

TEMA-02: PRINCIPIO CERO DE LA TERMODINÁMICA

2.1 TEMPERATURA

- 2.1.1 Equilibrio térmico
- 2.1.2 Principio Cero
- 2.1.3 Concepto empírico de temperatura
- 2.1.4 Escalas termométricas o de temperatura
 - A/ Antes de 1954
 - B/ Después de 1954
- 2.1.5 Temperatura en la escala del gas ideal

2.2 EC. ESTADO TÉRMICA DE SISTEMAS HOMOGÉNEOS

2.3 COEF. TÉRMICOS

2.4 EC. DIFERENCIALES DE LAS VARIABLES DE LA EC. DE ESTADO TÉRMICA

2.5 APÉNDICE: CONCEPTO MATEMÁTICO DE LA TEMPERATURA EMPÍRICA

2.1 TEMPERATURA

2.1.1 Equilibrio Térmico

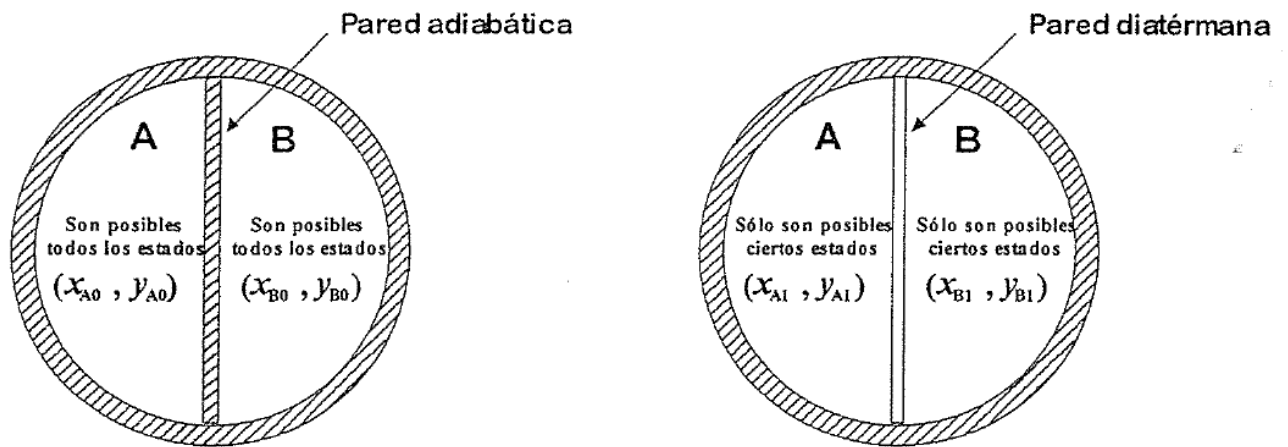


Figura 1. Equilibrio térmico de los sistemas A y B.

Suponemos: - dos sistemas cerrados "A" y "B", de composición cte. (es decir: homogéneos \Rightarrow 2 grados de libertad \Rightarrow 2 variables de estado) y separados según la Figura 1.

- dos variables de estado genéricas "x", "y", que definen sus estados.

- "A" y "B" están en sendos estados de equilibrio respectivamente: $(x_{A0}, y_{A0}), (x_{B0}, y_{B0})$

- en estas circunstancias ambos estados son independientes (no relación: $x_{A0}, y_{A0}, x_{B0}, y_{B0}$)

Experiencia: - al sustituir la pared entre "A" y "B" por una diatérmica:

- **equilibrio térmico:** "A" y "B" rompen sus estados de equilibrio y buscan unos nuevos: $(x_{A1}, y_{A1}), (x_{B1}, y_{B1})$, a los que llamaremos estados en equilibrio térmico.

Conclusión: - **ec. de equilibrio térmico:** las variables de estado ya no son independientes, sino que están ligadas entre si, por una relación del tipo:

$$F(x_{A1}, y_{A1}, x_{B1}, y_{B1}) = 0 \quad (2.1)$$

2.1.2 Principio Cero

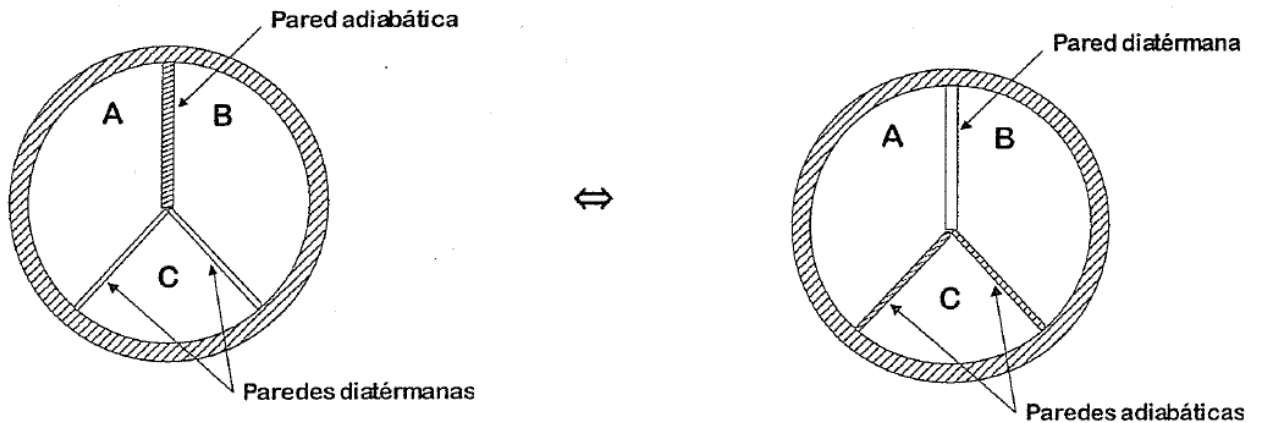


Figura 2. Principio Cero: Dos sistemas A y B, en equilibrio térmico con un tercero, C, están en equilibrio térmico entre sí.

- Suponemos:**
- tres sistemas cerrados "A", "B" y "C", de composición cte. y separados según la Figura 2.
 - según lo anterior: "A-C" y "B-C" están en equilibrio térmico.
- Experiencia:**
- permutando los tipos de contorno "A-B-C", se verifica que no cambian los valores de las variables de estado de los tres sistemas.
- Conclusión:**
- se deduce que "A-B" también estarán en equilibrio térmico (a pesar de no estar separados por un contorno diatérmico).
 - por lo que la propiedad de equilibrio térmico es transitiva (si "A" en equilibrio térmico con "C" y "C" en equilibrio térmico con "B" \Rightarrow "A en equilibrio térmico con "B")

Principio Cero: "dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero, están en equilibrio térmico entre sí"

Termómetro: es un sistema intermediario que sirve para verificar la existencia de equilibrio térmico entre dos sistemas, sin necesidad de que estén en contacto a través de una superficie diatérmica.

Ejemplo: con un termómetro "C" podríamos asegurar que un sistema "A" en USA, está en equilibrio térmico (misma temperatura) con otro sistema "B" en Europa.

2.1.3 Concepto empírico de temperatura

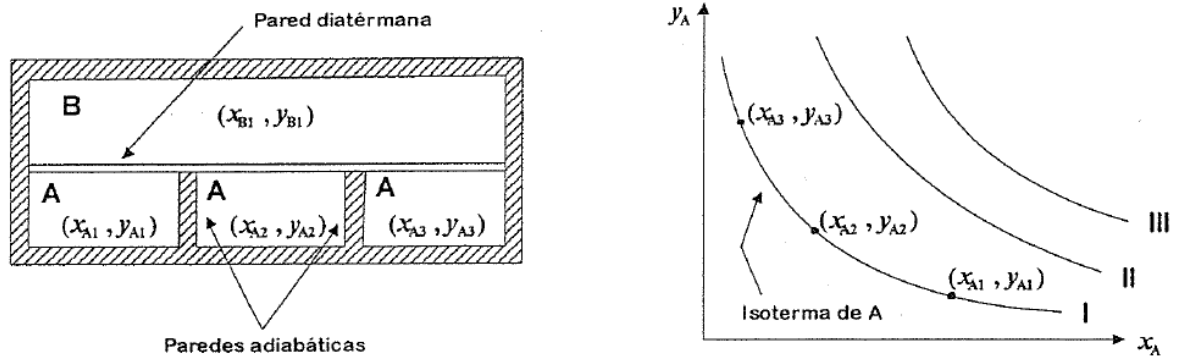


Figura 3. Estados del sistema A en equilibrio térmico con el sistema B. Isoterma de equilibrio en los estados del sistema A.

Suponemos: - dos sistemas cerrados "A" y "B", de composición cte. y separados (Figura 3).
 - "A" y "B" están en equilibrio térmico: $(x_{A1}, y_{A1}), (x_{B1}, y_{B1})$

Experiencia: si se varía una o más de las variables de estado del sistema "A", sin variar las de "B":
 - se observa que puede encontrarse un conjunto de estados de "A" $(x_{A2}, y_{A2}), (x_{A3}, y_{A3}), \dots$ todos en equilibrio térmico con el mismo estado inicial de "B" (x_{B1}, y_{B1})
 - según el Principio Cero, todos ellos estarán en equilibrio térmico entre sí.
 - en un diagrama x_A, y_A , para "A": todos estos estados aparecen en un lugar geométrico.
 - **Isotermas A:** "lugar geométrico de todos los estados en los cuales un sistema se encuentra en equilibrio térmico con un estado definido de otro sistema"

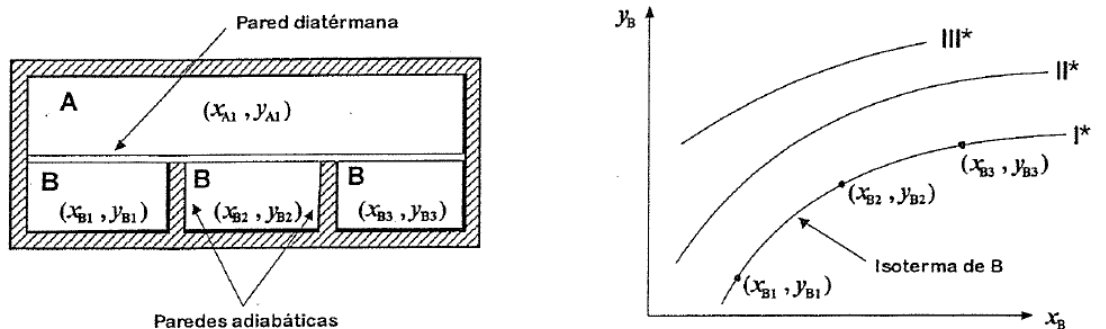


Figura 4. Estados del sistema B en equilibrio térmico con el sistema A. Isoterma de equilibrio en los estados del sistema B.

Idem con "B": si se varía una o más de las var. estado del sistema "B", sin variar las de "A" (Figura 4):
 - se observa que pueden encontrarse un conjunto de estados de "B" $(x_{B2}, y_{B2}), (x_{B3}, y_{B3}), \dots$, todos en equilibrio térmico con el mismo estado inicial de "A" (x_{A1}, y_{A1})
 - según el Principio Cero, todos ellos estarán en equilibrio térmico entre sí.
 - en un diagrama x_B, y_B , para "B": todos estos estados aparecen en un lugar geométrico.
 - **Isotermas B:** "lugar geométrico de todos los estados en los cuales un sistema se encuentra en equilibrio térmico con un estado definido de otro sistema"

Isotermas correspondientes:

- según el Principio Cero, los estados de la "isoterma I" del sistema "A" están en equilibrio con los estados de la "isoterma I*" del sistema "B" \Rightarrow isotermas correspondientes: I-I*.
- idem para otros estados iniciales de "A" y "B" \Rightarrow isotermas correspondientes: II-II*, III-III*, etc.

Temperatura empírica:

- todos los estados de las isotermas correspondientes, de todos los sistemas "A, B, C, D" deben estar en equilibrio térmico entre sí. Por lo que: todos los sistemas, en los distintos estados de sus isotermas correspondientes, tienen una propiedad termodinámica que adquiere un mismo valor en todos ellos y que asegura que están en equilibrio térmico. A esa propiedad se llama "temperatura empírica"
- "es una propiedad termodinámica que determina si un sistema se encuentra, o no, en equilibrio térmico con otros".
- se puede demostrar que: cuando varios sistemas están en equilibrio térmico, en cada sistema hay una función de sus variables de estado (función distinta para cada sistema) cuyos valores coinciden: dicho valor numérico común es la temperatura empírica: θ
- en cada isoterma, $\theta = cte \Rightarrow \theta_I = \theta_{I^*}, \theta_{II} = \theta_{II^*}, etc.$

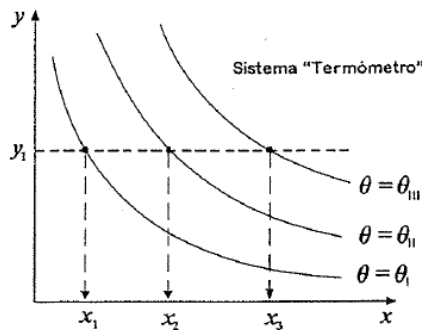
$$\Rightarrow \theta = f_A(x_A, y_A) = f_B(x_B, y_B) = f_C(x_C, y_C) = \dots \quad (2.2)$$
- se llama temperatura empírica " θ " porque es medida con termómetros, aparatos físicos susceptibles de errores de medida. Más adelante hablaremos de temperatura de G.I. y finalmente de temperatura absoluta.

2.1.4 Escalas termométricas de temperatura

Establecer una escala de temperaturas consiste en asignar un valor a cada conjunto de isothermas correspondientes (valor distinto para cada conjunto de isothermas). Para ello:

- 1º/ se elige un cierto sistema como patrón → **termómetro**
- 2º/ se adoptan reglas para asignar un valor numérico a la temperatura asociada a cada isoterma.
- 3º/ a la temperatura de cualquier otro sistema en equilibrio térmico con el termómetro se le asignará el mismo valor numérico.

■ ESCALA TERMOMÉTRICA:



En el diagrama $x - y$ del sistema termómetro, se elige una trayectoria cómoda, por ejemplo: $y = y_1$, que corta a las isothermas en distintos valores de x , por lo que en cada punto de $y = y_1$ hay una temperatura empírica θ diferente, es decir: $\theta = f(x, y_1)$

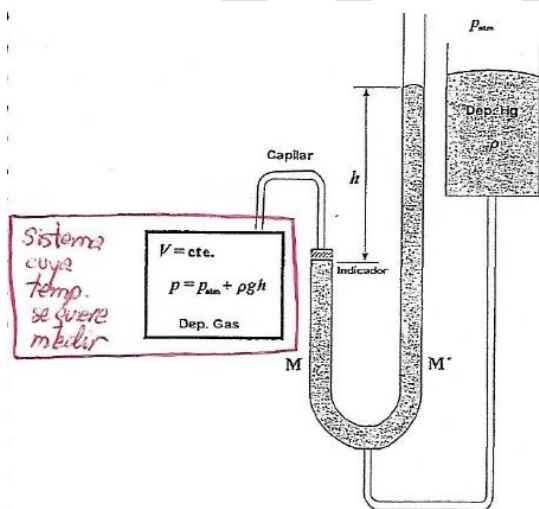
A la variable “ x ” se le llama “variable o magnitud termométrica”, que define al termómetro y a la relación “ $\theta = f(x, y_1)$ ”, se le llama “ecuación termométrica”

La función que asigna un valor, o temperatura empírica θ , a cada valor de x (isoterma), debe ser: continua (sin puntos singulares), biunívoca y monótona (en general de derivada positiva, para que sean del mismo signo el crecimiento de θ y x). Por lo demás, se puede elegir la función de forma arbitraria.

Por ejemplo: una función lineal, que es la más sencilla (podría ser cualquier otra: logarítmica, inversa, potencial, exponencial, etc. pero, no tiene sentido complicar la escala)

Ejemplos típicos de termómetros usados en la práctica

Termómetro	Magnitud termométrica; x
Gas mantenido a volumen cte.	$x = p$ (presión del gas)
Gas mantenido a presión cte.	$x = V$ (presión del gas)
Columna líquida en tubo capilar.	$x = L$ (longitud de líquido en tubo)
Resistencia eléctrica	$x = R$ (resistencia eléctrica)
Par termoeléctrico (Termopar)	$x = \epsilon$ (f.e.m. térmica)



TERMÓMETRO DE GAS A VOLUMEN CTE: el gas está contenido en un depósito rígido que comunica con la columna de mercurio M a través de un tubo capilar; el volumen del gas se mantiene cte. ($y_1 = V = cte$), obligando a que el mercurio siempre alcance la posición del indicador situado en la columna M, lo que se consigue ajustando la altura del depósito de Hg.

La diferencia de altura “ h ” entre las columnas de mercurio M y M’ se mide cuando el depósito de gas está en equilibrio térmico con el sistema cuya temperatura se desea medir, tomando la presión del gas el valor: $x = P = P_a \pm \rho \cdot g \cdot h$ (es decir: la variable termométrica se puede calcular, midiendo “ h ”

Los termómetros de gas a volumen cte presentan distintas fuentes de error: presencia de gas en algunos espacios muertos, en el capilar hay un ligero gradiente de presiones y temperaturas, algo de gas es absorbido por las paredes del depósito y del tubo capilar, sobre todo cuanto menor es la temperatura que se desea medir, los resultados dependen de la naturaleza del gas y de la cantidad de masa de este.

Escala de temperatura empírica:

- es el conjunto de valores numéricos obtenidos a partir de las “ecuaciones termométricas”: $\theta = f(x, y_1)$
- si se utilizan termómetros distintos, podrían darse valores distintos de θ para mismos valores de: x, y_1 del sistema (por eso el valor de θ es empírico)

■ **CONSTRUCCIÓN DE ESCALAS DE TEMPERATURA:**

Para definir una escala termométrica se necesita definir lo siguiente:

- 1º/ la variable termométrica → “x”
- 2º/ la función termométrica → “ $\theta = f(x, y_1)$ ” (sabiendo que “ $y_1 = cte$ ”)
- 3º/ los punto(s) de referencia → para calibración

Dos etapas históricas en la construcción de escalas de temperatura:

a/ Antes de 1954:

- se adoptaba como función, una ec. tipo lineal $\Rightarrow \theta = a \cdot x + b$
- que pasa por dos puntos de referencia y queda $\Rightarrow \theta - \theta_1 = \frac{\theta_2 - \theta_1}{x_2 - x_1} \cdot (x - x_1)$ (2.3)
- se fijan los dos puntos de referencia:

	Escala Celsius	Escala Fahrenheit
x_1	$\theta_1 = 0$	$\theta_1 = 32$
x_2	$\theta_2 = 100$	$\theta_2 = 212$
- “pto. fusión hielo” a $p_{ambiente} = 1 [atm]$
- “pto. ebullición agua” a $p_{ambiente} = 1 [atm]$
- (se definieron dos escalas: Celsius y Fahrenheit, a las que se asignaron los valores indicados)

• **Escala Celsius:** $\theta_1 = 0$ y llamando: $\bar{\alpha}_{12} = \frac{(x_2 - x_1)}{x_1 \cdot \theta_2} \Rightarrow \theta = \frac{(x/x_1) - 1}{\bar{\alpha}_{12}}$ (2.4)

- ¡OJO!: ec. lineal con “x” pero, no es proporcional a “x”
- líquidos: $\bar{\alpha}_{12} \rightarrow$ varía mucho según el líquido
- gases: $\bar{\alpha}_{12} \approx cte = 1/273,15$ (por lo que es más fiable la medición con termómetro de gas)
- en el caso particular de termómetros de gas a volumen cte. ($y_1 = V$), y con variable termométrica la presión ($x = P$): la escala tiene un límite inferior natural (no necesariamente accesible) que correspondería a: $x = P = 0 \Rightarrow \theta = \frac{-1}{\bar{\alpha}_{12}} = -273,15 [^{\circ}C]$

• **Escala Absoluta o Kelvin:**

- por lo que se define una nueva escala cuyo origen coincide con el límite natural de la escala anterior: $\theta_K = \theta_C + 273,15 [K]$ (2.5)
- permite establecer relaciones de proporcionalidad entre θ y x , es decir: en el diagrama $x-\theta$ (con $x = P$), la recta pasa por el origen de coordenadas (a: $P = 0 \Rightarrow \theta = 0$), lo cuál no sucede con la escala relativa o Celsius.

b/ Después de 1954:

La X Conferencia Internacional de Pesas y Medidas (1954) acordó tomar como puntos fijos de la escala:

- “pto. cero”: queda fijado de forma **absoluta** en la escala termodinámica (ver 2º Principio: Tema 4)
- “pto. triple del agua”: estado en el que, al coexistir en equilibrio las tres fases, la temperatura y presión son **rigurosamente** fijas (en el caso anterior, a presión ambiental distinta de 1 [atm], los pto. normales de fusión y ebullición del agua, serían distintos de 0 [°C] y 100 [°C], respectivamente). Es decir, el pto. triple del agua se dá, exactamente cuando:

Temperatura: $\theta_{K-PT} = 273,16 [K] \rightarrow \theta_{C-PT} = 0,01 [^{\circ}C]$ (2.6)

Presión: $611,73 [Pa] = 0,0060373057 [atm]$

Es decir:

- la ec. tipo lineal, queda proporcional $\Rightarrow \theta = a \cdot x$
- que pasa por dos puntos y queda $\Rightarrow \theta = \frac{\theta_{PT}}{x_{PT}} \cdot x$ (ya que: $x_1 = 0 \rightarrow \theta_1 = 0 [K]$)

- siendo los dos puntos de referencia:

- “pto. cero absoluto”
- “pto. triple del agua”

	Escala Kelvin	Escala Celsius
$x_1 = 0$	$\theta_1 = 0$	$\theta_1 = -273,15$
$x_2 = x_{PT}$	$\theta_2 = 273,16$	$\theta_2 = 0,01$

• **Escala Celsius:** - ahora queda redefinida como función de la escala Kelvin (o absoluta), es decir:

$$\theta_C = \theta_K - 273,15 \quad [^\circ C] \quad (2.7)$$

- desaparece la referencia a puntos de fusión y ebullición del agua.

• **Escala Absoluta o Kelvin:**

- al tomar como ref. el “pto. cero”, la función lineal, queda como función proporcional: $\theta = a \cdot x$

$a = cte. arbitraria$

$x = variable\ termométrica$

$\theta(x) = temperatura\ del\ termómetro$

$$\theta(x) = a \cdot x \quad (2.8)$$

- por lo que la razón entre dos temperaturas es igual a la razón entre los valores de la prop. termométrica

$$\theta(x_1)/\theta(x_2) = x_1/x_2 \quad (2.9)$$

- “a” se determina eligiendo un patrón arbitrario en un estado fácilmente reproducible, llamado “punto fijo”

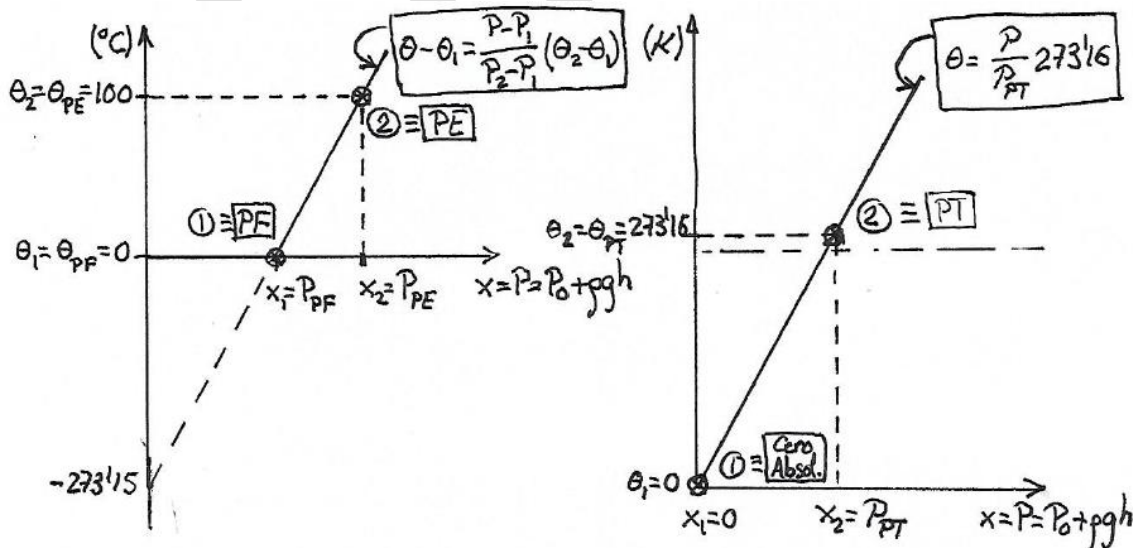
$$\theta(x) = (\theta_{PF}/x_{PF}) \cdot x \quad (2.10)$$

- en 1954 se eligió el punto triple del agua:

$$\theta(x) = 273,16 \cdot (x/x_{PT}) \quad [K] \quad (2.11)$$

- que en caso de termómetro de gas a vol. cte. ($x = P$):

$$\theta(p) = 273,16 \cdot (P/P_{PT}) \quad [K] \quad (2.12)$$



P_{PF} = presión del gas del depósito en equilibrio térmico con un sist. con agua en pto. de fusión
 P_{PE} = presión del gas del depósito en equilibrio térmico con un sist. con agua en pto. de ebullición

P = presión del gas del depósito en equilibrio térmico con el sist. cuya temperatura se va a medir
 P_{PT} = presión del gas del depósito en equilibrio térmico con un sist. con agua en pto. triple

- ¡OJO!: - la escala (2.12) sigue siendo empírica porque el valor de P varía ligeramente de un gas a otro para un mismo sistema en equilibrio térmico.

- para evitar la dependencia de la escala del gas utilizado, se utiliza la “escala de Gas Ideal”

2.1.5 Temperatura en la escala del Gas Ideal

Suponemos: • un termómetro de gas a volumen cte.

Experiencia: • en su depósito hay un gas "A" y masa: " m_{A1} "

- se mide la presión de "A", cuando el depósito está en contacto con:

a/ agua en su pto. triple $\rightarrow (P_{PT})_{A1}$

b/ vapor de agua saturado a 10^5 [Pa] (PEN) $\rightarrow (P_V)_{A1}$

- se calcula el valor de la temperatura (2.12) $\rightarrow (\theta_V)_{A1} = 273,16 \cdot [(P_V)_{A1}/(P_{PT})_{A1}]$ [K]

• se reduce la masa a: " $m_{A2} < m_{A1}$ "

- se mide la presión de "A", cuando el depósito está en contacto con:

a/ agua en su pto. triple $\rightarrow (P_{PT})_{A2} < (P_{PT})_{A1}$

b/ vapor de agua saturado a 10^5 [Pa] (PEN) $\rightarrow (P_V)_{A2} < (P_V)_{A1}$

- se calcula el valor de la temperatura (2.12) $\rightarrow (\theta_V)_{A2} = 273,16 \cdot [(P_V)_{A2}/(P_{PT})_{A2}]$ [K]

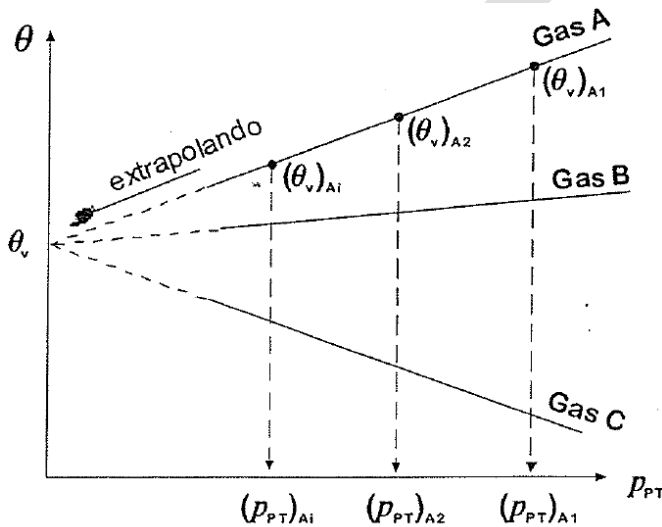
• se repite con otras masas m_{Ai} : " $m_{Ai} < \dots < m_{A2} < m_{A1}$ "

- se mide la presión de "A", cuando el depósito está en contacto con:

a/ agua en su pto. triple $\rightarrow (P_{PT})_{Ai} < \dots < (P_{PT})_{A2} < (P_{PT})_{A1}$

b/ vapor de agua saturado a 10^5 [Pa] (PEN) $\rightarrow (P_V)_{Ai} < \dots < (P_V)_{A2} < (P_V)_{A1}$

- se calcula el valor de la temperatura (2.12) $\rightarrow (\theta_V)_{Ai} = 273,16 \cdot [(P_V)_{Ai}/(P_{PT})_{Ai}]$ [K]



Llevando los valores de $(\theta_V)_{Ai}$ al gráfico y extrapolando para $p_{PT} \rightarrow 0$, tenemos:

$$(\theta_V) = \lim_{p_{PT} \rightarrow 0} (\theta_V)_{Ai} = \lim_{p_{PT} \rightarrow 0} 273,16 \cdot \left(\frac{(P_V)_{Ai}}{(P_{PT})_{Ai}} \right) \quad (2.13)$$

Se observa que se obtiene el mismo valor de (θ_V) :

- usando cualquier gas: "A", "B", "C", etc.

- midiendo cualquier otra temperatura θ de un sistema (en lugar de PEN).

Temperatura de GI (Gas Ideal): se define como:

$$T = 273,16 \cdot \lim_{p_{PT} \rightarrow 0} \left(\frac{P}{p_{PT}} \right) \quad (2.14)$$

Inconvenientes de la escala de GI:

- esta forma de medir la temperatura es incomoda ya que, para cada medición de la temperatura de un sistema, obliga a realizar muchas determinaciones usando cada vez menos cantidad de gas y extrapolar los resultados a cero.

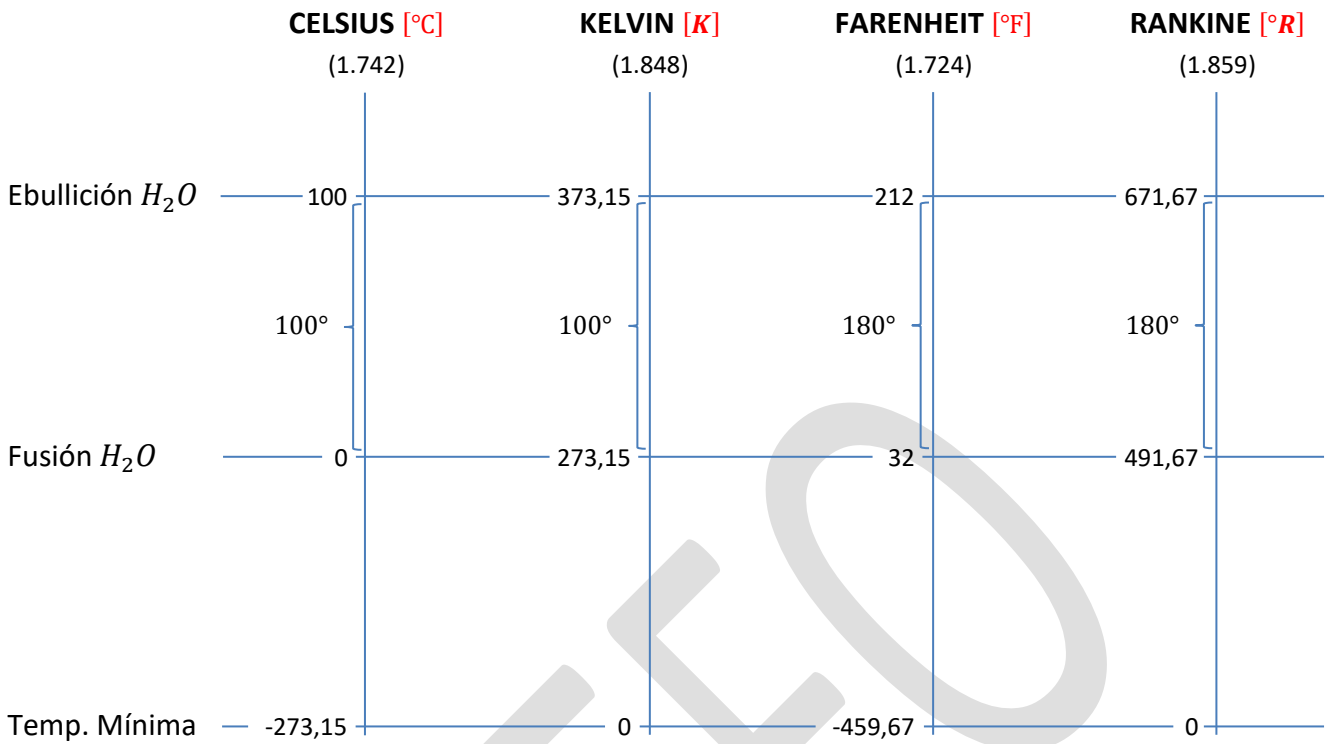
- aunque la escala de temperaturas de gas ideal así concebida es independiente del tipo de gas usado, no lo es de su naturaleza. El gas "He" es el más útil porque:

a/ a altas temperaturas no se difunde con el material del depósito que lo contiene.

b/ licúa a temperatura inferior a los demás gases: se puede medir hasta $0,5$ [K] con ^3He a baja presión.

Temperatura Absoluta: con el 2º Principio se definirá una escala Absoluta de temperaturas (T), independiente de las propiedades y naturaleza de cualquier sustancia con la que se trabaje. Se verá que en el intervalo de temperaturas en el que se puede utilizar un termómetro de gas a volumen cte., las escalas de temperatura de Gas Ideal y la Absoluta (escala Kelvin), son idénticas (ver Apto. 4.8).

■ ESCALAS TERMOMÉTRICAS:



- Equivalencia de grados:

$$1[°C] = 1[K] = 1,8[°F] = 1,8[°R]$$

- Equivalencia de temperaturas:

$$[K] = [°C] + 273,15$$

$$[°F] = \frac{9}{5}[°C] + 32$$

$$[°R] = \frac{9}{5}([°C] + 273,15)$$

$$[°C] = [K] - 273,15$$

$$[°F] = \frac{9}{5}[K] - 459,67$$

$$[°R] = \frac{9}{5}[K]$$

$$[°C] = \frac{5}{9}([°F] - 32)$$

$$[K] = \frac{5}{9}([°F] + 459,67)$$

-

$$[°R] = [°F] + 459,67$$

$$[°C] = \frac{5}{9}[°R] - 273,15$$

$$[K] = \frac{5}{9}[°R]$$

$$[°F] = [°R] + 459,67$$

-

2.2 EC. DE ESTADO TÉRMICA DE SISTEMAS HOMOGÉNEOS

Expresa la relación que existe entre las tres propiedades primarias termodinámicas: T, P, v (también llamadas habitualmente como: “variables de la ec. de estado térmica”)

Cada sustancia se comporta de distinta forma por lo que, tiene su propia ec. de estado térmica.

Formas de la ec. de estado térmica de sistemas homogéneos (2 variables) $\left\{ \begin{array}{l} v = v(T, P) \quad [K] \quad (2.15a) \\ P = P(T, v) \quad [Pa] \quad (2.15b) \\ T = T(P, v) \quad \left[\frac{m^3}{mol} \right] \quad (2.15c) \end{array} \right.$

2.3 COEF. TÉRMICOS

Se definen así:

a/ Coef. de expansión isobárico: (o de dilatación cubica): $\alpha = \frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (\geq 0) \quad [K^{-1}] \quad (2.16)$

b/ Coef. de compresibilidad isoterma: $\kappa_T = \kappa = -\frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad (\geq 0) \quad [Pa^{-1}] \quad (2.17)$

Coef. de compresibilidad isoentrópico (o adiabático): $\kappa_S = -\frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_S \quad (\geq 0) \quad [Pa^{-1}] \quad (2.18)$

c/ Coef. piezométrico: $\beta = \frac{1}{P} \cdot \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v \quad (\leq 0) \quad [K^{-1}] \quad (2.19)$

■ RELACIÓN ENTRE LOS COEFICIENTES TÉRMICOS: $\beta = \frac{\alpha}{P \cdot \kappa_T} \quad (\text{ver Demo}) \quad [K^{-1}] \quad (2.20)$

Demo:
 - partimos de: $P = P(T, v): \quad \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_P \cdot \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_T \stackrel{(E.5)}{=} -1 \Rightarrow \underset{(2.19)}{\beta \cdot P} \cdot \underset{(2.16)}{\left(\frac{1}{\alpha \cdot v} \right)} \cdot \underset{(2.17)}{(-\kappa_T \cdot v)} = -1 \Rightarrow \beta = \frac{\alpha}{P \cdot \kappa_T}$

Notas: $\kappa = \kappa_T \geq 0 \rightarrow$ por estabilidad termodinámica: ver Tema-7 \rightarrow ec. (7.26)
 α y $\beta \rightarrow$ mismo signo (2.20): generalmente son positivos, aunque en algunas condiciones pueden ser negativos (ambos mismo signo, siempre)

2.4 EC. DIFERENCIALES DE LAS VARIABLES DE EC. ESTADO TÉRMICA

Las variaciones diferenciales de las variables de la ec. estado térmica se pueden expresar en función de los coeficientes térmicos (que se calcularán conociendo la ec. estado térmica), así:

$$(2.15a): v = v(T, P) \quad \rightarrow \quad dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \cdot dP \quad \rightarrow \quad \boxed{dv = v \cdot \alpha \cdot dT - v \cdot \kappa_T \cdot dP} \quad \left[\frac{m^3}{mol}\right] \quad (2.21a)$$

$$(2.15b): P = P(T, v) \quad \rightarrow \quad dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \cdot dT + \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \cdot dv \quad \rightarrow \quad \boxed{dP = P \cdot \beta \cdot dT - \frac{1}{v \cdot \kappa_T} \cdot dv} \quad [Pa] \quad (2.21b)$$

$$(2.15c): T = T(P, v) \quad \rightarrow \quad dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v \cdot dP + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \cdot dv \quad \rightarrow \quad \boxed{dT = \frac{1}{P \cdot \beta} \cdot dP + \frac{1}{v \cdot \alpha} \cdot dv} \quad [K] \quad (2.21c)$$

■ RELACIÓN ENTRE VARIACIONES DE LOS COEFICIENTES TÉRMICOS:

- multiplicando (2.21a), por $\frac{1}{v}$: $\frac{dv}{v} = d(\ln v) = \alpha(P, T) \cdot dT - \kappa(P, T) \cdot dP$ (2.22)

- al ser $d(\ln v)$ diferencial exacta, se cumple Schwarz: $\boxed{\left.\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right|_T = -\left.\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right|_P}$ (2.23)

2.5 APÉNDICE: CONCEPTO MATEMÁTICO DE LA TEMPERATURA EMPÍRICA

Suponemos que: - tenemos tres sistemas cerrados: A , B y C
 - sus estados se fijan con dos variables de estado: (x, y)

Experiencia: - si A y C están en equilibrio: $F_{AC}(x_A, y_A, x_C, y_C) = 0 \Rightarrow y_C = G_{AC}(x_A, y_A, x_C)$ (2.24)

- si B y C están en equilibrio: $F_{BC}(x_B, y_B, x_C, y_C) = 0 \Rightarrow y_C = G_{BC}(x_B, y_B, x_C)$ (2.25)

- como \forall prop. termod. del sistema C se puede escribir: $h = h(x_C, y_C)$

- se tendrá: $h = h\{x_C, G_{AC}(x_A, y_A, x_C)\} = h\{x_C, G_{BC}(x_B, y_B, x_C)\}$ (2.26)

- por otra parte, de todas estas propiedades h , habrá alguna φ que tenga en cuenta que A y B también están en equilibrio (según el Principio Cero).

- por lo que también se tendrá: $\varphi = \varphi\{x_C, G_{AC}(x_A, y_A, x_C)\} = \varphi\{x_C, G_{BC}(x_B, y_B, x_C)\}$ (2.27)

- y por tanto: $F_{AB}(x_A, y_A, x_B, y_B) = 0$ (2.28)

- finalmente, como en (2.33a) no aparece la variable y_C , esto obliga a que φ tenga la forma:

$$\varphi\{x_C, G_{AC}(x_A, y_A, x_C)\} = \theta_A(x_A, y_A) \cdot \eta(x_C) + \xi(x_C)$$

$$\varphi\{x_C, G_{BC}(x_B, y_B, x_C)\} = \theta_B(x_B, y_B) \cdot \eta(x_C) + \xi(x_C)$$

- de (2.32c) tenemos: $\theta = \theta_A(x_A, y_A) = \theta_B(x_B, y_B) = \theta_C(x_C, y_C)$ (2.29)

Conclusión: - para cada sistema, las propiedades de estado (x_k, y_k) y las funciones θ_k pueden ser diferentes pero, dichas funciones adoptan el mismo valor numérico θ en el equilibrio térmico entre los distintos sistemas.