + dy) \end{aligned} \tag{1-34}$$

siendo dx y dy incrementos infinitesimales. Estos puntos corresponden a tres valores de la función $z(x, y)$

$$\begin{aligned} z_A &= z(x, y) \\ z_B &= z(x + dx, y) = z_A + dz_{AB} \\ z_C &= z(x + dx, y + dy) = z_B + dz_{BC} = z_A + dz_{AB} + dz_{BC} \end{aligned} \tag{1-35}$$

Sea ab el segmento de la curva correspondiente a la intersección de la superficie $z(x, y)$ con el plano $y = y$, que pasa por los puntos A y B . La pendiente de la curva ab en el punto (x, y) es la derivada de z , a lo largo de esta curva, con respecto a x . Puesto que la variable y permanece constante a lo largo de esta curva, dicha pendiente es $\partial z / \partial x$. Por tanto, como dx es pequeño, es evidente que se puede utilizar la Ec. (1-14) para obtener el incremento dz_{AB} .

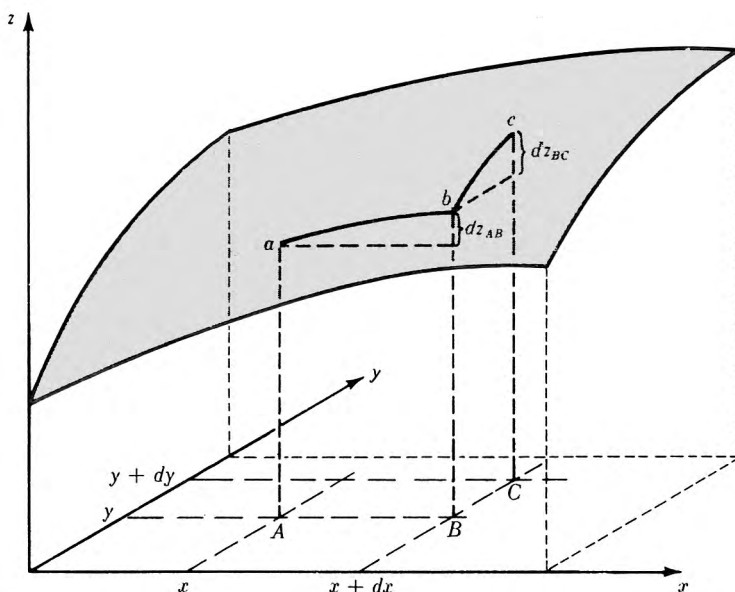


FIG. 1-2 Interpretación geométrica de las derivadas parciales de una función $z(x, y)$.

$$dz_{AB} = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) dx \quad (1-36)$$

Análogamente, si bc es el segmento de la curva correspondiente a la intersección de la superficie $z(x, y)$ con el plano $x = x + dx$, resulta

$$dz_{BC} = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) dy \quad (1-37)$$

La variación total, dz , de la función z , debida a las variaciones infinitesimales dx y dy (es decir, la variación de z correspondiente a un desplazamiento desde el punto A hasta el punto B de la Fig. 1-2), viene dada por

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (1-38)$$

Para una función $f(u_1, u_2, \dots, u_n)$, que depende de n variables u_1, u_2, \dots, u_n , el cambio que resulta de las variaciones du_1, du_2, \dots, du_n de las variables, es

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial u_1} \right) du_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial u_2} \right) du_2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial u_n} \right) du_n \quad (1-39)$$

Esto se puede demostrar construyendo una superficie $f(u_1, u_2, \dots, u_n)$ en un espacio $n + 1$ -dimensional. Se puede proceder en n etapas desde el punto (u_1, u_2, \dots, u_n) hasta el punto $(u_1 + du_1, u_2 + du_2, \dots, u_n + du_n)$, modificando solamente una variable en cada etapa y manteniendo todas las demás variables constantes. Si df_1 es la variación de f cuando u_1 varía hasta $u_1 + du_1$, y análogamente para df_2, \dots, df_n , es evidente que

$$df_1 = \left(\frac{\partial f}{\partial u_1}\right) du_1 \quad df_2 = \left(\frac{\partial f}{\partial u_2}\right) du_2 \quad \cdots \quad df_n = \left(\frac{\partial f}{\partial u_n}\right) du_n \quad (1-40)$$

y como

$$df = df_1 + df_2 + \cdots + df_n \quad (1-41)$$

se obtiene la Ec. (1-39).

Como una aplicación sencilla de la Ec. (1-39), supongamos que se desea obtener la variación de presión de un gas ideal cuando se producen simultáneamente pequeños cambios de la cantidad de gas, de la temperatura y del volumen. Consideremos que 2,00 moles de gas, a la temperatura de 300° K, se colocan en un recipiente de 10 litros, y que posteriormente se añade 0,01 mol de gas, la temperatura se incrementa en 1° K y el volumen se aumenta en 0,2 litros. De acuerdo con la Ec. (1-40)

$$\begin{aligned} dP &= \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right) dn + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) dV \\ &= \left(\frac{RT}{V}\right) dn + \left(\frac{nR}{V}\right) dT - \left(\frac{nRT}{V^2}\right) dV \\ &= \left[\left(\frac{dn}{n}\right) + \left(\frac{dT}{T}\right) - \left(\frac{dV}{V}\right)\right] \left(\frac{nRT}{V}\right) \\ &= \left[\left(\frac{dn}{n}\right) + \left(\frac{dT}{T}\right) - \left(\frac{dV}{V}\right)\right] P_0 \\ &= \left[\left(\frac{0,01}{2}\right) + \left(\frac{1}{300}\right) - \left(\frac{0,2}{10}\right)\right] P_0 \\ &= -0,01167P_0 \end{aligned} \quad (1-42)$$

siendo P_0 la presión inicial. Se puede comprobar esta estimación hallando el valor exacto de la variación de presión mediante la Ec. (1-3),

$$\begin{aligned} \Delta P &= \frac{2,01 \times 301R}{10,2} - \frac{2,00 \times 300R}{10} \\ &= (59,31471 - 60,00000)R \\ &= -0,01142P_0 \end{aligned} \quad (1-43)$$

Por consiguiente, la variación de presión estimada a partir de la Ec. (1-39) difiere de la variación exacta en menos de un 2 %. La concordancia sería mejor si dn , dT y dV fuesen más pequeños. Obsérvese, sin embargo, que en la Ec. (1-43) fue necesario efectuar los cálculos con cinco cifras significativas por lo menos, mientras que en la Ec. (1-42) se utilizan directamente los datos.

1-4 Diferenciales exactas e inexactas

Consideremos la ecuación diferencial

$$dz = y^2 dx + x^2 dy \quad (1-44)$$

que relaciona la variación de la función z con las variaciones de las variables x e y . Vamos a calcular la variación total de z al pasar del punto $(0, 0)$ al punto $(1, 1)$ del plano (x, y) . Para ello se puede escribir

$$\Delta z = \int_{(0,0)}^{(1,1)} dz = \int_{(0,0)}^{(1,1)} y^2 dx + \int_{(0,0)}^{(1,1)} x^2 dy \quad (1-45)$$

Sin embargo, no se pueden evaluar las dos integrales del segundo miembro de la Ec. (1-45) mientras no se especifique el camino seguido al pasar de un punto al otro. Es decir, para evaluar $\int y^2 dx$ es preciso saber como y varía con x en la integral, y para evaluar $\int x^2 dy$ hay que saber la forma en que x depende de y . Así, para hallar Δz , es preciso especificar una función $y(x)$. Resulta, por tanto, que el valor numérico de Δz dependerá en general del camino, $y(x)$, elegido para la integración.

En la Fig. 1-3 se muestran algunos caminos de integración. Para el camino 1, se toma $y = x$, de forma que

$$\Delta z = \int_0^1 x^2 dx + \int_0^1 y^2 dy = \frac{1}{3} + \frac{1}{3} = \frac{2}{3} \quad (1-46)$$

Para el camino 2, se toma $y = x^2$ con lo que se obtiene

$$\Delta z = \int_0^1 x^4 dx + \int_0^1 y dy = \frac{1}{5} + \frac{1}{2} = \frac{7}{10} \quad (1-47)$$

Para el camino 3, se toma $y = x^3$,

$$\Delta z = \int_0^1 x^6 dx + \int_0^1 y^{2/3} dy = \frac{1}{7} + \frac{3}{5} = \frac{26}{35} \quad (1-48)$$

Para el camino 4, se pasa primeramente desde $(0, 0)$ hasta $(1, 0)$ a lo largo del eje x ($y = 0$ durante esta parte del camino) y después desde $(1, 0)$ hasta $(1, 1)$ a lo largo de la línea $x = 1$. En este caso se tiene

$$\Delta z = \int_0^1 0 \cdot dx + \int_0^1 1 \cdot dy = 0 + 1 = 1 \quad (1-49)$$

Según este ejemplo, es evidente que la variación Δz depende enormemente del camino elegido para la integración.

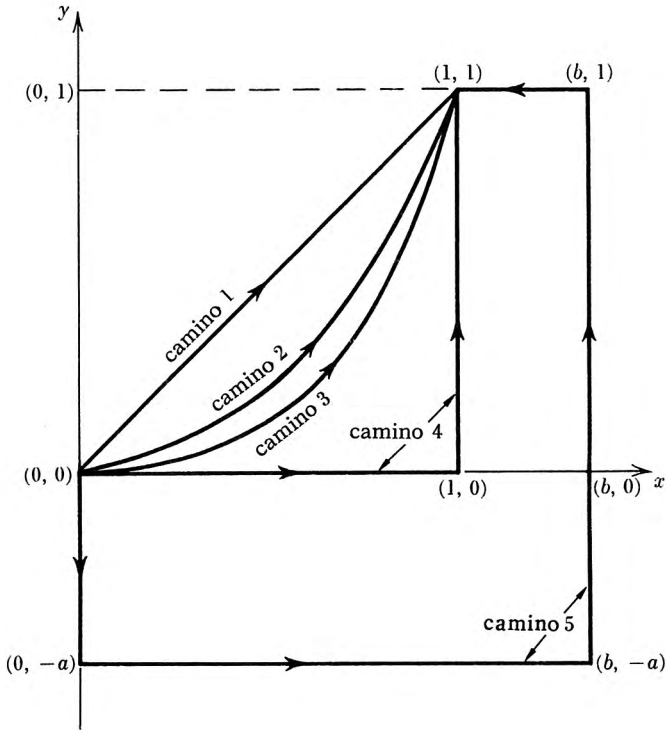


FIG. 1-3 Caminos para la integración de la Ec. (1-45).

EJERCICIO 1-5 Para el camino 5 de la Fig. 1-3, se pasa primeramente desde $(0, 0)$ hasta $(0, -a)$ a lo largo del eje y ; después hasta $(b, -a)$ a lo largo de la línea $y = -a$; después hasta $(b, 1)$ a lo largo de $x = b$; y, finalmente, hasta $(1, 1)$ a lo largo de $y = 1$. Demostrar que si dz viene dado por la Ec. (1-44), se obtiene

$$\Delta z = (a + 1)b^2 + (a^2 - 1)b + 1$$

EJERCICIO 1-6 Demostrar que para el camino $y = x^n$, $\Delta z = 2(n^2 + n + 1)/[(2n + 1)(n + 2)]$, donde dz viene dado por la Ec. (1-44) y se sigue el camino desde $(0, 0)$ hasta $(1, 1)$.

EJERCICIO 1-7 Evaluar Δz entre $(1, 1)$ y $(2, 2)$ para los caminos: (a) $y = x$ y (b) $y = 1$, $x = 1 \rightarrow 2$, seguido de $y = 1 \rightarrow 2$, $x = 2$, siendo $dz = x^2 y dx + xy^2 dy$.

[Respuesta: Para el camino (a), $\Delta z = \frac{15}{2}$ y para el camino (b), $\Delta z = 7$.]

EJERCICIO 1-8 Calcular el calor absorbido, Δq , cuando 1 mol de un gas monoatómico ($C_v = \frac{3}{2}R$) se calienta desde 300 hasta 400° K y su volumen varía desde 10 hasta 20 litros, utilizando la Ec. (1-7) para dq y moviéndose a lo largo de los dos caminos siguientes: (a) La temperatura permanece constante a 300° K y el volumen varía de 10 a 20 litros; la temperatura aumenta hasta 400° K manteniendo el volumen constante de 20 litros. (b) Primeramente aumenta la temperatura hasta 400° K manteniendo el volumen constante de 10 litros; después varía el volumen hasta 20 litros permaneciendo la temperatura a 400° K. [Respuesta: Para el camino (a), $\Delta q = (150 + 300 \ln 2)R$, y para el camino (b), $\Delta q = (150 + 400 \ln 2)R$.]

EJERCICIO 1-9 ¿Existe algún camino para el cual Δq en el Ejercicio 1-8 sea negativo?

En general, los problemas de este tipo conducen a expresiones que relacionan pequeños cambios de las variables x , y y z que tienen la forma

$$dz = M(x, y) dx + N(x, y) dy \quad (1-50)$$

siendo M y N funciones especificadas de las variables x e y . Si se pasa desde un punto (x_1, y_1) hasta otro (x_2, y_2) , separados una distancia finita, la función z varía en una cantidad finita Δz . Si el valor de Δz depende del camino, $y(x)$, seguido entre los dos puntos, se dice que dz es una *diferencial inexacta* (a veces se dice también *diferencial incompleta* y *diferencial imperfecta*). Sin embargo, en ciertas condiciones, el valor de Δz entre los puntos (x_1, y_1) y (x_2, y_2) es independiente del camino que se sigue entre los dos puntos. Cuando se cumplen estas condiciones, se dice que dz es una *diferencial exacta* (o también una *diferencial completa* o una *diferencial perfecta*). Las condiciones necesarias para que esto se cumpla no son difíciles de determinar. Si z es una función de x e y , de forma que $z = z(x, y)$, z tiene un valor definido para cada punto del plano (x, y) , y debe de cumplirse

$$\Delta z = z(x_2, y_2) - z(x_1, y_1) \quad (1-51)$$

independientemente del camino seguido entre los dos puntos. Por tanto, se puede escribir

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right) dy \quad (1-52)$$

Comparando esta ecuación con la Ec. (1-50), se observa que

$$M(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right) \quad \text{y} \quad N(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right) \quad (1-53)$$

Además, según la Ec. (1-33)

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}\right)$$

Por tanto, según la Ec. (1-53) se observa que dz es una diferencial exacta, y

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (1-54)$$

Esta ecuación recibe el nombre de *criterio de Euler para diferenciales exactas*. Es evidente que la Ec. (1-54) expresa la condición que deben de cumplir los coeficientes $M(x, y)$ y $N(x, y)$ de la Ec. (1-50) para que dz sea una diferencial exacta. Estas consideraciones se comprenderán más fácilmente resolviendo los siguientes ejercicios.

EJERCICIO 1-10 Sea $dz = xy \, dx + xy \, dy$. [Nota: $\partial xy/\partial y = x \neq \partial xy/\partial x = y$, de forma que la diferencial dz es inexacta.] Calcular la variación de z al pasar del punto $(0, 0)$ al punto $(1, 1)$ siguiendo los caminos 1 a 3.

Camino 1: Primeramente se pasa de $(0, 0)$ a $(0, 1)$ variando y pero manteniendo x constante e igual a 0. Después se pasa hasta $(1, 1)$ variando x y manteniendo y constante e igual a 1.

Camino 2: Se sigue el camino $y = x^{1/2}$ (es decir, $x = y^2$). [Nota: este camino pasa por los puntos $(0, 0)$ y $(1, 1)$.]

Camino 3: Se sigue el camino $y = x$.

[Respuestas: Para el camino 1, $\Delta z = 1/2$; para el camino 2, $\Delta z = 13/20$; para el camino 3, $\Delta z = 2/3$.]

EJERCICIO 1-11 Sea $dz = 2xy \, dx + x^2 \, dy$. En este caso dz es una diferencial exacta debido a que $\partial 2xy/\partial y = 2x = \partial x^2/\partial x$. Demostrar que los tres caminos que se indican en el Ejercicio 1-10 conducen al mismo valor de $\Delta z = 1$. Obsérvese que si $z = x^2y + C$, siendo C una constante cualquiera, $dz = 2xy \, dx + x^2 \, dy$, que es la expresión original. Utilizando esta ecuación para z también se puede obtener Δz por el método de la Ec. (1-51).

$$\Delta z = z(1, 1) - z(0, 0) = [(1^2 \cdot 1) + C] - [(0^2 \cdot 0) + C] = 1$$

EJERCICIO 1-12 Repetir las integraciones del Ejercicio 1-10 entre $(0, 0)$ y $(1, 1)$ para

$$dz = y \, dx - x \, dy \quad \text{y para} \quad dz = y \, dx + x \, dy$$

EJERCICIO 1-13 Obtener Δz para alguno de los ejercicios anteriores, utilizando $(1, 1)$ y $(2, 2)$ como puntos inicial y final de la integración. Seleccionar los distintos caminos.

EJERCICIO 1-14 Discutir el caso $dP = -(RT/V^2) \, dV + (R/V) \, dT$, siendo R una

constante independiente de las variables V y T . ¿Es dP una diferencial exacta, y dependerá ΔP del camino si V y P se modifican en una cantidad finita?

EJERCICIO 1-15 Para un gas monoatómico ideal, el calor absorbido cuando se modifican la temperatura y el volumen viene dado por

$$dq = \frac{3}{2} nR dT + \left(\frac{nRT}{V} \right) dV$$

¿Es dq una diferencial exacta?

EJERCICIO 1-16 El trabajo realizado por un gas ideal cuando se expande en dV viene dado por

$$dw = P dV = \left(\frac{nRT}{V} \right) dV$$

¿Es dw una diferencial exacta? [Nota: Puesto que el estado de un sistema se puede considerar como una función de las dos variables V y T , podemos escribir $dw = P dV + 0 dT$.]

EJERCICIO 1-17 ¿Qué condición debe de cumplir una diferencial

$$df = M_1(u_1, u_2, \dots, u_n) du_1 + M_2(u_1, u_2, \dots, u_n) du_2 + \dots + M_n(u_1, u_2, \dots, u_n) du_n$$

para que sea exacta?; u_1, u_2, \dots, u_n son variables y M_1, M_2, \dots, M_n son funciones de estas n variables.

EJERCICIO 1-18 ¿En qué condiciones la diferencial

$$df = axyz dx + bx^i y^j z^k dy + cx^i y^j z^k dz$$

es exacta, si a, b, c, i, j, k, i', j' y k' son constantes?

A veces es posible transformar una diferencial inexacta en exacta multiplicándola por una función adecuada que recibe el nombre de *factor integrante*. Por ejemplo, la diferencial inexacta

$$dz = xy dx + xy dy \tag{1-55}$$

se transforma en exacta si se multiplica por $(1/xy)$,

$$dz' = \frac{dz}{xy} = dx + dy \tag{1-56}$$

que, por integración, conduce a

$$z' = x + y + \text{constante} \tag{1-57}$$

Veremos que para todos los cambios «reversibles», el factor $1/T$ es

un factor integrante para el incremento de calor, dq , siendo dq/T una diferencial exacta.

EJERCICIO 1-19 Obtener los factores integrantes para las siguientes diferenciales inexactas e integrar las diferenciales exactas que resultan.

$$dz = y dx - x dy$$

$$dz = Axy^2 dx + Bx^2y dy \quad (A \text{ y } B \text{ son constantes})$$

[Nota: Supóngase que el factor integrante para $dz = M dx + N dy$ es de la forma $f = x^m y^n$, siendo m y n constantes; calcular los valores de m y n para que $\partial(fM)/\partial y = \partial(fN)/\partial x$. Obsérvese que existe un número infinito de factores integrantes para estas diferenciales.]

EJERCICIO 1-20 Demostrar que para un gas ideal, $1/T$ es un factor integrante de $dw = P dV$.

EJERCICIO 1-21 Demostrar que para un gas ideal, $1/T$ es un factor integrante de $dq = C_V dT + P dV$.

La importancia de estas consideraciones se pondrá de manifiesto cuando entremos en el estudio de la termodinámica. Sin embargo, todavía es preciso tener en cuenta una importante consideración acerca del significado físico de las diferenciales exactas. Supongamos que al estudiar un sistema físico encontramos que existe una cierta magnitud, X , relacionada con el sistema, cuya variación diferencial viene dada por

$$dX = F(V, T) dV + G(V, T) dT \quad (1-58)$$

siendo V y T el volumen y la temperatura, dos propiedades que, entre ambas, especificarán totalmente el estado termodinámico del sistema. Supongamos que es posible demostrar que X es una diferencial exacta. En estas condiciones, tiene que ocurrir que la variación de X que se produce cuando el sistema pasa de un estado (es decir, de un par de valores de V y T) a otro estado (o sea, otro par de valores de V y T), no puede depender del proceso seguido al pasar de un estado a otro. Es decir, la variación de X depende solamente de los estados inicial y final del proceso, pero no de la forma en que se pase de un estado a otro.

Llegamos a la conclusión de que X es una *propiedad* del sistema, debido a que está determinada exclusivamente por el estado del sistema y no por el método utilizado para situar el sistema en dicho estado. ¿Qué otra cosa más queremos decir mediante la palabra «una propiedad»? Si aseguramos que una determinada muestra de un gas tiene un cierto volumen, color, temperatura u olor, para calificar este estado no es preciso describir el método utilizado para preparar la muestra, sino