Cálculo diferencial para termodinámica

Prof Jesús Hernández Trujillo   Facultad de Química, UNAM

1. Campos escalares

Un campo escalar es una función que depende de n variables y da como resultado un número (un escalar):

$$y = f(x_1, x_2, \ldots, x_n), \tag{1}$$

donde $(x_1, x_2, \ldots, x_n) \in D \subset \Re^n$, y D es el dominio de la función. Esta notación significa que D es un subconjunto de $\Re^n$, el cual tiene como elementos vectores, los cuales son arreglos $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ con n componentes.

Ejemplos:

1. $y = f(x) = \operatorname{sen} 2x$. En este caso, el dominio consiste en todos los números reales, $\Re^1$. Se trata de una función de una variable.

2. $z = f(x, y) = 1 + x^2 + y^2$. Esta función de dos variables tiene como dominio al conjunto de todos los pares ordenados, $\Re^2$. Nótese que en lugar de usar los símbolos x_1 y x_2, como en la ec. (1), se utilizaron x y y para denotar a las variables independientes.

3. $p = p(n, V, T) = nRT/V$. Se trata de una función de tres variables cuyo dominio consiste en el conjunto de las ternas ordenadas (n, V, T) con $V \neq 0$. Usando la notación de conjuntos: $D = \{(n, V, T) | n, V, T \in \Re, V \neq 0\}$. Esta es la ecuación del gas ideal, donde n representa el número de mol, V el volumen y T la temperatura. Además, R, la constante de los gases, no es una variable, es un parámetro constante.

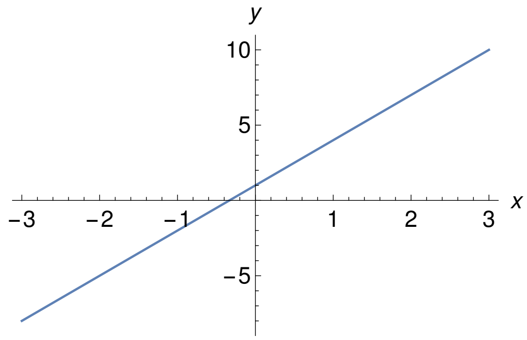
La gráfica de un campo escalar es el conjunto

$$G = \{(x_1, x_2, \ldots, x_n, f(x_1, x_2, \ldots, x_n)) | (x_1, x_2, \ldots, x_n) \in D\}.$$

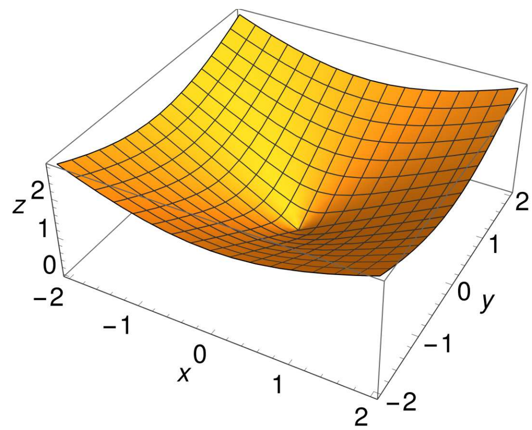
Nótese que $G \subset \Re^{n+1}$. Es decir, la gráfica de un campo escalar en n variables se encuentra en $\Re^{n+1}$.

Ejemplos:

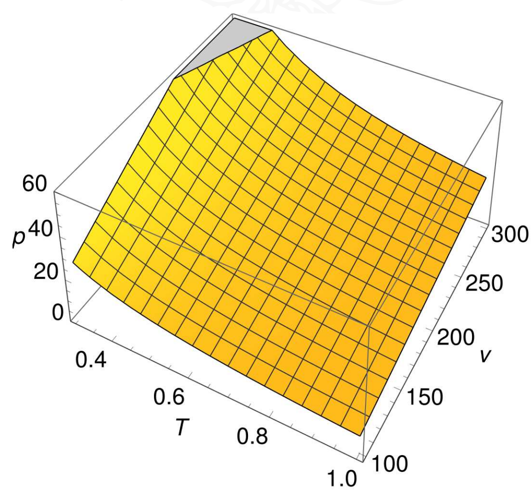
4. $y = f(x) = 3x + 1$. La gráfica de este campo escalar es el conjunto $G = \{(x, 3x + 1) | x \in \Re\}$ y está en $\Re^2$: $G \subset \Re^2$. La gráfica de una función escalar de una variable es una curva en $\Re^2$. En este caso, se trata de una recta con pendiente 3 y ordenada al origen igual a 1.



5. $z = f(x, y) = \sqrt{x^2 + y^2}$, cuya gráfica es $G = \{(x, y, \sqrt{x^2 + 2y^2}) | (x, y) \in \Re^2\}$. Además, $G \subset \Re^3$. La gráfica de una función de dos variables es una superficie en $\Re^3$. En este caso, se trata de un cono.



6. $p = RT/V$, la ecuación de estado de 1 mol de gas ideal. Las líneas paralelas al eje T son isócoras y las paralelas al eje v son isotermas.



7. La gráfica de una función de tres o más variables no puede ser trazada en el papel. Por ejemplo: la gráfica de $w = f(x, y, z) = x + 2y + 3z$ se encuentra en $\Re^4$.

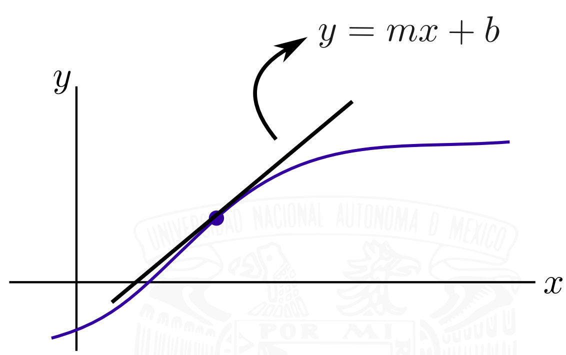
2. Derivadas de campos escalares

2.1. Derivadas ordinarias

Las derivadas ordinarias son aquellas de funciones de una variable. Sea $y = f(x)$ un campo escalar en una variable. El siguiente límite define a la derivada de la función en $x_0 \in D$:

$$\left.\frac{d\,f(x)}{d\,x}\right|_{x_0} = \lim_{\Delta x \to 0} \left.\frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x}\right|_{x_0} \tag{2}$$

Geométricamente, la derivada es la pendiente, m, de la recta tangente a la gráfica de la función en el punto $P(x_0, y_0)$ cuando el límite existe.



2.2. Derivadas parciales

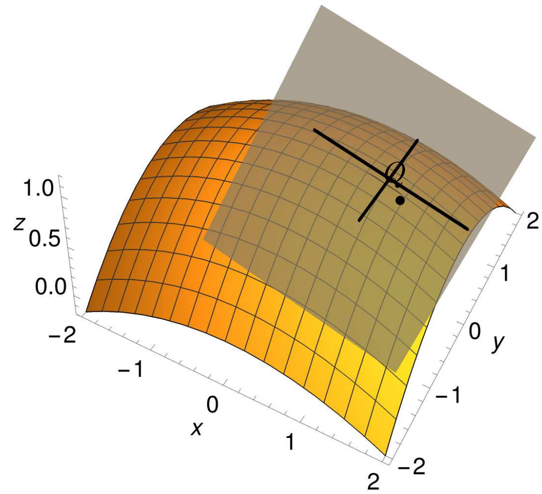
Las derivadas parciales son aquellas de funciones de varias variables. Por ejemplo, la derivada parcial de $z = f(x, y)$ con respecto a x, evaluada en $(x_0, y_0) \in D$, es

$$\left.\frac{\partial\,f(x,y)}{\partial\,x}\right|_{(x_0,y_0)} = \lim_{\Delta x \to 0} \left.\frac{f(x+\Delta x, y) - f(x,y)}{\Delta x}\right|_{(x_0,y_0)} \tag{3}$$

Adicionalmente, la correspondiente derivada parcial con respecto a y es

$$\left.\frac{\partial\,f(x,y)}{\partial\,y}\right|_{(x_0,y_0)} = \lim_{\Delta y \to 0} \left.\frac{f(x, y+\Delta y) - f(x,y)}{\Delta y}\right|_{(x_0,y_0)} \tag{4}$$

Estas derivadas corresponden a las rectas tangentes a la gráfica de la función en el punto $Q(x_0, y_0, z_0)$, donde $z_0 = f(x_0, y_0)$, como se indica en la figura siguiente. Asimismo, estas rectas definen un plano tangente a la superficie en el punto Q cuando el límite existe.



En el caso general de un campo escalar en n variables, $y = f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, la derivada parcial con respecto a la i-ésima variable, se define de manera análoga:

$$\left.\frac{\partial f}{\partial x_i}\right|_{(x_{1,0},\ldots,x_{n,0})} = \lim_{\Delta x_i \to 0} \left.\frac{f(x_1, \ldots, x_i + \Delta x_i, \ldots, x_n) - f(x_1, \ldots, x_n)}{\Delta x_i}\right|_{(x_{1,0},\ldots,x_{n,0})} \tag{5}$$

2.3. Derivadas parciales de orden superior

Sea, por ejemplo un campo escalar en dos variables, $z = f(x, y)$. Al derivar estaa función, en general se obtienen nuevas funciones que dependen de las mismas variables que z, es decir,de las variables x y y. Esas nuevas funciones a su vez pueden tener derivadas parciales respecto a las mismas variables:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \equiv \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial y\, \partial x} \equiv \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)$$
$$\frac{\partial^2 f}{\partial x\, \partial y} \equiv \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \equiv \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)$$

Nótese que para obtener $\partial^2 f/\partial y \partial x$ primero hay que derivar con respecto a x y después con respecto a y, y que para obtener $\partial^2 f/\partial x \partial y$ primero se deriva respecto a y y después respecto a x. Se dice que éstas son derivadas iteradas. Cuando las derivadas iteradas son continuas en (x_0, y_0), se cumple que

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y\, \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x\, \partial y}. \tag{6}$$

Es decir, se cumple que las derivadas iteradas son iguales.

2.4. Evaluación de derivadas parciales

A partir de la definición de derivada parcial, ec. (5), para calcular $\partial f/\partial x_j$ se considera a las variables x_i restantes $(i \neq j)$ como constantes y se usan las reglas de las derivadas ordinarias.

Ejemplo:

8. Sea $f(x,y) = x^2 e^{-y}$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial [x^2 e^{-y}]}{\partial x} = \frac{\partial x^2}{\partial x}\, e^{-y} = 2xe^{-y} \qquad \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial [x^2 e^{-y}]}{\partial y} = x^2\, \frac{\partial e^{-y}}{\partial x} = -x^2 e^{-y}$$

Adicionalmente, las segundas derivadas son:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{\partial [2xe^{-y}]}{\partial x} = 2e^{-y} \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial [2xe^{-y}]}{\partial y} = -2xe^{-y}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial [-x^2 e^{-y}]}{\partial x} = -2xe^{-y} \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = \frac{\partial [-x^2 e^{-y}]}{\partial y} = x^2 e^{-y}$$

Nótese que $\partial^2 f/\partial y \partial x = \partial^2 f/\partial x \partial y$.

Ejercicios:

1. Obtén las segundas derivadas parciales de $f(x,y) = (3x + \operatorname{sen} y)^2$ en $P(0, \pi/2)$, donde y está expresado en radianes. Ayuda: Primero hay que sacar las derivadas y después sustituir los valores $x = 0$ y $y = \pi/2$.

   Respuesta:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 18 \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = 0$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = 0 \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = -2$$

2. Calcula las primeras derivadas parciales de

   a) $f(u,v,w) = u + v^2 \ln v$.

   Respuesta:

$$\partial f/\partial u = 1, \quad \partial f/\partial v = 2v \ln w, \quad \partial f/\partial w = v^2/w$$

   b) La ecuación termodinámica de estado de van der Waals

$$p = p(V,T) = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}\,, \tag{7}$$

   donde a y b son constantes.

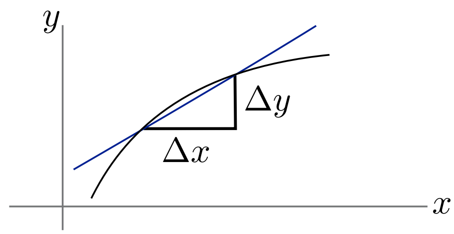
   Respuesta:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(v-b)^2} \qquad \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{v - b}$$

3. Diferenciales

3.1. Campo escalar en una variable

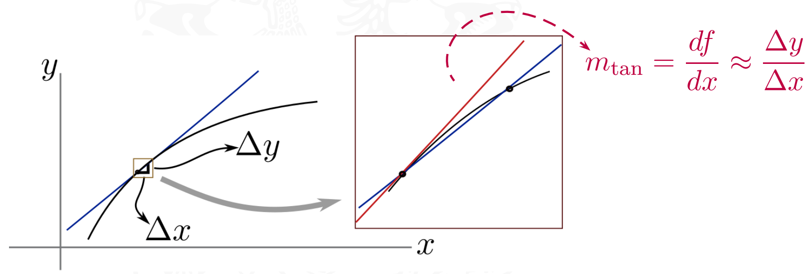
En la siguiente figura, la curva negra es la representación esquemática de una función $y = f(x)$.



La pendiente de la recta secante (en color azul) a la curva está dada por:

$$m_{\text{sec}} = \frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

Cuando Δx es pequeño, se obtiene (en color azul en el recuadro de la figura siguiente) una aproximación a la recta tangente (en rojo), ésta última con pendiente $m_{\tan}$. De acuerdo con la ec. (2), el resultado exacto se obtiene en el límite cuando $\Delta x \to 0$.



Por lo tanto:

$$\Delta y \approx \left(\frac{df}{dx}\right) \Delta x\,.$$

En el límite cuando $\Delta x \to 0$:

$$dy = \left(\frac{df}{dx}\right) dx\,. \tag{8}$$

Se usó la notación $dx \equiv \Delta x$ en ese límite y de manera análoga para dy. Esta expresión define a la diferencial de y. Con ella, se puede calcular el efecto que tiene sobre la variable dependiente, y, un cambio infinitesimal en la variable independiente, x; ese efecto depende de la cúal es la definición de la función $y = f(x)$ y del valor de x en que se evalúa.

Dos reglas para las diferenciales:

- $d(u+v) = du + dv$
- $d(uv) = udv + vdu$

Ejemplos:

9. La diferencial de $y = f(x) = \operatorname{sen} \pi x$ es

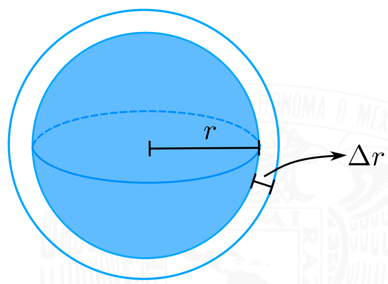
$$dy = \frac{d \operatorname{sen} \pi x}{dx}\, dx = \pi \cos \pi x \, dx \, .$$

10. El área de la superficie de una esfera de radio r es $A = 4\pi r^2$.

    a) Su diferencial es

    $$dA = 8\pi r dr \, .$$

    b) Una esfera de radio $r = 10$ cm se expande a (a) 10.1, (b) 10.5 y (c) 11 cm. Calcula una aproximación al área superficial y compárala con el valor exacto en cada caso.



Una aproximación al cambio en el valor del área es:

$$\Delta A_{\text{aprox}} = 8\pi r \Delta r.$$

Cuando $\Delta r = 0.1$ cm:

$$\Delta A_{\text{aprox}} = 8\pi r \Delta r = 8\pi (10\,\text{cm})(0.1\,\text{cm}) = 8\pi\,\text{cm}^2 \, .$$

El valor exacto del cambio en el área es:

$$\Delta A = 8\pi (10.1\,\text{cm})^2 - 8\pi (10\,\text{cm})^2 = 8.04\,\pi\,\text{cm}^2 \, .$$

Por lo tanto, el error cometido al hacer la aproximación es $\Delta A - \Delta A_{\text{aprox}} = 0.04\,\text{cm}^2$.

Se procede de la misma manera en los otros dos casos. Se resumen los resultados en la siguiente tabla (valores en cm^2).

Δr	ΔA_{aprox}	ΔA	error
0.1	8π	8.04π	$0.04\,\pi$
0.1	40π	41π	π
0.1	80π	84π	$4\,\pi$

La discrepancia respecto al valor exacto aumenta con el valor de Δr.

3.2. Diferencial total de un campo escalar en varias variables

La diferencial total de $z = f(x, y)$ se define por

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right) dy \tag{9}$$

donde dx y dy son las diferenciales de x y y, respectivamente, e indica cuál es el efecto que tienen sobre la variable dependiente cambios infinitesimales en las variables independientes. Ese efecto depende de la relación funcional entre las variables y del valor (x, y) en que se evalúe. En el caso de una función de más variables la extensión es directa.

Ejemplos:

11. La diferencial total de $z = e^{-x+y^2}$ es

$$\begin{aligned} dz &= \frac{\partial e^{-x+y^2}}{\partial x} dx + \frac{\partial e^{-x+y^2}}{\partial y} dy \\ &= -e^{-x+y^2} dx + 2ye^{-x+y^2} dy. \end{aligned}$$

12. Encuentra la diferencial total de la presión de un gas ideal, $p(n, V, T) = nRT/V$.

$$\begin{aligned} dp &= \frac{\partial p}{\partial n} + \frac{\partial p}{\partial V} + \frac{\partial p}{\partial T} \\ &= \frac{RT}{V} dn - \frac{nRT}{V^2} dV + \frac{nR}{V} dT \end{aligned}$$

3.3. Diferenciales exactas e inexactas

$g(x)\,dx$ es una cantidad infinitesimal pues en ella aparece la diferencial dx. La pregunta de si es posible encontrar una función $f(x)$ tal que $df = g(x)dx$ usualmente tiene una respuesta afirmativa, aunque existe la posibilidad de que $g(x)$ no sea integrable y que por tanto $f(x)$ no exista. Fuera de esta última situación, es posible afirmar que en la mayoría de los casos se cumple que $f(x) = \int g(x)dx$.

Ejemplo:

13. Encuentra $f(x)$ tal que $df = \cos 2x dx$.

    De acuerdo con lo ón anterior,

$$f(x) = \int \cos 2x\, dx = \frac{\operatorname{sen} 2x}{2} + c\,,$$

donde c es una constante de integración arbitraria pues se trata de una integral no definida (antiderivada).

En el caso de una función de dos o más variables, la situación es usualmente distinta. Suponer que existe una variable infinitesimal en dos variables, llamada una diferencial, dada por

$$\sigma = P(x,y)dx + Q(x,y)dy\,. \tag{10}$$

Se trata de definir las condiciones en que σ es la diferencial total de un campo escalar en dos variables, $f(x,y)$. En otras palabras, se trata de responder a la pregunta de si existe $f(x,y)$ tal que $\sigma = df$. En tal caso, se dice que σ es una diferencial exacta; en el contrario, que no lo es. Por lo tanto, de acuerdo con las ecs. (9) y(10), cuando σ es una diferencial exacta, se cumple que

$$\sigma = df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) dy\,,$$

tal que

$$P(x,y) = \frac{\partial f}{\partial x} \qquad Q(x,y) = \frac{\partial f}{\partial y}\,.$$

Además, como las derivadas iteradas son iguales, ec. (6), cuando una diferencial es exacta:

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}\,. \tag{11}$$

En el caso de tres variables,

$$\sigma = P(x,y,z)dx + Q(x,y,z)dy + R(x,y,z)dz \tag{12}$$

es una diferencial exacta si y sólo si

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}\,, \qquad \frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial x}\,, \quad \text{y} \quad \frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial y}\,. \tag{13}$$

Notación termodinámica:

- Una diferencial exacta se denota como df.
- Una diferencial inexacta se denota como $đf$.

Ejemplos:

14. $-e^{-x+y^2}dx + 2ye^{-x+y^2}dy$ es una diferencial exacta pues se trata de la diferencial de $f(x,y) = e^{-x+y^2}$.

15. Sin embargo, $2ye^{-x+y^2}dx - e^{-x+y^2}dy$ no lo es pues, al identificar $P(x,y) = 2ye^{-x+y^2}$ y $Q(x,y) = -e^{-x+y^2}$, las derivadas parciales siguientes

$$\begin{aligned}
\frac{\partial 2ye^{-x+y^2}}{\partial y} &= (2+4y^2)e^{-x+y^2} \\
\frac{\partial\left[-e^{-x+y^2}\right]}{\partial y} &= e^{-x+y^2}
\end{aligned}$$

llevan a concluir que

$$\frac{\partial P}{\partial y} \neq \frac{\partial Q}{\partial x}$$

16. Determina si $\left(3x^2 + \operatorname{sen} y - y \operatorname{sen} x\right) dx + \left(x\cos y + \cos x - 2y\right) dy$ es una diferencial exacta. Si lo es, encuentra el campo escalar correspondiente.

    Las derivadas parciales

$$\begin{aligned}
\frac{\partial\left[3x^2 + \operatorname{sen} y - y \operatorname{sen} x\right]}{\partial y} &= \cos y - \operatorname{sen} x \\
\frac{\partial\left[x\cos y + \cos x - 2y\right]}{\partial x} &= \cos y - \operatorname{sen} x
\end{aligned}$$

son iguales y, por lo tanto, se trata de una diferencial exacta.

Además, al identificar las derivadas parciales

$$\begin{aligned}
P(x,y) &= \frac{\partial f}{\partial x} = 3x^2 + \operatorname{sen} y - y \operatorname{sen} x \\
Q(x,y) &= \frac{\partial f}{\partial y} = x\cos y + \cos x - 2y
\end{aligned}$$

podemos obtener $f(x,y)$ mediante el proceso inverso, la integración parcial. Es posible realizar la integración de cualesquiera $P(x,y)$ o $Q(x,y)$ y el resultado es el mismo. Por ejemplo, a partir de $P(x,y)$:

$$f(x,y) = \int \left(3x^2 + \operatorname{sen} y - y \operatorname{sen} x\right) dx = x^3 + x \operatorname{sen} y + y \cos x + c(y)$$

La constante que aparece en la integración parcial con respecto a x puede ser función de y y por lo tanto se ha denotado por $c(y)$. Para encontrar esta constante, ahora hay que derivar $f(x,y)$ con respecto a y:

$$\frac{\partial\left[x^3 + x \operatorname{sen} y + y\cos x + c(y)\right]}{\partial y} = x\cos y + \cos x + \frac{dc(y)}{dy}\,.$$

e igualar a $Q(x,y) = x\cos y + \cos x - 2y$:

$$
\begin{aligned}
\cancel{x\cos y} + \cancel{\cos x} + \frac{dc(y)}{dy} &= \cancel{x\cos y} + \cancel{\cos x} - 2y \\
\frac{dc(y)}{dy} &= -2y
\end{aligned}
$$

Por lo tanto:

$$
c(y) = \int (-2y)\,dy = -y^2 + k
$$

y k no depende de las variables x o y.

El resultado final es:

$$
f(x,y) = \int \left(3x^2 + \operatorname{sen} y - y \operatorname{sen} x\right) dx = x^3 + x\operatorname{sen} y + y\cos x - y^2 + k
$$

17. La primera ley de la termodinámica en su forma diferencial consiste en la igualdad de una diferencial exacta (para la energía interna) con la suma de dos inexactas (para el calor y el trabajo):

$$
dU = \text{đ}Q + \text{đ}W
$$

4. Regla de la cadena

4.1. Funciones de una variable

Sea la siguiente función de una variable:

$$
y = f(u)\,, \quad \text{donde} \quad u = u(x)\,.
$$

La derivada de y con respecto a x se obtiene mediante la regla de la cadena:

$$
\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{du}\,\frac{du}{dx}\,.
$$

Ejemplo:

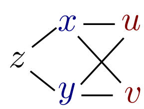
18. La derivada de $y = e^{u^2/2}$ con respecto a x cuando $u = \operatorname{sen} x$ es:

$$
\begin{aligned}
\frac{dy}{dx} &= \frac{de^{u^2/2}}{dx} = \frac{de^{u^2/2}}{du}\,\frac{d\operatorname{sen} x}{dx} \\
&= ue^{u^2/2}\cos x = \operatorname{sen} x \cos x e^{\operatorname{sen}^2 x/2}
\end{aligned}
$$

4.2. Funciones de varias variables

Sea por ejemplo $z = f(x, y)$ donde $x = x(u, v)$ y $v = v(u, v)$. Mediante el uso de la regla de la cadena, se pueden encontrar las derivadas parciales $\partial f/\partial u$ y $\partial f/\partial v$.

El siguiente diagrama resulta de utilidad:

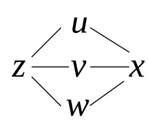


Las derivadas parciales son:

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial z}{\partial u} &= \frac{\partial z}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial u} + \frac{\partial z}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial u} \\
\frac{\partial z}{\partial v} &= \frac{\partial z}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial v} + \frac{\partial z}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial v}
\end{aligned}
$$

Las líneas denotan la dependencia de las variables en cada columna del diagrama respecto a las variables a la derecha en el mismo diagrama: z depende de la columna en azul y la columna en azul depende de la columna en rojo. En este caso, cada una de las derivadas parciales contiene dos términos que, de acuerdo con las líneas, corresponden al número de conexiones posibles que hay entre la z y las variables x y y, respectivamente.

El correspondiente diagrama es:



Se obtiene la derivada ordinaria:

$$\frac{dz}{dx} = \frac{\partial z}{\partial u}\frac{du}{dx} + \frac{\partial z}{\partial v}\frac{dv}{dx} + \frac{\partial z}{\partial w}\frac{dw}{dx}$$

Ejemplo:

19. Sea $V(x, y) = x^2 + y^2$, donde $x = r\,\cos\theta$ y $y = r\,\operatorname{sen}\theta$ definen la transformación a coordenadas polares. Obtén $\partial V/\partial r$ y $\partial V/\partial\theta$.

$$\frac{\partial V}{\partial r} = \frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial V}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial r} \qquad \frac{\partial V}{\partial \theta} = \frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial \theta} + \frac{\partial V}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial \theta}$$

Las derivadas requeridas son:

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial V}{\partial x} &= \frac{\partial (x^2+y^2)}{\partial x} = 2x & \frac{\partial V}{\partial y} &= \frac{\partial (x^2+y^2)}{\partial y} = 2y \\
\frac{\partial x}{\partial r} &= \frac{\partial\, r\cos\theta}{\partial r} = \cos\theta & \frac{\partial x}{\partial \theta} &= \frac{\partial\, r\cos\theta}{\partial r} = -r\operatorname{sen}\theta \\
\frac{\partial y}{\partial r} &= \frac{\partial\, r\operatorname{sen}\theta}{\partial r} = \operatorname{sen}\theta & \frac{\partial y}{\partial \theta} &= \frac{\partial\, r\operatorname{sen}\theta}{\partial r} = r\cos\theta
\end{aligned}
$$

Por lo tanto:

$$\frac{\partial V}{\partial r} = 2x\,\cos\theta + 2y\,\operatorname{sen}\theta$$

Al sustituir x y y en función de r y θ:

$$\frac{\partial V}{\partial r} = 2r\,\cos\theta\,\cos\theta + 2r\,\operatorname{sen}\theta\,\operatorname{sen}\theta = 2r(\cos^2\theta + \operatorname{sen}^2\theta) = 2r$$

De manera análoga:

$$\frac{\partial V}{\partial r} = 2x(-r\ \mathrm{sen}\,\theta) + 2y\ \cos\theta = -2r\ \cos\theta\ \mathrm{sen}\,\theta + 2r\ \mathrm{sen}\,\theta\ \cos\theta = 0$$

Nótese que si se sustituyen x y y en la definición de V se obtiene:

$$V(r,\theta) = r^2$$

Por lo que

$$\frac{\partial V}{\partial r} = \frac{\partial r^2}{\partial r} = 2 \qquad \frac{\partial V}{\partial \theta} = \frac{\partial r^2}{\partial \theta} = 0$$

en concordancia con el uso de la regla de la cadena.

Ejercicio: Escribe las derivadas parciales de $z = f(u,v,w)$ con respecto a x, y y z si $u = u(x)$, $v = v(y)$, $u = u(x,z)$. Ayuda: Traza el diagrama correspondiente.

4.3. Regla cíclica

La regla cíclica es un caso particular de regla de la cadena que permite realizar derivación implícita. También puede usarse para expresar una derivada parcial en términos de otras. Se trata aplicar la regla de la cadena a una función que se ha igualado a una constante.

El primer caso a revisar es el de $z = f(x,y) = k$, donde k es una constante. Además, se considera que es función de x, es decir $y = y(x)$ a pesar de que en ocasiones no puede obtenerse una expresión explícita para y en términos de x. Esto se debe a que en ocasiones no es posible despejar y a partir de la igualdad $f(x,y) = k$. En este caso, mediante la regla de la cadena, y como la derivada de una constante vale cero, se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dx} &= \frac{dk}{dx} = 0 \\ &= \frac{\partial z}{\partial x}\cancelto{1}{\frac{dx}{dx}} + \frac{\partial z}{\partial y}\frac{dy}{dx} = 0 \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\frac{\partial z}{\partial x}}{\frac{\partial z}{\partial y}}$$

Ejemplo:

20. Obtén dy/dx si $y^2 + e^{2x} - x = 3$. Al hacer la identificación $f(x,y) = y^2 + e^{2x} - x$ y observar que la función está igualada a una constante (el valor 3 en este caso):

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\frac{\partial}{\partial x}\left[y^2 + e^{2x} - x\right]}{\frac{\partial}{\partial y}\left[y^2 + e^{2x} - x\right]} = -\frac{2e^{2x} - 1}{2y}$$

Se trata del mismo resultado que se obtiene si se realiza la derivación implícita de acuerdo con las técnicas del cálculo de una variable:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx}\left[y^2 + e^{2x} - x\right] &= \frac{d\,3}{dx} \\ 2y\frac{dy}{dx} + 2e^{2x} - 1 &= 0 \end{aligned}$$

A partir de la segunda igualdad se llega al mismo resultado que con la regla cíclica:

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{2e^{2x} - 1}{2y}$$

El siguiente caso a revisar es el de una función de tres variables igualada a una constante, $w(x, y, z) = k$. Ahora se considera que $z = z(x, y)$, aunque en ocasiones no es posible despejar z de la igualdad $w(x, y, z) = k$. En este caso, pueden obtenerse dos derivadas parciales: una con respecto a x y la otra con respecto a y.

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial x} &= \frac{\partial k}{\partial x} = 0 \\ &= \frac{\partial w}{\partial x}\cancelto{1}{\frac{\partial x}{\partial x}} + \frac{\partial w}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial x} = 0 \end{aligned}$$

A partir de la última igualdad se obtiene:

$$\frac{\partial z}{\partial x} = -\frac{\frac{\partial w}{\partial x}}{\frac{\partial w}{\partial z}}$$

Además, al derivar parcialmente w respecto a y e igualar a cero, se obtiene:

$$\frac{\partial z}{\partial y} = -\frac{\frac{\partial w}{\partial y}}{\frac{\partial w}{\partial z}}$$

La regla cíclica, dada por las dos últimas expresiones, permite realizar derivación parcial implícita.

Ejemplo:

21. Obtén las derivadas parciales de z con respecto a x y con respecto a y a partir de

$$e^x + e^y + \ln x + \ln y + ze^z = 1\,.$$

Al aplicar la regla cíclica:

$$\frac{\partial z}{\partial x} = -\frac{\frac{\partial}{\partial x}\left[e^x + e^y + \ln x + \ln y + ze^z\right]}{\frac{\partial}{\partial z}\left[e^x + e^y + \ln x + \ln y + ze^z\right]} = -\frac{e^x + 1/x}{ze^z + e^z}$$

$$\frac{\partial z}{\partial y} = -\frac{\frac{\partial}{\partial y}\left[e^x + e^y + \ln x + \ln y + ze^z\right]}{\frac{\partial}{\partial z}\left[e^x + e^y + \ln x + \ln y + ze^z\right]} = -\frac{e^y + 1/y}{ze^z + e^z}$$

En algunas aplicaciones, como en el caso de la termodinámica, es necesario indicar en una derivada parcial qué variables se han mantenido fijas. Por ejemplo, en la siguiente derivada

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

se ha mantenido la variable p constante, la cual en termodinámica indica un proceso (isobárico en este caso).

En el caso de la regla cíclica, es conveniente reescribir las correspondientes expresiones con esta notación. Por ejemplo:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{\underbrace{w}_{w=k}} = -\frac{\left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z}{\left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_y}$$

En el caso de la derivada parcial del volumen respecto a la temperatura a presión constante anterior, la regla cíclica toma la forma:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \tag{14}$$

Ejemplo:

22. Obtén la derivada del volumen de un gas de van der Waals respecto a la temperatura a presión constante.

Primeramente, hay que notar que no es posible despejar el volumen de la ec. (7) para obtener directamente la derivada en cuestión. Por lo tanto, hay que usar la regla cíclica:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = -\frac{\frac{R}{v-b}}{\frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(v-b)^2}}$$

Adicionalmente, la ec. (14) ilustra cómo aunque en ocasiones no exista un método experimental apropiado o disponible para la evaluación de una derivada parcial necesaria para la solución de algún problema, es posible expresarla en términos de otras que sí sean accesibles. Por otro lado, en la formulación de una teoría en ocasiones es necesario expresar algunas derivadas en términos de otras.

Por ejemplo, puede ser de interés obtener $(\partial V/\partial T)_p$ experimentalmente para conocer el efecto de la temperatura sobre el volumen de un material a presión constante. Con el uso de la regla cíclica surgen dos alternativas. Se realiza:

- Un experimento a p constante en el que se mida directamente V a diferentes valores de T [el lado izquierdo de la ec. (14)].

  O bien:

- Un experimento a V constante en el que se mida p a diferentes valores de T [el numerador de la ec. (14)] y además otro en el que ahora se mida p a diferentes valores de V a T constante [el denominador de la ec. (14)].

La mejor opción dependerá, entre otras cosas, del sistema bajo estudio y de la disponibilidad técnica.

4.4. Otras expresiones útiles

Sean

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x} \tag{15}$$

y

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} \tag{16}$$

A partir de (16):

$$\frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z} = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x} \tag{17}$$

Al igualar (15) y (17), se obtiene:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z} \tag{18}$$

De acuerdo con este resultado, la regla cíclica también puede escribirse como:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \tag{19}$$

o como

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{20}$$

El procedimiento utilizado muestra que (15), (19) y (20) son equivalentes.

Una relación adicional de utilidad es

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_z \tag{21}$$