

Relaciones entre derivadas parciales

El volumen puede escribirse en función de T y P.

$$V = V(T, P)$$

Para dos estados de equilibrio próximos de un Sistema, la diferencia de volumen dV puede expresarse como:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (1)$$

También podemos considerar que $P = P(V, T)$ y por el mismo razonamiento:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT \quad (2)$$

Si sustituimos dP (dado por la ecn. 2) en la ecuación (1) y agrupamos los coeficientes de dV y dT.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT \right]$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$

$$\left[1 - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \right] dV = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] dT \quad (3)$$

Amplíemos la ecuación (3) para dos estados de equilibrio próximos. En particular, para dos estados a igual Temperatura, pero de volúmenes diferentes, $dT=0$, $dV \neq 0$, para satisfacer la ecuación anterior debe cumplirse:

$$1 - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$$

O sea,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

Del mismo modo, podemos tener $dV=0$, $dT \neq 0$, se cumple:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = -1$$

Que puede escribirse como:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1$$

Nota: Se observa en esta ecuación que el denominador de cualquier derivada parcial es el numerador de la siguiente y que los símbolos V, P, T aparecen cíclicamente en cada una de las derivadas parciales.