Universidad Nacional de Colombia
Departamento de Física y Matemáticas Mecanica Cuantica
Cristian Camilo Pérez Puentes

Taller 2

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad C_V = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{dT}\right)_V, \quad B = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$
$$C_P = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{dT}\right)_P, \quad C_P = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{dT}\right)_P$$
$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{(\partial y/\partial x)_z}, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1.$$

1.Consideremos que la energía interna de un sistema termodinámico sea una función de T y P, obtenga las siguientes ecuaciones:

- $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - PV\beta.$
- $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = PV\kappa - (C_P - C_V)\frac{\kappa}{\beta}.$

Respuesta a Problema 1

a. Dado que la energia interna es funcion de T y P, entonces:

$$U = U(T,P) \tag{1}$$

Por lo tanto, la diferencial total de U es:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP \tag{2}$$

Por otro lado de la primera ley de la termodinamica tenemos que:

$$\begin{aligned} dQ = dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + PdV \quad &\Rightarrow \\ \Rightarrow \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ \Rightarrow \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + PV\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ \Rightarrow \left(C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + PV\beta\right) \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - PV\beta \end{aligned}$$

Donde como se realiza $\frac{dQ}{dT}$ a volumen constante entonces

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

b. De forma analoga paratiendo de la expresion

$$
\begin{aligned}
dQ = dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + PdV \quad &\Rightarrow \\
\Rightarrow \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\
&\Rightarrow C_V = C_P - PV\beta - \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\
&\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \frac{C_P - PV - C_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \\
&\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = (C_P - PV\beta - C_V)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \\
&\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -(C_P - PV\beta - C_V)\kappa\frac{1}{\beta}
\end{aligned}
$$

2. Tomando U como una función de P y V, obtenga las siguientes ecuaciones:

$$
\begin{aligned}
&(a) \quad \mathrm{d}Q = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P\right] dV. \\
&(b) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = \frac{C_V\kappa}{\beta}. \\
&(c) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P = \frac{C_P}{V\beta} - P.
\end{aligned}
$$

Respuesta a

Si consideramos la energia interna como funcion de P, V es decir $U = U(P, V)$ entonces de la primera ley de la termodinamica para sistema hidrostatico:

$$dQ = dU + PdV \quad (2{,}1)$$

a. Como $U = U(P, V)$ entonces:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV \quad (2{,}2)$$

Reemplazando (2.2) en (2.1) tenemos que:

$$
\begin{aligned}
dQ &= \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV + PdV \\
&= \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P\right] dV \quad (2{,}3)
\end{aligned}
$$

b. De (2.3)

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V \left(\frac{dP}{dT}\right)_V \qquad (2{,}4)$$

Y como la ecuacion de estado esta en terminos de P y V entonces:

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

Luego (2.4) queda:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \\
&= -\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_V \\
&= \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V \frac{\beta}{\kappa} = C_V \quad \Rightarrow
\end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = \frac{C_V \kappa}{\beta}$$

Haciendo uso de

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

c. De (2.3)

$$\begin{aligned}
\left(\frac{dQ}{dT}\right)_P &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\
&= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P V\beta + PV\beta = C_P \quad \Rightarrow
\end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P V\beta = C_P - PV\beta \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P = \frac{C_P}{V\beta} - P$$

Donde se ha hecho uso de la ecuacion de estado es funcion de P y V.

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

3. Un mol de un gas obedece a la ecuación de estado de van der Waals:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

Donde a, b y R son constantes, demuestre que

$$c_p - c_v = \frac{R}{1 - 2a(1 - b/V)^2/VRT}$$

Respuesta a Punto 3

Si consideramos la enegia interna como funcion de T y V es decir $U = U(T, V)$ entonces:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (3{,}1)$$

entonces Reemplazando (3.1) en (2.1) tenemos que:

$$\begin{aligned} dQ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV \quad (3{,}2) \\ \Rightarrow \quad C_P &= \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ \Rightarrow \quad C_V &= \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \Rightarrow \end{aligned}$$

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3{,}3)$$

Tambien de (3.2)

$$\begin{aligned} \left(\frac{dQ}{dV}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \quad &\Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{dQ}{dV}\right)_T - P \\ &\Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \quad dQ = TdS \quad T \text{ constante} \\ &\Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (3{,}4) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \end{aligned}$$

De (3.3) y (3.4)

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \Rightarrow \quad C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ &= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned}$$

Del taller anterior sabemos que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{RV^3}{2ab - aV + PV^3}$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= T\frac{R}{V-b}\frac{RV^3}{2ab - aV + PV^3} \\ &= \frac{R^2TV^3}{2(ab - aV)(V-b) + (V-b)\left(\frac{a}{V^2} + P\right)V^3} \\ &= \frac{R^2TV^3}{-2a(V-b)(V-b) + RTV^3} \\ &= \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}} \end{aligned}$$

4. La ecuación de estado de un sólido monoatómico es

$$Pv + f(v) = \Gamma u \quad (4{,}1)$$

donde v es el volumen molar, Γ es la constante de Grüneisen y u es la energía interna molar debida a las vibraciones de la red. Demostrar que

$$\Gamma = \frac{\beta v}{c_V \kappa}$$

donde κ, es la compresibilidad isotérmica. Esta ecuación, conocida como relación de Grüneisen, juega un papel importante en la teoría del estado sólido.

Respuesta a

Dado que la ecuacion de estado representa un sistema hidrostatico con $u = u(P, v)$ entonces:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P dv \quad (4{,}2)$$

Donde de (4.1):

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v &= \left(\frac{\partial}{\partial P}\left(P\frac{v}{\Gamma} + \frac{f(v)}{\Gamma}\right)\right)_v \\
&= \frac{v}{\Gamma}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P &= \left(\frac{\partial}{\partial v}\left(P\frac{v}{\Gamma} + \frac{f(v)}{\Gamma}\right)\right)_P \\
&= \left(\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{f(v)}{\Gamma}\right)\right)_P + \frac{P}{\Gamma}\left(\frac{\partial}{\partial v}(v)\right)_P \\
&= \frac{1}{\Gamma}\left(\frac{\partial f(v)}{\partial v}\right)_P + \frac{P}{\Gamma}
\end{aligned}$$

Reemplazando en (4.2) tenemos que:

$$\begin{aligned}
\Gamma dU = vdP + \left(\frac{\partial f(v)}{\partial v}\right)_P dv + Pdv \quad &\Rightarrow \quad \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \frac{v}{\Gamma}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = c_V \\
&\Rightarrow \quad c_V = -\frac{v}{\Gamma}\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v \\
&\Rightarrow \quad c_V = \frac{v}{\Gamma}\frac{\beta}{\kappa} \\
&\Rightarrow \quad \Gamma = \frac{\beta v}{c_V \kappa}
\end{aligned}$$