1. Ejercicio 2 a)

Voy a hacer el punto a) del ejercicio 2, para luego discutir la importancia de dicho ejercicio. El ejercicio es sencillo, nos pide probar que

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa},$$

siendo

$$\alpha = \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}|_P, \qquad \kappa = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}|_T,$$

El primer coeficiente da a variación de volumen con la temperatura, el segundo, con respecto a la presión. La cuenta puede hacerse de la siguiente forma. Tenemos que

$$C_v = T\frac{\partial S}{\partial T}|_v, \qquad C_p = T\frac{\partial S}{\partial T}|_p$$

Para relacionarlos utilizamos que

$$TdS = T\frac{\partial S}{\partial T}|_v dT + T\frac{\partial S}{\partial V}|_T dV = T\frac{\partial S}{\partial T}|_p dT + T\frac{\partial S}{\partial P}|_T dP$$

lo cual conduce a

$$C_v dT + T\frac{\partial S}{\partial V}|_T dV = C_p dT + T\frac{\partial S}{\partial P}|_T dP$$

Para que las variables sean las mismas utilizamos una regla de la cadena de la forma

$$C_v dT + T\frac{\partial S}{\partial V}|_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}|_P dT + \frac{\partial V}{\partial P}|_T dP\right) = C_p dT + T\frac{\partial S}{\partial P}|_T dP$$

Las partes con dP son claramente iguales dado que

$$\frac{\partial S(T,V(P,T))}{\partial V}|_T\frac{\partial V}{\partial P}|_T = \frac{\partial S(T,P)}{\partial P}|_T.$$

Esto último es una relación elemental de análisis matemático y no involucra física alguna. Por otro lado, las partes proporcionales a dT muestran que

$$C_p - C_v = T\frac{\partial S}{\partial V}|_T\frac{\partial V}{\partial T}|_P$$

Para eliminar expresiones con entropía, es conveniente usar relaciones de Maxwell. En este caso la relación necesaria es la del segundo principio en forma infinitesimal

$$\frac{\partial S}{\partial V}|_T = \frac{\partial P}{\partial T}|_V.$$

Con esto podemos reexpresar $C_p - C_v$ de la forma

$$C_p - C_v = T\frac{\partial P}{\partial T}|_V\frac{\partial V}{\partial T}|_P$$

Esta relación es correcta, sin embargo no es la que pide el ejercicio. Le falta un paso. Recordemos la identidad

$$\frac{\partial X}{\partial Y}|_Z\frac{\partial Y}{\partial Z}|_X\frac{\partial Z}{\partial X}|_Y = -1,$$

que demostramos en la primera guía. De ahí se sigue que

$$\frac{\partial P}{\partial T}|_V \frac{\partial T}{\partial V}|_P \frac{\partial V}{\partial P}|_T = -1,$$

o bien

$$\frac{\partial P}{\partial T}|_V = -\frac{\partial V}{\partial T}|_P \frac{\partial P}{\partial V}|_T.$$

Si insertamos esto en la relación $C_p - C_v$ obtenida vemos que

$$C_p - C_v = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}|_P\right)^2 \frac{\partial P}{\partial V}|_T.$$

Teniendo en cuenta que

$$\frac{\partial P}{\partial V}|_T = \frac{1}{\frac{\partial P}{\partial V}|_T},$$

la última expresión resulta

$$C_p - C_v = -T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}|_P\right)^2}{\frac{\partial V}{\partial P}|_T}.$$

Si mutiplicamos y dividimos la última expresión por potencias de V adecuadamente vemos que

$$C_p - C_v = -VT\frac{\left(\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}|_P\right)^2}{\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}|_T}$$

Observando la definición de α y κ dada en el enunciado del ejercicio vemos que esta es fórmula deseada.

2. Importancia del ejercicio

La importancia de la identidad anterior es que permite demostrar que, dado un sistema descripto por las variables $P-T$ (o $V-T$ o $P-V$), es válida la siguiente afirmación.

Afirmación: Si se conoce C_p, κ y α para dicho sistema, puede calcularse su energía interna U a menos de una constante.

Demostración: Tengamos en cuenta que

$$dU = dQ - PdV$$

de donde

$$dU = C_p dT + T\frac{\partial S}{\partial P}|_T dP - PdV.$$

Utilizando la relación de Maxwell

$$\frac{\partial S}{\partial P}|_T = -\frac{\partial V}{\partial T}|_P$$

obtenemos

$$dU = C_p dT - T\frac{\partial V}{\partial T}|_P dP - PdV.$$

Recordando la definición de α vemos que

$$dU = C_p dT - TV\alpha dP - PdV.$$

Ahora bien, necesitamos expresar $V = V(P,T)$. Para ello reescribimos nuestra última relación para dU en la forma

$$dU = C_p dT - TV\alpha dP - P\frac{\partial V}{\partial T}|_P dT - P\frac{\partial V}{\partial P}|_T dP,$$

de donde obtenemos a partir de las definiciones del ejercicio que

$$dU = C_p dT - TV\alpha dP - \frac{P\alpha}{V}dT + \frac{P\kappa}{V}dP$$

Vemos de esta última expresión que, si C_p, κ y α son datos, conocemos dU completamente. Por lo tanto puede calcularse U a menos de una constante, que es lo que queríamos enfatizar.