

7. MÉTODOS ANALÍTICOS Y APLICACIONES

En los Capítulos precedentes evitamos referirnos a sistemas particulares, para subrayar que las leyes de la Termodinámica no dependen de las propiedades de los sistemas y los procesos a los que las aplicamos. Pero ese punto de vista necesariamente limita los ejemplos que se pueden presentar. Ahora que hemos casi completado la fundamentación de la Termodinámica, podemos desarrollar las aplicaciones de las dos Leyes y mostrar algunos ejemplos.

En este Capítulo vamos a introducir nuevas funciones termodinámicas y mostraremos el empleo de la técnica de la derivación cruzada. Las funciones que vamos a considerar son combinaciones de la energía interna con otras funciones de estado, y se eligen para facilitar el estudio de ciertas clases de problemas. Las técnicas de derivación cruzada permiten obtener fácilmente relaciones útiles entre las variables termodinámicas, como las relaciones de Maxwell. Estas relaciones son consecuencia de los postulados básicos de la Termodinámica y de que las funciones termodinámicas son variables de estado.

Expresión combinada de la Primera y Segunda Ley

Recordamos la expresión combinada de la Primera y Segunda Ley (ec. 6.4):

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV \quad (7.1)$$

que podemos también escribir en la forma

$$dE = TdS - pdV \quad (7.2)$$

Estas ecuaciones valen para cualquier cambio de estado, sea o no reversible el proceso (pues no dependen de que se cumplan $dS = dQ_R/T$ y $pdV = dW$), porque la energía y la entropía son funciones de estado y sus valores no dependen del proceso mediante el cual se llegó a ese estado. Podemos entonces utilizar estas ecuaciones *sin preocuparnos* de la reversibilidad o no de los procesos, porque valen *siempre* con la única condición que los estados inicial y final estén bien definidos termodinámicamente, o sea sean estados de equilibrio. Por supuesto, las ecuaciones (7.1) y (7.2) se aplican únicamente cuando el trabajo es de compresión o de expansión. Veremos oportunamente como se deben modificar para incluir otros tipos de trabajo y daremos ejemplos.

Definición de nuevas funciones de estado

La Primera y Segunda Ley garantizan la existencia de dos funciones de estado: la energía y la entropía, que dependen del estado del sistema y no de cómo se llegó a él. Ésta es una propiedad de fundamental importancia y significa que para calcular la diferencia de energía interna (o de entropía) entre dos estados de un sistema podemos utilizar cualquier proceso reversible (físicamente factible) que se nos antoje y que facilite los cálculos, no importa cuán idealizado sea¹. La diferencia así calculada es la misma que se obtiene en cualquier otro proceso que conecte los mismos estados, por complicado que éste sea. Tal cosa no ocurre ni con el trabajo ni con el calor, que no son funciones de estado.

¹ Por ejemplo, la ec. (7.2) nos dice que dE se puede calcular considerando un proceso a V constante seguido de un proceso a S constante, o viceversa.

Las ecuaciones diferenciales (7.1) y (7.2) tienen como variables a E , S y V , mientras que p y T aparecen solamente en los coeficientes. No siempre estas variables son las más adecuadas para resolver problemas. En la mayoría de los casos las variables “naturales” involucran p , V ó T , puesto que estas magnitudes se controlan más fácilmente en un experimento y se pueden medir directamente. Es útil entonces definir nuevas variables de estado, cuyas ecuaciones diferenciales contengan variables más convenientes del punto de vista práctico. Buena parte de la Termodinámica consiste en la búsqueda de funciones de estado útiles.

La entalpía

La ecuación (7.2) para E tiene como una de las variables independientes el volumen, pero a veces es mejor tener como variable independiente la presión en lugar de V . Esto se logra definiendo una nueva función de estado H , llamada *entalpía*, del modo siguiente:

$$H \equiv E + pV \quad (7.3)$$

Puesto que E , p y V son funciones de estado, H también lo es. Para un proceso reversible, la Primera Ley se escribe $dE = dQ_R - pdV$. Si diferenciamos la (7.3) y reemplazamos dE por esta expresión resulta

$$dH = dQ_R + Vdp \quad (7.4)$$

Usando la Segunda Ley en la forma $dQ_R = TdS$ en (7.4) resulta

$$dH = TdS + Vdp \quad (7.5)$$

que es la ecuación diferencial para la entalpía.

La entalpía es útil en problemas que involucran cantidades de calor (por ejemplo calores de reacción o capacidades caloríficas) cuando la presión es una variable importante. El calor no es una magnitud fácil de manejar porque no es una función de estado, y entonces no tenemos la libertad de imaginar a nuestro antojo caminos idealizados para determinarlo. Conviene entonces relacionar las cantidades de calor que nos interesan con funciones de estado, porque las variaciones de funciones de estado sí se pueden calcular usando cualquier proceso idealizado que se nos ocurra. Por ejemplo, de la ec. (7.4) y de la definición de capacidad calorífica dada por la ec. (4.10) encontramos que la capacidad calorífica a presión constante es

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (7.6)$$

Puesto que C_p es la derivada de una función de estado, es también una función de estado.

Observando la (7.4) vemos que en un proceso a presión constante (*isobárico*) el segundo término del miembro derecho es nulo, e integrando obtenemos (el significado del subcripto p es obvio)

$$\Delta H = Q_p \quad (7.7)$$

Luego, para procesos isobáricos podemos estudiar los efectos caloríficos usando la entalpía.

Los procesos a volumen constante no son tan comunes en los experimentos como los procesos a presión constante, pero si estamos interesados en procesos a volumen constante (*isocóricos*), las ecuaciones análogas a (7.6) y (7.7) son:

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (7.8)$$

y

$$\Delta E = Q_V \quad (7.9)$$

Vemos que la energía interna y la entalpía juegan roles similares en los procesos a volumen constante y a presión constante, respectivamente.

Como ejemplo del uso de la función entalpía vamos a considerar la relación entre C_p y C_V . Para ello diferenciamos la ec (7.3) para obtener

$$dH = dE + p dV + V dp \quad (7.10)$$

Ahora bien, para la mayoría de los fluidos simples basta especificar dos variables para determinar el estado del sistema (porque hay una ecuación de estado para la única especie presente). Si elegimos como variables independientes a V y T , podemos expresar dE en la forma

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad (7.11)$$

Sustituyendo esta expresión en la ec. (7.10) resulta

$$dH = C_V dT + V dp + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad (7.12)$$

Si ahora dividimos por dT y consideramos procesos a presión constante ($dp = 0$) obtenemos

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7.13)$$

Hasta aquí sólo usamos la Primera Ley. Veremos más adelante que si usamos también la Segunda Ley podemos avanzar más y expresar $(\partial E / \partial V)_T$ en términos de propiedades que se miden más fácilmente.

Sucede que para muchos gases $(\partial E / \partial V)_T$ es despreciable frente a p ; en ese caso la ec. (7.13) expresa la diferencia entre C_p y C_V en términos de cantidades que se pueden obtener a partir de la ecuación de estado. Luego, si medimos C_p y la ecuación de estado, no hace falta medir C_V , lo que es harto difícil de hacer para un gas.

La energía libre o función de Helmholtz

La *energía libre* (también llamada *función de Helmholtz*) es una función de estado que se utiliza en problemas en que T y V son las variables naturales. Se define como

$$F \equiv E - TS \quad (7.14)$$

Podemos escribir la expresión combinada de la Primera y Segunda Ley en términos de dF . Por definición:

$$dF = dE - TdS - SdT \quad (7.15)$$

y sustituyendo la expresión de dE (ec. (7.2)) encontramos

$$dF = -SdT - pdV \quad (7.16)$$

que muestra que las variables independientes explícitas de la función de Helmholtz son T y V . Esta función es especialmente útil para estudiar procesos a volumen constante o a temperatura constante. Para procesos isotérmicos $dF = -pdV$ de modo que la variación de la función de Helmholtz es igual al trabajo reversible. Por este motivo también se la llama *función trabajo* y en algunos textos se la designa con el símbolo A (del alemán “Arbeit”, que significa trabajo).

La función de Gibbs

La *función de Gibbs*² es una función de estado que se utiliza en problemas en que T y p son las variables naturales. Se define como

$$G \equiv E + pV - TS = H - TS \quad (7.17)$$

La ecuación diferencial para la función de Gibbs se deduce de manera análoga al caso de la función de Helmholtz y resulta

$$dG = -SdT + Vdp \quad (7.18)$$

Puesto que las variables independientes que figuran en la ec (7.18) son T y p , la función de Gibbs es de utilidad para estudiar procesos isotérmicos y/o isobáricos.

Potenciales termodinámicos o funciones características

Las cuatro funciones de estado $E(S,V)$, $F(T,V)$, $G(T,p)$ y $H(S,p)$ que definimos hasta ahora se denominan *potenciales termodinámicos* o también *funciones características* pues tienen la propiedad de que *si se las conoce en función de sus variables naturales, entonces todas las propiedades termodinámicas del sistema se pueden calcular por simple diferenciación*. Sin embargo, si conocemos un potencial como función de variables que no son sus variables naturales, *no podemos* obtener el resto de las propiedades termodinámicas por simple derivación: hace falta hacer integraciones, lo que introduce *constantes de integración desconocidas*. Para que E sea una función característica la tenemos que conocer como función de S y V , que son sus variables naturales. Lo mismo vale para F , G y H en relación con sus respectivas variables naturales.

Las definiciones que hemos dado pueden parecer algo arbitrarias, lo cual en cierta medida es verdad. Se han introducido y usado otras funciones³. Siempre y cuando las variables indepen-

² En homenaje a Josiah Willard Gibbs (1839-1903) cuyos trabajos sobre la teoría termodinámica transformaron la Físicoquímica de una ciencia empírica a una ciencia deductiva.

³ Ver por ejemplo H. B. Callen, *Termodinámica*, donde el tema se discute con amplitud.

dientes explícitas de la función correspondan a las variables naturales del sistema que estamos estudiando, esa función es conveniente para estudiar el sistema.

Hay un método general llamado *transformación de Legendre* que permite construir nuevas funciones de estado del tipo que se desee. Sea una función de estado $f = f(x, y)$ de dos variables de estado x, y , que satisface la relación

$$df = udx + vdy \quad (7.19)$$

donde u y v son también variables de estado. Supongamos que queremos modificar nuestra descripción del sistema, pasando a describirlo mediante una función $g = g(u, y)$ que satisface una relación similar a la (7.19) en términos de du y dy . La manera de hacerlo es definir

$$g = f - ux \quad (7.20)$$

y se verifica fácilmente que g satisface la relación

$$dg = -xdu + vdy \quad (7.21)$$

Volviendo a las funciones características $E(S, V)$, $H(S, p)$, $F(T, V)$ y $G(T, p)$, recordamos las cuatro correspondientes expresiones diferenciales de la Primera y Segunda Ley:

$$dE = TdS - pdV \quad (7.22)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (7.23)$$

$$dF = -SdT - pdV \quad (7.24)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (7.25)$$

Observemos de paso, que cualquiera de las relaciones (7.22)-(7.25) se puede reordenar algebraicamente para obtener otras funciones características. Por caso, se puede siempre (en principio) resolver $E = E(S, V)$ para obtener, digamos, $S = S(E, V)$, de modo que S es la función característica para energía y volumen, así como E es la función característica para la entropía y el volumen.

Como ejemplo del uso de los potenciales termodinámicos, vamos a calcular las propiedades de un sistema suponiendo que se nos ha dado la función de Helmholtz $F(T, V)$.

Las propiedades que queremos encontrar son: la energía, la entropía, la presión, las capacidades caloríficas a presión y a volumen constante y las propiedades termomecánicas (compresibilidad y coeficientes de expansión térmica a presión y volumen constante), en términos únicamente de F y de sus derivadas respecto de T y V .

De la ecuación diferencial (7.24) para $F(T, V)$ obtenemos en seguida las expresiones para la presión y la entropía:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (7.26)$$

Puesto que por definición $E = F + TS$, resulta

$$E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (7.27)$$

Si diferenciamos esta expresión respecto de T (a V constante) obtenemos C_V :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$$

El cálculo de C_p es algo más complicado. Partimos del resultado (7.13) ya obtenido:

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7.28)$$

Aquí

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T - T \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right]_T \quad (7.29)$$

Resta calcular $(\partial V / \partial T)_p$ en términos de F y sus derivadas. Para llegar al resultado primero tenemos que encontrar una expresión de $(\partial V / \partial T)_p$ en la cual V y T sean las variables independientes en lugar de p y T . Esto se logra escribiendo la identidad

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \quad (7.30)$$

Suponemos ahora que la presión se mantiene constante, esto es $dp = 0$ y resolvemos algebraicamente para $(\partial V / \partial T)_p$. Resulta:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} \quad (7.31)$$

Finalmente, sustituyendo (7.29) y (7.31) en (7.28) y usando la primera de las (7.26) obtenemos

$$C_p = T \left\{ \frac{\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right]_V^2}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \right\} \quad (7.32)$$

El coeficiente de compresibilidad K_T se define como

$$K_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (7.33)$$

La (7.33) se evalúa invirtiendo la derivada y luego usando la expresión de p dada por la (7.26). El resultado es:

$$K_T = -\frac{1}{V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} = -\frac{1}{V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T} \quad (7.34)$$

El *coeficiente de expansión térmica a presión constante* se define como

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7.35)$$

Usando la (7.31) y la primera de las (7.26) resulta:

$$\alpha_p = -\frac{\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right]_V}{V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T} \quad (7.36)$$

Por último el *coeficiente de expansión térmica a volumen constante* se define como

$$\alpha_V \equiv \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (7.37)$$

y su expresión en términos de la función de Helmholtz es:

$$\alpha_V = -\frac{\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right]_V}{\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T} \quad (7.38)$$

Este ejercicio muestra que si conocemos la función de Helmholtz $F(T, V)$ para un sistema, en todo un intervalo de temperaturas y volúmenes, entonces podemos calcular todas sus propiedades termodinámicas en ese intervalo. Sin embargo, debe quedar claro que no se puede determinar la función de Helmholtz a partir de la sola Termodinámica. Es preciso calcularla teóricamente a partir de alguna teoría de la materia, o bien determinarla empíricamente realizando mediciones sobre el sistema. Pero una vez que de alguna forma la llegamos a conocer, entonces podemos calcular a partir de ella todas las demás propiedades termodinámicas. Es sencillo desarrollar un programa similar para las otras funciones características.

Derivación cruzada y relaciones de Maxwell

La técnica de la derivación cruzada se basa en que cuando calculamos la derivada segunda mixta de una función de estado con respecto de sus variables, no importa el orden de derivación. Esto es, si $f = f(x, y)$ es una función de estado de las variables x e y , se cumple

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \right]_y \quad (7.39)$$

Consideremos la expresión de df :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy \quad (7.40)$$

La ec (7.40) se puede escribir en la forma

$$df = M(x, y)dx + N(x, y)dy \quad (7.41)$$

donde

$$M(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y, \quad N(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \quad (7.42)$$

Entonces la (7.39) es equivalente a

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y \quad (7.43)$$

Este resultado nos permite obtener las cuatro relaciones de Maxwell, que vinculan derivadas de la entropía con propiedades termomecánicas. Aplicando la (7.43) a (7.22)-(7.25) se obtiene:

$$\text{M-1} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (7.44)$$

$$\text{M-2} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (7.45)$$

$$\text{M-3} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = p\alpha_V \quad (7.46)$$

$$\text{M-4} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -V\alpha_p \quad (7.47)$$

Estas son las relaciones de Maxwell. Es fácil obtener otras relaciones del mismo tipo resolviendo primero en forma algebraica las ecs. (7.22)-(7.25) para una de las otras funciones de estado, por ejemplo S , V , etc., y luego calculando las derivadas cruzadas. Pero las cuatro relaciones que dimos son las más útiles.

Aplicaciones de las relaciones de Maxwell

Daremos cuatro ejemplos que muestran como se usan las relaciones de Maxwell para simplificar cálculos termodinámicos.

Cálculo de variaciones de entropía

Consideremos la variación de entropía que acompaña una variación de temperatura y volumen de un fluido simple:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (7.48)$$

Usando la tercera relación de Maxwell obtenemos

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = C_V d(\ln T) + p\alpha_V dV \quad (7.49)$$

Luego, si conocemos $C_V(T, V)$ y la ecuación de estado, se puede obtener la variación de entropía por integración. Para un cambio desde un estado 1 a un estado 2 se tendrá:

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V d(\ln T) + \int_{V_1}^{V_2} p\alpha_V dV \quad (7.50)$$

La primera integral se calcula al volumen constante V_1 y la segunda a la temperatura constante T_2 (o viceversa, se calcula la segunda integral a T_1 y la primera a V_2). En realidad veremos en el siguiente ejemplo que si se conoce la ecuación de estado no hace falta tener un conocimiento completo de $C_V(T, V)$.

Antes de mostrar cómo calcular la dependencia de C_V en V a partir de la ecuación de estado, conviene mencionar que el método que usamos aquí se puede aplicar para calcular la variación de cualquier función de estado. Además, las variables independientes no necesitan ser T y V como en el ejemplo, sino que pueden ser T y p o bien p y V .

Dependencia de la capacidad calorífica en p y V

Podemos usar las relaciones de Maxwell para vincular la variación de la capacidad calorífica con la presión y el volumen, con las propiedades termomecánicas del sistema. Por ejemplo, de

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (7.51)$$

obtenemos

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V \quad (7.52)$$

donde aprovechamos que S es una función de estado para intercambiar el orden de derivación. Usando la relación M-3 resulta

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \quad (7.53)$$

Una deducción semejante permite obtener con la ayuda de la relación M-4

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \quad (7.54)$$

La ec. (7.53) (o la (7.54)) establece que si conocemos C_V (o C_p) en un punto de una isoterma, podemos obtener su valor en cualquier otro punto de esa isoterma si tenemos datos de la ecuación de estado. Por ejemplo podemos obtener de la (7.53)

$$(C_V)_2 - (C_V)_1 = T \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV \quad , \quad (T = \text{cte.}) \quad (7.55)$$

En general la integral se tendrá que calcular numéricamente. Un resultado análogo se obtiene para C_p .

Cálculo de variaciones de temperatura

Las relaciones de Maxwell se pueden usar para calcular las variaciones de temperatura que acompañan un cambio de estado. Vamos a considerar tres tipos de procesos:

- a entropía constante,
- a energía constante, y
- a entalpía constante.

El procedimiento es el mismo en todos los casos: (a) se escribe una ecuación diferencial para la magnitud que se mantiene constante, y se iguala a cero su diferencial, (b) se resuelve algebraicamente la ecuación resultante para dT y (c) se usa una relación de Maxwell para obtener un resultado final que involucre solamente capacidades caloríficas y datos de la ecuación de estado.

Procesos a entropía constante

Un ejemplo práctico de proceso a entropía constante es un cambio de estado adiabático y reversible. Claramente T será siempre una variable independiente, pero según el problema de que se trate la segunda variable independiente será V o p . Comenzamos eligiendo V como segunda variable independiente y escribimos

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (7.56)$$

luego imponemos la condición $dS = 0$ y obtenemos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} \quad (7.57)$$

pero $(\partial S / \partial T)_V = C_V / T$; entonces usando la relación M-3 obtenemos:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{pT\alpha_V}{C_V} \quad (7.58)$$

También se podría haber llegado rápidamente al resultado partiendo de la primera relación de Maxwell M-1

La ec. (7.58) se puede integrar (eventualmente en forma numérica) si conocemos C_V y la ecuación de estado. Si las variaciones de temperatura y de volumen son pequeñas podemos escribir la (7.58) en forma aproximada como:

$$\Delta T_S \cong -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V_S = -\frac{pT\alpha_V}{C_V} \Delta V_S \quad (7.59)$$

Si elegimos p en lugar de V como la segunda variable independiente el procedimiento es completamente análogo, y lo dejamos como ejercicio para el lector. El resultado es:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{VT\alpha_p}{C_p} \quad (7.60)$$

que, si las variaciones de temperatura y de volumen son pequeñas, se puede escribir en forma aproximada como:

$$\Delta T_S \cong \frac{VT\alpha_p}{C_p} \Delta p_S \quad (7.61)$$

Este resultado también se puede obtener a partir de la segunda relación de Maxwell M-2.

Procesos a energía constante

Un proceso adiabático en el cual no se realiza trabajo es un ejemplo de proceso a energía constante. Tal vez el caso más conocido sea la expansión libre de Joule, que ya discutimos en el Capítulo 6. Elegimos V como la segunda variable independiente puesto que es una variable independiente natural para E , y escribimos:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \quad (7.62)$$

luego imponemos la condición $dE = 0$ y obtenemos

$$\eta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E = - \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V} \quad (7.63)$$

donde η es el *coeficiente de Joule*. Si recordamos que $(\partial E / \partial T)_V = C_V$ la (7.63) se escribe

$$\eta = - \frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (7.64)$$

Hasta aquí sólo usamos la Primera Ley, pero para expresar $(\partial E / \partial V)_T$ en forma conveniente tenemos que usar también a la Segunda Ley. De $dE = TdS - pdV$ obtenemos

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad (7.65)$$

Usamos ahora la tercera relación de Maxwell y obtenemos finalmente

$$\eta = \frac{p}{C_V} (1 - T\alpha_V) \quad (7.66)$$

que es el resultado buscado. Es fácil ver que $\eta = 0$ para un gas ideal (usando $pV = nRT$).

Si las variaciones de temperatura y de volumen son pequeñas, se puede escribir en forma aproximada que:

$$\Delta T_E \cong \frac{p}{C_V} (1 - T\alpha_V) \Delta V_E = \eta \Delta V_E \quad (7.67)$$

Si comparamos este resultado con la ec. (7.59) vemos que la única diferencia es la presencia del término $p\Delta V / C_V$, cuyo numerador es el trabajo que aparece en el ambiente durante el proceso isoentrópico (no aparece trabajo en el ambiente en el proceso a energía constante). Este término adicional es positivo y por lo tanto la caída de temperatura es mayor en el proceso isoentrópico. Esto era de esperar, pues el trabajo que aparece en el ambiente se hace a expensas de la energía interna del sistema.

Procesos a entalpía constante

Conviene primero describir un dispositivo que permite realizar un proceso *isoentálpico*, puesto que hasta ahora no estudiamos procesos de esta clase. El ejemplo mejor conocido es el de la expansión de Joule-Thomson, que consiste en permitir que un gas que se encuentra inicialmente en un recipiente se expanda en otro recipiente vacío pasando a través de una válvula que produce un estrangulamiento (en el experimento original había un tapón poroso que separaba ambos recipientes) que obliga al gas a fluir muy lentamente⁴. Si el flujo es suficientemente lento, tanto el gas *delante* de la válvula como el gas *detrás* de la válvula tienen presiones y temperaturas bien

⁴ Este efecto, descubierto en 1852, constituyó la base de la industria de la refrigeración que se desarrolló en la segunda mitad del siglo XIX.

definidas. El dispositivo opera de forma de tener un flujo constante, bajo condiciones adiabáticas, y se miden las temperaturas y presiones iniciales y finales.

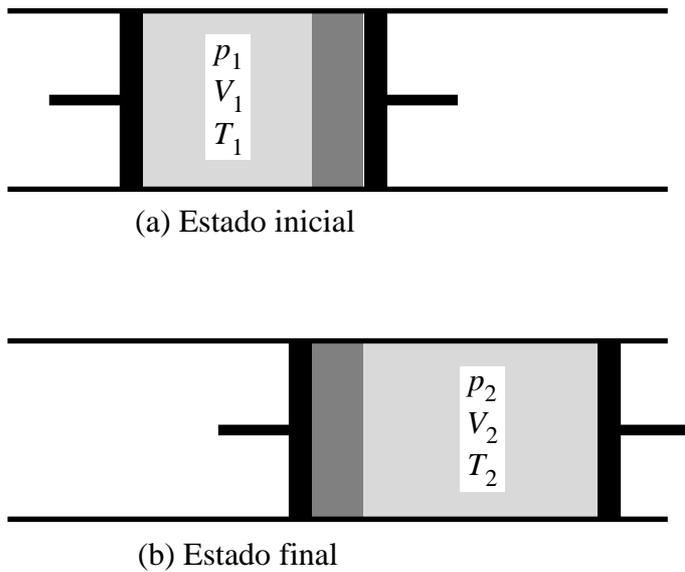


Fig. 7.1. Esquema idealizado de la expansión de Joule-Thomson. Todos los límites son adiabáticos.

porción de gas se puede indicar simbólicamente como $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$. Las cantidades que se miden son $p_2 - p_1$ y $V_2 - V_1$. Imaginemos ahora que llevamos a cabo el mismo cambio de estado con el dispositivo (idealizado) de la Fig. 7.1, consistente en un cilindro con un tapón poroso y dos pistones, el izquierdo que empuja el gas mientras el derecho se va retirando a fin de obligarlo a pasar a través del tapón poroso. Puesto que $Q = 0$ tendremos que $\Delta E = -W$, es decir

$$E_2 - E_1 = -(p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad (7.68)$$

que se puede escribir, recordando la definición de la entalpía (ec. (7.3)), como

$$H_2 = H_1$$

Por lo tanto en este cambio de estado *la entalpía se mantiene constante*.

El cálculo es ahora análogo al que vimos recién cuando estudiamos el coeficiente de Joule, excepto que ahora la segunda variable independiente es p en lugar de V , puesto que es una variable independiente natural para H . El resultado del experimento se suele resumir en la cantidad

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (7.69)$$

que recibe el nombre de *coeficiente de Joule-Thomson*. Escribimos

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (7.70)$$

y como $dH = 0$ resulta (recordando que $C_p = (\partial H / \partial T)_p$) que

$$\eta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad (7.71)$$

Hasta aquí solo usamos la Primera Ley, pero para obtener $(\partial H / \partial p)_T$ en términos de la ecuación de estado hace falta usar la Segunda Ley. De la ecuación diferencial para la entalpía (ec. (7.5)) encontramos

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \quad (7.72)$$

y usando la cuarta relación de Maxwell M-4 obtenemos una expresión de μ en términos de C_p y la ecuación de estado:

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] = \frac{V}{C_p} (T\alpha_p - 1) \quad (7.73)$$

Es fácil verificar que $\mu = 0$ para un gas ideal. Si ΔT y Δp son pequeños podemos escribir la siguiente expresión aproximada para ΔT :

$$\Delta T_H \approx \frac{V}{C_p} (T\alpha_p - 1) \Delta p_H = \mu \Delta p_H \quad (7.74)$$

De nuevo es interesante comparar este resultado con la fórmula (7.60) que da la variación de temperatura en un proceso isoentrópico. La única diferencia es la presencia del término $V\Delta p / C_p$ en la (7.74). Puesto que T y $(\partial V / \partial T)_p$ son siempre positivos el signo de ΔT_S es el mismo que el de Δp_S , luego en una expansión isoentrópica la temperatura disminuye siempre. Esto no es cierto en un proceso isoentálpico, pues μ puede ser positivo, negativo o nulo, según sea la relación $T\alpha_p : 1$. Los tres casos se han observado experimentalmente.

Comentarios

Los pasos que seguimos para calcular analíticamente los varios cambios de temperatura tienen interpretaciones físicas que vale la pena comentar, pues permiten aclarar las técnicas que se usan en Termodinámica. Los procesos reales que ocurren en el laboratorio son casi siempre irreversibles, y el cálculo termodinámico no intenta (y no puede) seguirlos en sus detalles. Lo que se hace es observar los estados inicial y final, y se inventa un proceso reversible que produce el mismo cambio de estado. El cálculo en sí es sencillo, las mayores dificultades conceptuales están en la elección del proceso equivalente. Por ejemplo, la ec. (7.62) corresponde a un proceso reversible que consta de dos pasos y que produce el mismo cambio de estado que la expansión libre de Joule, que es altamente irreversible. Uno de los pasos se efectúa a temperatura constante y el otro a volumen constante. Vemos así que parte de la técnica consiste en usar procesos reversibles ideales equivalentes, que se usan porque a lo largo de ellos el estado del sistema está siempre bien definido termodinámicamente. La otra parte de la técnica es, por supuesto, el uso de funciones de estado, sin cuya existencia sería inútil inventar procesos equivalentes.

Relación entre las capacidades caloríficas

Vamos a mostrar ahora que usando las relaciones de Maxwell se puede expresar una capacidad calorífica a partir de la otra, en términos de la ecuación de estado. Ya consideramos este problema cuando hablamos de la entalpía y adelantamos todo lo posible en base a la Primera Ley. Entonces obtuvimos la ec. (7.13) que ahora reproducimos:

$$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7.75)$$

Se observa que en el primer miembro figuran esencialmente cantidades de calor, mientras que en el segundo miembro aparecen cantidades de trabajo debido al aumento de temperatura a presión constante. El término que viene de p es el trabajo necesario para empujar la atmósfera exterior cuando el volumen aumenta en ΔV , y el término que viene de $(\partial E / \partial V)_T$ se puede interpretar como una suerte de “trabajo interno”. Si $(\partial E / \partial V)_T = 0$ la (7.75) se puede usar para calcular el equivalente mecánico del calor a partir de los calores específicos y la ecuación de estado del gas. Esto fue hecho por la primera vez por J. R. Meyer algunos años antes de los experimentos de Joule con el dispositivo de paletas, pero su cálculo indirecto no tuvo gran repercusión en su momento. La formulación de la Primera Ley resultó convincente sólo después de los experimentos laboriosos, pero directos, de Joule.

Volviendo a la relación entre C_p y C_V , para lograr nuestro objetivo tenemos que usar la Segunda Ley para calcular $(\partial E / \partial V)_T$. Usamos la ec. (7.65) y la tercera relación de Maxwell (M-3) para escribir

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T p \alpha_V - p \quad (7.76)$$

y obtenemos finalmente

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = p V T \alpha_p \alpha_V \quad (7.77)$$

Para un gas ideal resulta $C_p - C_V = nR$.

El mismo resultado se podría haber obtenido directamente usando la Primera Ley y escribiendo

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (7.78)$$

Si dividimos ahora por dT e imponemos la condición $p = \text{cte.}$ resulta

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7.79)$$

que equivale a la ec. (7.77).

El único inconveniente de comenzar una deducción a partir de la Segunda Ley es que a veces el resultado buscado no depende en realidad de la Segunda Ley. Si bien conseguiremos el resultado correcto, podemos formarnos una idea equivocada acerca del *origen* de ese resultado.

En las Secciones siguientes veremos dos ejemplos más: el primero consiste en demostrar la identidad de la escala de temperatura termodinámica T con la escala de temperatura de los gases ideales θ ; el segundo es una deducción de la ecuación de estado adiabática de un gas ideal y lo presentamos para mostrar de que se trata de un resultado independiente de la Segunda Ley, a pesar que muchas de las deducciones que se suelen dar la invocan.

Identidad de las escalas de temperatura de los gases ideales y termodinámica

Recordamos que la ecuación de estado de un gas ideal es $pV = nR\theta$ (ec. (3.4)). Puesto que para muchos gases, la cantidad $(\partial E / \partial V)_T$ es muy pequeña, se suele incorporar a la definición de gas ideal la propiedad $(\partial E / \partial V)_T = 0$. La definición completa de gas ideal es pues

$$pV = nR\theta \quad , \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_\theta = 0 \quad (7.80)$$

donde usamos el subscripto θ en vez de T para ser consistentes. La primera de estas ecuaciones define la escala de temperatura de gas ideal, y la segunda nos dice que la energía interna de un gas ideal depende solamente de la temperatura y es independiente de su volumen. Por lo que atañe a la Termodinámica pura, estas dos ecuaciones expresan hechos independientes y no se pueden deducir la una de la otra.

La escala termodinámica de temperatura es independiente de las propiedades de cualquier sustancia. La razón de temperaturas en esta escala se define como

$$\frac{T_1}{T_2} = - \frac{Q_1}{Q_2} \quad (7.81)$$

donde Q_1 y Q_2 son las cantidades de calor intercambiadas por un motor reversible que opera entre esas dos temperaturas. Esta escala no es conveniente del punto de vista práctico pues sería en extremo engorroso construir un motor reversible y medir con precisión las cantidades de calor intercambiadas por el motor con las fuentes. Queremos ver, por lo tanto, que relación hay entre los números asignados a las temperaturas en esta escala con aquellos de la escala de un termómetro de gas ideal, que es una escala más práctica.

Para esto escribimos las ecs. (7.80) en términos de la escala termodinámica:

$$pV = nf(T) \quad , \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (7.82)$$

Aquí $f(T)$ es una cierta función de T . Nuestro problema es encontrar la función $\theta = f(T)/R$ que nos da la relación entre ambas escalas.

Partimos entonces de propiedad $(\partial E / \partial V)_T = 0$ y usamos $dE = TdS - pdV$ para escribir

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p = 0 \quad (7.83)$$

Podemos usar ahora la relación de Maxwell M-3 y una identidad matemática para obtener:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)\right]_V = 0 \quad (7.84)$$

que nos dice que para un gas ideal debe valer la relación

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)\right]_V = 0 \quad (7.85)$$

Luego el cociente p/T es independiente de la temperatura (a volumen constante), de modo que podemos escribir

$$\frac{p}{T} = g(V) \quad (7.86)$$

donde g es una cierta función (desconocida) del volumen. Sustituyendo p de la (7.82) en la (7.86) y reordenando, obtenemos

$$\frac{f(T)}{T} = \frac{Vg(V)}{n} \quad (7.87)$$

El primer miembro de esta ecuación es función sólo de T y el segundo es función sólo de V . Luego, la única forma de satisfacer la ec (7.87) es que ambos miembros sean iguales a una constante, que podemos llamar R' . Pero $Vg(V)/n = pV/nT = R\theta/T$ por la (7.82) y la (7.86). Tenemos entonces que

$$\frac{f(T)}{T} = \frac{R\theta}{T} = R' \quad (7.88)$$

y por lo tanto la relación entre las dos escalas de temperatura es:

$$R\theta = R'T \quad (7.89)$$

Si ahora definimos θ y T de manera que concuerden para una temperatura (por ejemplo, si elegimos el punto triple del agua como 273.16° en ambas escalas), entonces R y R' son idénticos, y T y θ son idénticas para *todas* las temperaturas.

Un gas ideal cumple entonces la ecuación de estado

$$pV = nRT \quad (7.90)$$

donde T es ahora la temperatura termodinámica. En otras palabras, la ec. (7.90) equivale al conjunto de ecuaciones (7.82).

Acabamos de probar la equivalencia en un sentido. Dejamos como ejercicio para el lector mostrar la equivalencia en el sentido contrario, es decir mostrar que si se cumple la ec (7.90) entonces $(\partial E/\partial V)_T = 0$.

La equivalencia de las escalas de temperatura termodinámica y de gas ideal es de gran importancia práctica pues proporciona un buen método experimental para determinar la primera. El termómetro de gas, dentro del rango de temperatura en que se lo puede usar (que no puede ser ni muy alta ni muy baja debido a limitaciones prácticas de construcción y de precisión de las medidas), es el mejor dispositivo conocido para medir temperaturas termodinámicas. Pero esta equivalencia no es de gran importancia teórica, y la Termodinámica no sufriría mucho si los gases ideales no existieran. Si hubiera una forma práctica de implementar un ciclo reversible y medir con exactitud las cantidades de calor que se intercambian en el mismo, entonces el termómetro de gas quedaría relegado a ser una curiosidad histórica.

La ecuación de estado adiabática

La ecuación de estado ordinaria expresa una relación entre p , V y T . La ecuación de estado adiabática es una relación especial entre esas variables que se cumple para procesos adiabáticos. Vamos ahora a deducir la ecuación de estado adiabática, dada la ecuación de estado ordinaria. Tratándose de un proceso adiabático reversible conviene comenzar por escribir la condición $dS = 0$ en la forma

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = C_V d(\ln T) + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = 0 \quad (7.91)$$

donde en el último paso usamos la relación M-3. Pero $(\partial p / \partial T)_V$ se puede calcular como función de T y V si se conoce la ecuación de estado, y C_V se puede determinar por completo a partir de la ecuación de estado, si la conocemos como función de T para un valor dado del volumen. Si sustituimos esas relaciones en la (7.91) resulta una ecuación diferencial en T y V que se puede integrar, eventualmente en forma numérica, y el problema queda, en principio, resuelto.

Para obtener un resultado forma cerrada, consideremos el caso especial de un gas ideal. Entonces de la ec. (7.90) obtenemos de inmediato $(\partial p / \partial T)_V = nR/V$ y la ec. (7.91) toma la forma

$$C_V d(\ln T) + nR d(\ln V) = 0 \quad (7.92)$$

Para integrar esta ecuación precisamos conocer $C_V(T)$ (recordemos que C_V no es función de V para un gas ideal). Pero frecuentemente $C_V = \text{cte.}$ es buena aproximación y en ese caso la ec. (7.92) se integra de inmediato y se obtiene

$$VT^{\tilde{c}_V/R} = \text{cte.} \quad (7.93)$$

Esta es la ecuación de estado adiabática para un gas ideal, como función explícita de V y T y para $\tilde{c}_V \equiv C_V/n = \text{cte.}$

Parecería que la ec. (7.93) depende de la Segunda Ley de una manera fundamental, puesto que en la anterior deducción la invocamos varias veces. Pero un examen más cuidadoso muestra que no es así y que en realidad la ec. (7.93) es independiente de la Segunda Ley.

Para ver esto claramente repetiremos la demostración partiendo solamente de la Primera Ley y usando θ en lugar de T (pues la definición de T depende de la Segunda Ley). Para una expansión o compresión adiabática reversible, la Primera Ley se escribe

$$dE = -pdV \quad (7.94)$$

un resorte, etc.. Es fácil generalizar nuestras fórmulas para el caso en que varios pares de variables mecánicas están presentes.

Nos ayudaremos mediante una técnica mnemónica basada en la Fig. 7.2. Las cuatro variables T , S , $-p$ y V se encuentran en los vértices del cuadrado y los cuatro potenciales termodinámicos asociados están en los lados, de modo que las variables naturales de un dado potencial le son adyacentes. Las flechas relacionan las otras variables con las derivadas parciales del potencial, y la dirección de las flechas indica el signo. Por ejemplo

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T \quad , \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad , \quad \text{etc.} \quad (7.99)$$

Las flechas indican también la naturaleza de las varias relaciones de Maxwell, por ejemplo

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad , \quad \text{etc.} \quad (7.100)$$

En este caso las flechas conectan el numerador de la derivada parcial con el subcripto que indica la variable que se mantiene constante en la derivada parcial, y su dirección indica nuevamente el signo.

Con la ayuda del diagrama podemos formular una estrategia para expresar cualquier variación de una variable termodinámica en términos de cantidades que se pueden determinar experimentalmente, tales como

Fig. 7.2. El cuadrado termodinámico.

$$C_{V,p} \quad , \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\alpha_p \quad , \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -VK_T \quad , \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p\alpha_V \quad (7.101)$$

es decir una capacidad calorífica y cantidades que provienen de la ecuación de estado que vincula (p, V, T) . Tanto C_V como C_p se pueden considerar como básicos (generalmente C_p es el que se determina experimentalmente):

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad , \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (7.102)$$

y su relación está dada en términos de cantidades que se obtienen de la ecuación de estado (ver arriba):

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = pVT\alpha_p\alpha_V \quad (7.103)$$

Es fácil verificar que las propiedades termomecánicas α_V , α_p y K_T no son independientes, sino que entre ellas se cumple la relación

$$\frac{\alpha_p}{\alpha_V K_T} = p \quad (7.104)$$

de modo que basta conocer dos de ellas.

A continuación recordamos las tácticas que podemos usar para expresar una cierta derivada parcial dada en términos de cantidades medibles.

- (a) Reemplazar las derivadas parciales de los potenciales respecto de sus variables adyacentes en la Fig. 7.2 por sus variables relacionadas (siguiendo las flechas, por ejemplo: $(\partial F / \partial T)_V = -S$, etc.).
- (b) Reemplazar una derivada parcial de un potencial con respecto de una variable no adyacente, que se puede obtener de su ecuación básica. Por ejemplo, de $dF = -SdT - pdV$ podemos obtener

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_S = -S\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S - p \quad , \quad \left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_p = -S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad , \quad \text{etc.} \quad (7.105)$$

- (c) Usar una o más de las relaciones de Maxwell (que podemos recordar usando la Fig. 7.2).
- (d) Usar las propiedades básicas de las derivadas parciales, por ejemplo, que si $z = z(u)$ y $u = u(x, y)$, se tiene que

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{(\partial u / \partial x)_y}{(\partial u / \partial z)_y} = 1 / \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \quad , \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{(\partial z / \partial y)_x}{(\partial z / \partial x)_y} \quad (7.106)$$

y

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x \quad (7.107)$$

Con la ayuda de estas tácticas, las estrategias convenientes son:

- (1) si un potencial es una variable independiente en la derivada parcial dada, transformarlo en variable dependiente usando (d) (“llevarlo al numerador”) y entonces usar (a) o (b) para eliminar el potencial.
- (2) si la entropía es una variable independiente en la derivada parcial dada, o de resultados del paso anterior, llevar S al numerador y eliminarla usando (c) o bien las (7.106) y (7.107).
- (3) si las derivadas parciales medidas en la ecuación de estado tienen a V en el numerador, usar (d) en el resultado de aplicar los pasos anteriores para llevarlo al numerador.
- (4) si la ecuación de estado es de la forma $p = f(V, T)$, llevar p al numerador.

El resultado de estos procesos será una expresión de la derivada parcial que nos interesa en términos de cantidades medidas o medibles.