Universidad Nacional de Colombia Departamento de Física y Matemáticas

Termodinamica Modulo Teorico

Laura Rodríguez, Cristian Peña, Daniel Pardo, Miguel Martínez, Cristian Perez

Taller 2

15. Demostrar directamente que la transformación

$$Q = \arctan \frac{\alpha q}{p},$$

$$P = \frac{\alpha q^2}{2} \left(1 + \frac{p^2}{\alpha^2 q^2} \right)$$

es canónica, donde α es una constante.

Respuesta a Problema 1

Sean en (p,q) la coordenadas generalizadas de un sistema en el espacion de fase, y sea H(p,q) la funcion de Hamilton, entonces las ecuaciones de Hamilton son:

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}, \quad \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad y \quad \frac{\partial H}{\partial t} = 0 \quad (15,1)$$

Dado que la transformación puntual de coordenadas generalizadas (p,q) a coordenadas generalizadas (P,Q) dada por:

$$Q = \arctan \frac{\alpha q}{p},$$

$$P = \frac{\alpha q^2}{2} \left(1 + \frac{p^2}{\alpha^2 q^2} \right) = \frac{1}{2} \left(\alpha q^2 + \frac{p^2}{\alpha} \right)$$
(15,2)

es canónica, entonces deben satisfacer las ecuaciones de Hamilton (15.1) con K(P,Q) = K constante, es decir:

$$\dot{P} = -\frac{\partial K}{\partial Q}$$
 y $\dot{Q} = \frac{\partial K}{\partial P}$ y $\frac{\partial K}{\partial t} = 0$ (15,3)

Para mostrar esto ultimo, usando la regla de la cadena en la ecuaciones (15.2) y reemplazando (15.1)

$$\begin{split} \frac{dQ}{dt} &= \frac{\partial Q}{\partial q} \frac{dq}{dt} + \frac{\partial Q}{\partial p} \frac{dp}{dt} \\ &= -\frac{\alpha q}{p^2 + \alpha^2 q^2} \left(-\frac{\partial H}{\partial q} \right) + \frac{\alpha p}{p^2 + \alpha^2 q^2} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right) \\ &= \frac{\alpha}{p^2 + \alpha^2 q^2} \left(q \frac{\partial H}{\partial q} + p \frac{\partial H}{\partial p} \right) \\ &= \frac{1}{2} \frac{2\alpha}{p^2 + \alpha^2 q^2} \left(q \frac{\partial H}{\partial q} + p \frac{\partial H}{\partial p} \right) \\ &= \frac{1}{2P} \left(q \frac{\partial H}{\partial q} + p \frac{\partial H}{\partial p} \right) \quad (15,4,1) \end{split}$$

$$\begin{split} \frac{dP}{dt} &= \frac{\partial P}{\partial q} \frac{dq}{dt} + \frac{\partial P}{\partial p} \frac{dp}{dt} \\ &= \frac{p}{\alpha} \left(-\frac{\partial H}{\partial q} \right) + q\alpha \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right) \quad (15,4,2) \end{split}$$

Ahora expresando p = p(Q, P) y q = q(Q, P):

$$\frac{q}{p} = \frac{1}{\alpha} \tan(Q) \quad \Rightarrow \quad \frac{q^2}{p^2} = \frac{1}{\alpha^2} \tan^2(Q)$$

$$\Rightarrow \quad \frac{p^2}{\alpha^2 q^2} = \frac{1}{\tan^2(Q)}$$

$$\Rightarrow \quad P = \frac{\alpha q^2}{2} \left(1 + \frac{p^2}{\alpha^2 q^2} \right) = \frac{\alpha q^2}{2} \left(1 + \frac{1}{\tan^2(Q)} \right)$$

$$\Rightarrow \quad q = \sqrt{\frac{2P}{\alpha}} \sin(Q) \quad \text{y} \quad p = \sqrt{2P\alpha} \cos(Q) \quad (15.5)$$

Y aplicando la regla de la cadena en (15.3) y reemplazando (15.5) tenemos que:

$$\begin{split} \dot{P} &= -\frac{\partial K}{\partial Q} = -\frac{\partial K}{\partial q} \frac{\partial q}{\partial Q} - \frac{\partial K}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial Q} \\ &= -\frac{\partial K}{\partial q} \left(\sqrt{\frac{2P}{\alpha}} \cos(Q) \right) - \frac{\partial K}{\partial p} \left(-\sqrt{2P\alpha} \sin(Q) \right) \\ &= -\frac{\partial K}{\partial q} \sqrt{\frac{2P}{\alpha}} \cos(Q) + \frac{\partial K}{\partial p} \sqrt{2P\alpha} \sin(Q) \quad (15,6,1) \end{split}$$

$$\begin{split} \dot{Q} &= \frac{\partial K}{\partial P} = \frac{\partial K}{\partial q} \frac{\partial q}{\partial P} + \frac{\partial K}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial P} \\ &= \frac{\partial K}{\partial q} \left(\sqrt{\frac{1}{2Pa}} \sin(Q) \right) + \frac{\partial K}{\partial p} \left(\sqrt{\frac{a}{2P}} \cos(Q) \right) \quad (15,6,2) \end{split}$$

Igualando (15.4.1) con (15.6.1) y (15.4.2) con (15.6.2) tenemos que:

$$\frac{1}{2P}\left(q\frac{\partial H}{\partial q}+p\frac{\partial H}{\partial p}\right)=-\frac{\partial K}{\partial q}\sqrt{\frac{2P}{\alpha}}\cos(Q)+\frac{\partial K}{\partial p}\sqrt{2P\alpha}\sin(Q)$$

Aplicando la regla de la cadena en (15.1) tenemos que:

$$\begin{split} \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial q} = -\frac{\partial H}{\partial Q}\frac{\partial Q}{\partial q} - \frac{\partial H}{\partial P}\frac{\partial P}{\partial q} \\ &= -\frac{\partial H}{\partial Q}\frac{\alpha p}{p^2 + \alpha^2 q^2} - \frac{\partial H}{\partial P}\alpha q \quad (15,7,1) \end{split}$$

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{\partial H}{\partial Q} \frac{\partial Q}{\partial p} + \frac{\partial H}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial p}$$

$$= -\frac{\partial H}{\partial Q} \frac{\alpha q}{p^2 + \alpha^2 q^2} + \frac{\partial H}{\partial P} \frac{p}{\alpha} \quad (15,7,2)$$

Reemplazando (15.5) en (15.7.1) y (15.7.2) tenemos que:

$$\begin{split} \dot{Q} &= \frac{1}{2P} \left(q \frac{\partial H}{\partial q} + p \frac{\partial H}{\partial p} \right) \\ &= \frac{1}{2P} \left(q \left(\frac{\partial H}{\partial Q} \frac{\alpha p}{p^2 + \alpha^2 q^2} + \frac{\partial H}{\partial P} \alpha q \right) + p \left(-\frac{\partial H}{\partial Q} \frac{\alpha q}{p^2 + \alpha^2 q^2} + \frac{\partial H}{\partial P} \frac{p}{\alpha} \right) \right) \\ &= \frac{1}{2P} \left(\frac{\partial H}{\partial Q} \frac{\alpha p q}{p^2 + \alpha^2 q^2} + \frac{\partial H}{\partial P} \alpha q^2 - \frac{\partial H}{\partial Q} \frac{\alpha p q}{p^2 + \alpha^2 q^2} + \frac{\partial H}{\partial P} \frac{p^2}{\alpha} \right) \\ &= \frac{1}{2P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \alpha q^2 + \frac{\partial H}{\partial P} \frac{p^2}{\alpha} \right) \\ &= \frac{1}{2P} \frac{\partial H}{\partial P} \left(\alpha q^2 + \frac{p^2}{\alpha} \right) \\ &= \frac{1}{2P} \frac{\partial H}{\partial P} 2P = \frac{\partial H}{\partial P} \end{split}$$

$$\begin{split} \dot{P} &= \frac{p}{\alpha} \left(-\frac{\partial H}{\partial q} \right) + q\alpha \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right) \\ &= \frac{p}{\alpha} \left(-\frac{\partial H}{\partial Q} \frac{\alpha p}{p^2 + \alpha^2 q^2} - \frac{\partial H}{\partial P} \alpha q \right) + q\alpha \left(-\frac{\partial H}{\partial Q} \frac{\alpha q}{p^2 + \alpha^2 q^2} + \frac{\partial H}{\partial P} \frac{p}{\alpha} \right) \\ &= -\frac{\partial H}{\partial Q} \frac{p^2}{p^2 + \alpha^2 q^2} - \frac{\partial H}{\partial P} pq - \frac{\partial H}{\partial Q} \frac{\alpha^2 q^2}{p^2 + \alpha^2 q^2} + \frac{\partial H}{\partial P} pq \\ &= -\frac{\partial H}{\partial Q} \frac{p^2 + \alpha^2 q^2}{p^2 + \alpha^2 q^2} \\ &= -\frac{\partial H}{\partial Q} \end{split}$$

Por lo que si K = H(P,Q) entonces las anterioes ecuaciones son las ecuaciones de Hamilton (15.3) y por lo tanto la transformacion (15.2) es canónica. Vease que como H = H(q,p) no depende de t entonces K = H(P,Q) tampoco depende de t, es decir $\frac{\partial K}{\partial t} = 0$.

16. Mostrar que una funcion generatriz del segundo tipo cuya forma particular sea $F_2=q_jP_j$, genera la transformacion identidad

Respuesta a Punto 2

De las ecuaciones de transformacion asociadas a al funcion generatriz $F_2(q_j, P_j)$ $j = 1, \dots n$ dadas por:

$$Q_j = \frac{\partial F_2}{\partial P_j}, \quad p_j = \frac{\partial F_2}{\partial q_j} \quad \text{y} \quad K = H + \frac{\partial F_2}{\partial t} \quad (16,1)$$

Se tiene que:

$$\begin{split} \frac{\partial F_2}{\partial t} &= 0 \quad \Rightarrow \quad K = H(Q_j, P_j) \\ Q_j &= \frac{\partial F_2}{\partial P_j} = \frac{\partial}{\partial P_j} (P_j q_j) = q_j \\ p_j &= \frac{\partial F_2}{\partial q_j} = \frac{\partial}{\partial q_j} (P_j q_j) = P_j \end{split}$$

De esta forma la matriz de transformacion M es tal que:

$$M = \begin{pmatrix} \frac{\partial Q_i}{\partial q_j} & \frac{\partial Q_i}{\partial p_j} \\ \frac{\partial P_i}{\partial q_j} & \frac{\partial P_i}{\partial p_j} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & \mathbf{1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}$$

17. Use una funci´on generatriz para construir una transformaci´on que intercambie cantidades de movimiento y coorde- nadas.

Respuesta a Punto 3

Dado que se busca una funcion generatriz $F' = F'(q_j, p_k, Q_l, P_m, t)$, j + k + l + m = 2n tal que la transformacion canonica M asociada satisfaga que:

$$\dot{\mathbf{X}} = M\dot{\mathbf{x}} \quad (17.1)$$

Donode:

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} Q_j \\ P_j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_j \\ q_j \end{pmatrix}, \quad \mathbf{x} = \begin{pmatrix} q_j \\ p_j \end{pmatrix} \quad \mathbf{y} \quad M = \begin{pmatrix} \frac{\partial Q_j}{\partial q_i} & \frac{\partial Q_j}{\partial p_i} \\ \frac{\partial P_j}{\partial q_i} & \frac{\partial P_j}{\partial p_i} \end{pmatrix} \quad (17.2)$$

Por lo que de (17.2):

$$M = \begin{pmatrix} \frac{\partial Q_j}{\partial q_i} & \frac{\partial Q_j}{\partial p_i} \\ \frac{\partial P_j}{\partial q_i} & \frac{\partial P_j}{\partial p_i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial p_j}{\partial q_i} & \frac{\partial p_j}{\partial p_i} \\ \frac{\partial q_j}{\partial q_i} & \frac{\partial q_j}{\partial p_i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \delta_{ij} \\ \delta_{ij} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{1} \\ \mathbf{1} & 0 \end{pmatrix}$$
(17,3)

Vease que M de (17.3) no una transformación canonica, pues:

$$M^T J M = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{1} \\ \mathbf{1} & 0 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{1} \\ -\mathbf{1} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{1} \\ \mathbf{1} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{1} \\ \mathbf{1} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\mathbf{1} \\ \mathbf{1} & 0 \end{pmatrix} \neq J$$

Por lo que en su lugar se propone:

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} Q_j \\ P_j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_j \\ -q_j \end{pmatrix} \quad \mathbf{y} \quad M = \begin{pmatrix} \frac{\partial Q_j}{\partial q_i} & \frac{\partial Q_j}{\partial p_i} \\ \frac{\partial P_j}{\partial q_i} & \frac{\partial P_j}{\partial p_i} \end{pmatrix} \quad (17.4)$$

Asi de (17.4):

$$M = \begin{pmatrix} \frac{\partial Q_j}{\partial q_i} & \frac{\partial Q_j}{\partial p_i} \\ \frac{\partial P_j}{\partial q_i} & \frac{\partial P_j}{\partial p_i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial p_j}{\partial q_i} & \frac{\partial p_j}{\partial p_i} \\ \frac{\partial (-q_j)}{\partial q_i} & \frac{\partial (-q_j)}{\partial p_i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \delta_{ij} \\ -\delta_{ij} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{1} \\ -\mathbf{1} & 0 \end{pmatrix} \quad (17.5)$$

Vease que M de (17.5) es una transformación canonica, pues:

$$M^TJM = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{1} \\ -\mathbf{1} & 0 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{1} \\ -\mathbf{1} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{1} \\ -\mathbf{1} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\mathbf{1} \\ \mathbf{1} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{1} \\ -\mathbf{1} & 0 \end{pmatrix} = J$$

Donde las ecuaciones de transformacion canonica para $F' = F'(q_j, p_k, Q_l, P_m, t)$, dadas por las transformaciones de Legnedre:

$$F(q_j, q_k, Q_l, Q_m, t) \rightarrow F''(q_j, p_k, Q_l, Q_m, t) \Rightarrow$$

$$F''(q_j, p_k, Q_l, Q_m, t) = q_k \frac{\partial F}{\partial q_k} - F$$
$$= q_k p_k - F$$

$$F''(q_i, p_k, Q_l, Q_m, t) \rightarrow F'(q_i, p_k, Q_l, P_m, t) \Rightarrow$$

$$F'(q_j, p_k, Q_l, P_m, t) = Q_m \frac{\partial F''}{\partial Q_m} - F''$$

$$= -Q_m \frac{\partial F}{\partial Q_m} - q_k p_k + F$$

$$= Q_m P_m - q_k p_k + F(q_i, q_k, Q_l, Q_m, t) \quad (17.6)$$

Donde de (17.6) se tiene que:

$$\begin{split} \frac{dF}{dt} &= p_j \dot{q}_j + p_k \dot{q}_k - P_l \dot{Q}_l - P_m \dot{Q}_m - (H - K) \\ &= \frac{\partial F}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial F}{\partial q_k} \dot{q}_k - \frac{\partial F}{\partial Q_l} \dot{Q}_l - \frac{\partial F}{\partial Q_m} \dot{Q}_m \\ &= \frac{d}{dt} \left(F'(q_j, p_k, Q_l, P_m, t) + q_k p_k - Q_m P_m \right) \\ &= \frac{d}{dt} \left(F'(q_j, p_k, Q_l, P_m, t) \right) + \frac{d}{dt} \left(q_k p_k \right) - \frac{d}{dt} \left(Q_m P_m \right) \\ &= \frac{d}{dt} \left(F'(q_j, p_k, Q_l, P_m, t) \right) + \dot{q}_k p_k + q_k \dot{p}_k - \dot{Q}_m P_m - Q_m \dot{P}_m \quad \Rightarrow \end{split}$$

$$\begin{split} \frac{dF'}{dt} &= p_j \dot{q}_j - q_k \dot{p}_k - P_l \dot{Q}_l + Q_m \dot{P}_m - (H - K) \\ &= \frac{\partial F'}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial F'}{\partial p_k} \dot{p}_k + \frac{\partial F'}{\partial Q_l} \dot{Q}_l + \frac{\partial F'}{\partial P_m} \dot{P}_m + \frac{\partial F'}{\partial t} \quad \Rightarrow \end{split}$$

$$p_j = \frac{\partial F'}{\partial q_j} \qquad q_k = -\frac{\partial F'}{\partial p_k}$$

$$P_l = -\frac{\partial F'}{\partial Q_l}$$
 $Q_m = \frac{\partial F'}{\partial P_m}$ (17,7)

$$K = H + \frac{\partial F'}{\partial t}$$

Reemplazando (17.4) en (17.7) tenemos que:

$$p_j = \frac{\partial F'}{\partial q_j}$$
 $q_k = -\frac{\partial F'}{\partial p_k}$

$$q_l = \frac{\partial F'}{\partial p_l}$$
 $p_m = -\frac{\partial F'}{\partial q_m}$

$$K = H + \frac{\partial F'}{\partial t}$$

Si consideramos $F'(q_j, p_k, Q_l, P_m, t) = F_j^q(q_j) F_k^p(p_k) F_l^Q(Q_l) F_m^P(P_m) F^t(t)$ entonces:

$$p_j = \frac{dF_j^q}{dq_j} \qquad q_k = -\frac{dF_k^p}{dp_k}$$

$$q_l = \frac{dF_l^p}{dp_l} \qquad p_m = -\frac{dF_m^q}{dq_m}$$

$$K = H + \frac{dF^t}{dt}$$

Ecuaciones las cuales tiene como solucion:

$$F_{j}^{q}(q_{j}) = \int p_{j}dq_{j} = p_{j}q_{j} + c_{1}$$

$$F_{k}^{p}(p_{k}) = -\int q_{k}dp_{k} = -p_{k}q_{k} + c_{2}$$

$$F_{l}^{Q}(Q_{l}) = \int P_{l}dQ_{l} = P_{l}Q_{l} + c_{3}$$

$$F_{m}^{P}(P_{m}) = -\int Q_{m}dP_{m} = -P_{m}Q_{m} + c_{4}$$

$$F^{t}(t) = \int (K - H)dt$$

Por lo que una funcion generatriz que satisface (17.4) es

$$F'(q_j, p_k, Q_l, P_m, t) = (p_j q_j + c_1)(-p_k q_k + c_2)(P_l Q_l + c_3)(-P_m Q_m + c_4)F^t(t)$$

4. La ecuación de estado de un sólido monoatómico es

$$Pv + f(v) = \Gamma u$$
 (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 Punto 4

Dado que la ecuación 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):

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

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

Reemplazando en (4.2) tenemos que:

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

5. En el caso de un gas paramagnético, derive la ecuación

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\mathcal{M}} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\mathcal{M},T} + P\right] dV + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\right)_{T,V} - \mu_0 \mathcal{H}\right] d\mathcal{M}$$

Respuesta a Punto 5

Dado que este es este es un sistema hidrostatico y paramagnetico la primera ley de la termodinamica toma la forma:

$$dQ = dU - PdV + \mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{M} \quad (5,1)$$

Donde las variables termodinamicas asociadas a un sistema hidrostatico son T, P, V y las variable termodinamicas asociadas a un sistema paramagnetico son T, \mathscr{H} , \mathscr{M} . Coordenadas de las cuales solo

tres son independientes, siendo las mas convinientes T, V, \mathcal{M} , por lo tanto

$$dU = dU(T, V, \mathcal{M}) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, \mathcal{M}} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, \mathcal{M}} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\right)_{T, V} d\mathcal{M}$$

Reemplazando el diferencial de energia interna en (5.1) entonces:

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\mathcal{M}} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\mathcal{M}} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\right)_{T,V} d\mathcal{M} - PdV + \mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{M}$$
$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\mathcal{M}} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\mathcal{M}} - P\right] dV + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\right)_{T,V} + \mu_0 \mathcal{H}\right] d\mathcal{M}$$

6. Demuestre que el calor transferido durante un proceso cuasiestático infinitesimal de un gas ideal se puede escribir

$$dQ = \frac{C_V}{nR}VdP + \frac{C_P}{nR}PdV$$

Aplicando esta ecuación a un proceso adiabático, demuestre que $PV^{\gamma} = \text{const.}$

Respuesta a Punto 6

Dado que la ecuación de estado para un gas ideal es:

$$PV = nRT$$
 (6,1) con $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ y $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = 0$

Por lo que la energia interna cumple que U = U(T)

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad \Rightarrow \quad C_V = \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (6,2)$$

Por otro lado de la primera ley de la termodinamica para el gas ideal, desde las ecuacion (2.1) y (6.2), toma la forma:

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + PdV = C_V dT + PdV \quad (6,3)$$

Donde

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

Reemplazando en (6.3) tenemos que:

$$dQ = C_V \left(\frac{P}{nR}dV + \frac{V}{nR}dP\right) + PdV \quad \Rightarrow \quad dQ = \frac{C_V}{nR}PdV + \frac{C_V}{nR}VdP + PdV$$

$$\Rightarrow \quad dQ = \frac{C_V}{nR}VdP + \left(\frac{C_V}{nR} + 1\right)PdV$$

$$\Rightarrow \quad dQ = \frac{C_V}{nR}VdP + \left(\frac{C_V + nR}{nR}\right)PdV$$

$$\Rightarrow \quad dQ = \frac{C_V}{nR}VdP + \frac{C_P}{nR}PdV \quad (6.4)$$

Donde se uso que $C_P - C_V = nR$ para un gas ideal. Ahora si consideramos tambien que es gas esta sometido a un proceso adiabatico entonces de (6.4)

$$\begin{split} dQ &= 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{C_V}{nR} V dP + \frac{C_P}{nR} P dV = 0 \\ &\Rightarrow \quad \frac{C_V}{nR} V dP = -\frac{C_P}{nR} P dV \\ &\Rightarrow \quad \frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P} \\ &\Rightarrow \quad \gamma \ln(V) = -\ln(P) + C \\ &\Rightarrow \quad \ln(V^\gamma) = \ln(P^{-1}) + C \\ &\Rightarrow \quad V^\gamma = P^{-1} e^C \\ &\Rightarrow \quad PV^\gamma = e^C = \text{constante} \end{split}$$

7. Un mol de un sistema paramagnético ideal obedece la ley de Curie.

$$\mathcal{M} = \frac{C_C \mathcal{H}}{T}$$

Donde \mathcal{M} es la magnetización y \mathcal{H} es un campo magnético externo, con constante de Curie C_C . Suponga que la energía interna U es función de T únicamente, de modo que $\mathrm{dU} = \mathrm{C}_{\mathrm{V},\mathcal{M}}\mathrm{dT}$, donde $\mathrm{C}_{\mathrm{v},\mathcal{M}}$ es una capacidad calorífica a volumen y magnetización constantes. Demostrar que la ecuación de la familia de superficies adiabáticas es

$$\frac{C_{V,\mathcal{M}}}{nR} \ln T + \ln V = \frac{\mu_0 \mathcal{M}^2}{2nRC_C} + \ln A,$$

Donde A es una constante.

Respuesta a Punto 7

Dado que este es un sistema paramagnetico e hidrostatico con funcion de energia interna U=U(T) tal que $dU=C_{V,\mathcal{M}}dT$, entonces de el ejercicio 5 tenemos que la primera ley de la termodinamica queda:

$$dQ = C_{V,\mathcal{M}}dT + PdV - \mu_0 \mathcal{H}d\mathcal{M} \quad (7,1) \quad \text{donde} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\mathcal{M},T} = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}}\right)_{T,V} = 0$$

Y para un proceso adiabatico dQ = 0 entonces de (7.1) tenemos que:

$$0 = C_{V,\mathcal{M}}dT + PdV - \mu_0 \mathcal{H}d\mathcal{M} \quad \Rightarrow \quad C_{V,\mathcal{M}} + P\frac{dV}{dT} = \mu_0 \mathcal{H}\frac{d\mathcal{M}}{dT} \quad (7.2)$$

Donde para un gas ideal y para un sistema paramagnetico se cumplem respectivamente que:

$$PV = nRT$$
 y $\mathcal{M} = \frac{C_C \mathcal{H}}{T}$ \Rightarrow $V = \frac{nRT}{P}$ y $\frac{d\mathcal{M}}{dT} = -\frac{C_C \mathcal{H}}{T^2}$

Reemplazando en (7.2)

$$C_{V,\mathcal{M}} + P \frac{dV}{dT} = \mu_0 \mathcal{H} \frac{d\mathcal{M}}{dT} \quad \Rightarrow \quad \frac{nRT}{V} dV = -\left(C_{V,\mathcal{M}} + \mu_0 \mathcal{H} \frac{C_C \mathcal{H}}{T^2}\right) dT$$

$$\Rightarrow \quad \frac{nR}{V} dV + C_{V,\mathcal{M}} \frac{dT}{T} + \mu_0 C_C \mathcal{H}^2 \frac{dT}{T^3} = 0$$

$$\Rightarrow \quad nR \ln(V) + C_{V,\mathcal{M}} \ln(T) - \frac{\mu_0 C_C \mathcal{H}^2}{2T^2} = C$$

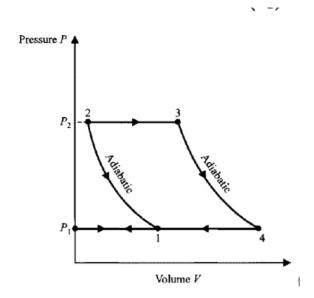
$$\Rightarrow \quad nR \ln(V) + C_{V,\mathcal{M}} \ln(T) - \frac{\mathcal{M}^2}{2C_C} = C \quad \frac{\mathcal{H}^2}{T^2} = \frac{\mathcal{M}^2}{C_C^2}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{C_{V,\mathcal{M}}}{nR} + \ln(V) = \frac{\mathcal{M}^2}{2C_C nR} + \ln(A) \quad \text{donde } A = e^C = \text{constante}$$

8. La figura 1, se representa un diagrama PV simplificado del ciclo de gas ideal de Joule. Todos los procesos son cuasi-estáticos y C_P es constante. Demuestre que la eficiencia térmica de un motor que realiza este ciclo es

 $\eta = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{(\gamma - 1)/\gamma}$

figura 1. Ciclo de gas ideal Joule



Respuesta a Punto 8

Dado que durante todo el ciclo se tiene que durante proceso isobarico se cumple

$$\begin{split} C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P & \Rightarrow & Q_{12} = C_P \int_{T_1}^{T_2} dT = C_P (T_2 - T_1) \quad (8,1,1) \quad \text{si el calor es absorbido} \\ & \Rightarrow & Q_{12} = -C_P \int_{T_1}^{T_2} dT = -C_P (T_2 - T_1) \quad (8,1,2) \quad \text{si el calor es cedido} \end{split}$$

Como de $1 \rightarrow 2$ es un proceso adiabatico entonces dQ = 0 y por lo tanto

$$P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma}$$
 (8,2)

De $2 \to 3$ es un proceso isobarico el calor absorbido por el sistema es:

$$Q_{2\to 3} = C_P \Delta T = C_P (T_3 - T_2)$$
 Aplicando (8.1.1)

De $3 \rightarrow 4$ es un proceso adiabatico:

$$P_1 V_4^{\gamma} = P_2 V_3^{\gamma}$$
 (8,3)

Por ultimo de $4 \rightarrow 1$ es un proceso isocorico por lo que el calor absorbido es

$$Q_{4\to 1} = C_V \Delta T = C_P (T_4 - T_1)$$
 Aplicando (8.1.2)

Dividiendo ahora las expresiones (8.2) y (8.3) tenemos que:

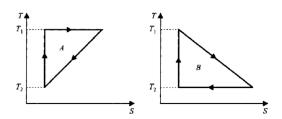
$$\frac{V_1^{\gamma}}{V_4^{\gamma}} = \frac{V_2^{\gamma}}{V_3^{\gamma}} \quad \Rightarrow \quad \frac{V_1}{V_4} = \frac{V_2}{V_3}$$

$$\Rightarrow \quad V_1 V_3 = V_2 V_4 \quad (8,4)$$

Por la definicion de eficiencia:

$$\begin{split} \eta &= 1 - \frac{Q_{4 \to 1}}{Q_{2 \to 3}} = 1 - \frac{C_P(T_4 - T_1)}{C_P(T_3 - T_2)} \\ &= 1 - \frac{T_3 - T_2}{T_4 - T_1} = 1 - \frac{\frac{P_1 V_4}{nR} - \frac{P_1 V_1}{nR}}{\frac{P_2 V_3}{nR} - \frac{P_2 V_2}{nR}} \quad \text{Aplicando (6.1)} \\ &= 1 - \frac{P_1 V_4 - P_1 V_1}{P_2 V_3 - P_2 V_2} = 1 - \frac{P_1}{P_2} \frac{V_3 - V_2}{V_1 - V_4} \\ &= 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma} \frac{V_4 - V_1}{V_3 - V_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma - 1} \frac{V_4 V_2 - V_1 V_2}{V_3 V_1 - V_2 V_1} \quad \text{Aplicando (8.2)} \\ &= 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma - 1} \frac{V_3 V_1 - V_2 V_1}{V_3 V_1 - V_2 V_1} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma - 1} \quad \text{Aplicando (8.4)} \\ &= 1 - \left(\frac{V_2^{\gamma}}{V_1^{\gamma}}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \quad \text{Aplicando (8.2)} \end{split}$$

9. (a) Deduzca la expresión para la eficiencia de un motor de Carnot directamente de un diagrama TS (Temperatura vs Entropía). (b) Compare las eficiencias de los ciclos A y B de la Figura 2. figura 2.



Respuesta a Punto 9

Dado que el calor y la entropia estan relacionada por la ecuacion:

$$dQ = TdS$$
 (9,1)

a. En un diagrama PV del un ciclo de Carnot consiste de dos curvas adiabaticas, la cuales en un digrama TS consisten de dos lineas rectas que representa la entropia constante para distintos valores de la temperatura, pero a difrencia del diagrama anterior, este diagrama tambien con-

11

sistira de dos curvas isotermicas representadas por dos lineas horizontales conectando las dos lineas adiabaticas, como se ve en la figura 1 De esta manera la eficiencia va estar dada por

$$\begin{split} \eta &= 1 - \frac{Q_{4 \rightarrow 1}}{Q_{2 \rightarrow 3}} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} \\ &= 1 - \frac{T_L \Delta S_L}{T_H \Delta S_H} \quad \text{Aplicando (9.1)} \\ &= 1 - \frac{T_L}{T_H} \end{split}$$

Esto ultimo debido a que $2 \to 3$ y $4 \to 1$ son isoentropicos es decir $S_3 = S_2$ y $S_4 = S_1 \Rightarrow \Delta S_L = \Delta S_H$

b. Del diagrama de la izquierda obtenemos que:

$$\begin{split} |Q_H| &= T_1(S_1 - S_2) = T_1 \Delta S_H \\ |Q_L| &= -\int_{S_1}^{S_2} T(S) dS = -\int_{S_1}^{S_2} \left(\frac{T_1 - T_2}{S_1 - S_2} S - \frac{T_1 S_2 - T_2 S_1}{S_1 - S_2} \right) dS \\ &= -\left(\frac{T_1 - T_2}{S_1 - S_2} \frac{S_2^2 - S_1^2}{2} - \frac{T_1 S_2 - T_2 S_1}{S_1 - S_2} (S_2 - S_1) \right) \\ &= -\left(T_2 - T_1 \frac{S_2 + S_1}{2} + T_1 S_2 - T_2 S_1 \right) \\ &= -\left(\frac{1}{2} T_2 S_1 + \frac{1}{2} T_2 S_2 - \frac{1}{2} T_1 S_1 - \frac{1}{2} T_1 S_2 + T_1 S_2 - T_2 S_1 \right) \\ &= -\left(-\frac{1}{2} T_1 S_1 + \frac{1}{2} T_1 S_2 - \frac{1}{2} T_2 S_1 + \frac{1}{2} T_2 S_2 \right) \\ &= -\left(\frac{1}{2} T_1 (S_2 - S_1) + \frac{1}{2} T_2 (S_2 - S_1) \right) \\ &= \frac{1}{2} (T_1 + T_2) (S_1 - S_2) \end{split}$$

De esta manera la eficiencia queda:

$$\eta_L = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_1 + T_2}{2T_1} = \frac{T_1 - T_2}{2T_1}$$

Ahora del diagrama de la derecha obtenemos que:

$$\begin{aligned} |Q_L| &= T_2(S_2 - S_1) \\ |Q_H| &= \int_{S_1}^{S_2} T(S) dS = \int_{S_1}^{S_2} \left(\frac{T_2 - T_1}{S_2 - S_1} S - \frac{T_2 S_1 - T_1 S_2}{S_2 - S_1} \right) dS \\ &= \left(\frac{T_2 - T_1}{S_2 - S_1} \frac{S_2^2 - S_1^2}{2} - \frac{T_2 S_1 - T_1 S_2}{S_2 - S_1} (S_2 - S_1) \right) \\ &= \left(T_2 - T_1 \frac{S_2 + S_1}{2} - T_2 S_1 + T_1 S_2 \right) \\ &= \left(-\frac{1}{2} T_1 S_1 - \frac{1}{2} T_1 S_2 + \frac{1}{2} T_2 S_1 + \frac{1}{2} T_2 S_2 - T_2 S_1 + T_1 S_2 \right) \\ &= \left(-\frac{1}{2} T_1 S_1 + \frac{1}{2} T_1 S_2 - \frac{1}{2} T_2 S_1 + \frac{1}{2} T_2 S_2 \right) \\ &= \left(\frac{1}{2} T_1 (S_2 - S_1) + \frac{1}{2} T_2 (S_2 - S_1) \right) \\ &= \frac{1}{2} (T_1 + T_2) (S_2 - S_1) \end{aligned}$$

Por lo que ahora la eficiencia queda:

$$\eta_R = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{2T_2}{T_1 + T_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2}$$

Si realizamos la difrencia de estas dos eficiencias tenemos que:

$$\begin{split} \eta_L - \eta_R &= \frac{T_1 - T_2}{2T_1} - \frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2} = \frac{(T_1 - T_2)(T_1 + T_2) - 2T_1(T_1 - T_2)}{2T_1(T_1 + T_2)} \\ &= \frac{T_1^2 - T_2^2 - 2T_1^2 + 2T_1T_2}{2T_1(T_1 + T_2)} = \frac{-T_1^2 + 2T_1T_2 - T_2^2}{2T_1(T_1 + T_2)} \\ &= \frac{-(T_1 - T_2)^2}{2T_1(T_1 + T_2)} < 0 \end{split}$$

De esta forma el ciclo de la derecha es mas eficiente que el de la izquierda.

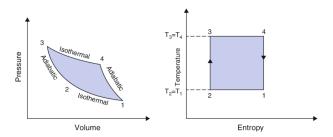


Figura 1: Diagrama TS de un ciclo de Carnot

10. La capacidad calorífica molar a campo magnético constante de un sólido paramagnético a bajas temperaturas varía con la temperatura y el campo según la relación

$$C_{\mathscr{H}} = \frac{B + C\mathscr{H}}{T^2} + DT^2$$

donde B, C y D son constantes. ¿Cuál es el cambio de entropía de n
 moles de material cuando la temperatura cambia de T_i a
 T_f mientras que \mathscr{H}_0 permanece constante en el valor \mathscr{H}

Respuesta a Punto 10

La entropia esta definida por:

$$\begin{split} dQ &= TdS \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{\mathcal{H}} = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{\mathcal{H}} \\ &\Rightarrow \quad C_{\mathcal{H}} = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_{\mathcal{H}} \\ &\Rightarrow \quad dS = \frac{C_{\mathcal{H}}}{T}dT \\ &\Rightarrow \quad dS = \left(\frac{B + C\mathcal{H}_0^2}{T^2} + DT^2\right)\frac{dT}{T} \\ &\Rightarrow \quad S = \int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{B + C\mathcal{H}_0^2}{T^2} + DT^2\right)\frac{dT}{T} \\ &\Rightarrow \quad S = \int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{B + C\mathcal{H}_0^2}{T^3} + DT\right)dT \\ &\Rightarrow \quad S = \left[-\frac{B + C\mathcal{H}_0^2}{2T^2} + D\frac{T^2}{2}\right]_{T_i}^{T_f} \\ &\Rightarrow \quad S = -\frac{B + C\mathcal{H}_0^2}{2T_f^2} + D\frac{T_f^2}{2} + \frac{B + C\mathcal{H}_0^2}{2T_i^2} - D\frac{T_i^2}{2} \\ &\Rightarrow \quad S = \frac{B + C\mathcal{H}_0^2}{2} \left(\frac{1}{T_i^2} - \frac{1}{T_f^2}\right) + D\left(\frac{T_f^2}{2} - \frac{T_i^2}{2}\right) \\ &\Rightarrow \quad S = \frac{B + C\mathcal{H}_0^2}{2} \left(\frac{T_f^2 - T_i^2}{T_i^2 T_f^2}\right) + D\left(\frac{T_f^2 - T_i^2}{2}\right) \\ &\Rightarrow \quad S = \frac{T_f^2 - T_i^2}{2} \left[\left(\frac{B + C\mathcal{H}_0^2}{T_i^2 T_f^2}\right) + D\left(T_f^2 - T_i^2\right)\right] \end{split}$$