

Ejercicio 7 - Guía 1

Facundo Rost

Física Teórica 3 - 1er cuatrimestre 2020

1. Inciso a: Repaso de ciertas cosas de Termodinámica

Antes de resolver el inciso, hagamos un pequeño repaso de algunas cosas de termodinámica.

Recordemos el primer principio de la termodinámica $dU = TdS - pdV + \mu dN$. Se consideró que el proceso es reversible, y luego $\delta Q|_{\text{rev}} = TdS$. En caso de que se considere $N = \text{cte}$, se tiene $dU = TdS - pdV$

Y también recordemos como funcionan las **transformadas de Legendre**: Sea una función $f = f(x_1, x_2, (\dots), x_n)$ entonces su diferencial es $df = \sum_{i=1}^n u_i dx_i$ con $u_i = \left. \frac{\partial f}{\partial x_i} \right|_{x_k = \text{cte}, \forall k \neq i}$, y su transformada de Legendre respecto de las $n - r$ variables $x_{r+1}, (\dots), x_n$ (con $0 \leq r \leq n - 1$) es igual a: $g = f - \sum_{i=r+1}^n u_i x_i$, cuyo diferencial es

$$dg = df - \sum_{i=r+1}^n (u_i dx_i + x_i du_i) = \sum_{i=1}^n u_i dx_i - \sum_{i=r+1}^n (u_i dx_i + x_i du_i) = \sum_{i=1}^r u_i dx_i - \sum_{i=r+1}^n x_i du_i$$

Luego, g es una función de las cantidades $g = g(x_1, x_2, (\dots), x_r, u_{r+1}, \dots, u_n)$.

En particular, las transformadas de Legendre de $U(S, V, N)$ (cuyo diferencial es $dU = TdS - pdV + \mu dN$) más relevantes en termodinámica son las siguientes:

- $F = U - TS$, con diferencial: $dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN$. Es la energía libre de Helmholtz $F = F(T, V, N)$ (a veces se denota A en vez de F).
- $G = U - TS + pV$, con diferencial: $dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp + \mu dN$. Es la energía libre de Gibbs $G = G(T, p, N)$.
- $H = U + pV$, con diferencial: $dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \mu dN$. Es la entalpía $H = H(S, p, N)$.

- $\Omega = U - TS - \mu N$, con diferencial: $d\Omega = dU - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu = -SdT - pdV - Nd\mu$.
Es el gran potencial $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$.

Como se mencionó en el enunciado del ejercicio, sea una función $f = f(x_1, x_2, (\dots), x_n)$ de n variables entonces su diferencial es $df = \sum_{i=1}^n u_i dx_i$ con $u_i = \left. \frac{\partial f}{\partial x_i} \right|_{x_k = \text{cte}, \forall k \neq i}$. Y como las derivadas segundas cruzadas de una función son iguales, se tiene que:

$$\left. \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right|_{x_k = \text{cte}, \forall k \neq j} = \left. \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right|_{x_k = \text{cte}, \forall k \neq i}$$

En particular, si se tiene que una función $w = w(x, y)$ de sólo $n = 2$ variables, su diferencial exacto es igual a: $dw = Adx + Bdy = \left. \frac{\partial w}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial w}{\partial y} \right|_x dy$, y como las derivadas segundas cruzadas de una función son iguales, se tiene que:

$$\left. \frac{\partial A}{\partial y} \right|_x = \left. \frac{\partial B}{\partial x} \right|_y$$

Para obtener las relaciones de Maxwell simplemente igualamos las derivadas segundas cruzadas de cada potencial termodinámico, empezando por la energía interna $U(S, V, N)$, y luego algunas de sus transformadas de Legendre: La energía libre de Helmholtz $F(T, V, N)$, la energía libre de Gibbs $G(T, p, N)$ y la entalpía $H(S, p, N)$. Pero sólo igualaremos las derivadas cruzadas de las primeras dos variables por simplicidad (en la sección 7.1 del Callen igualan absolutamente todas las derivadas cruzadas de U y todas sus transformadas de Legendre):

- Energía interna $U(S, V, N)$ con diferencial $dU = TdS - pdV + \mu dN$. Igualo las derivadas cruzadas de sus primeras dos variables:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S, N} = - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_{V, N} \quad (1)$$

- Energía libre de Helmholtz $F(T, V, N)$ con diferencial $dF = -SdT - pdV + \mu dN$. Igualo las derivadas cruzadas de sus primeras dos variables:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T, N} = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V, N} \quad (2)$$

- Energía libre de Gibbs $G(T, p, N)$ con diferencial $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$. Igualo las derivadas cruzadas de sus primeras dos variables:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{T, N} = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p, N} \quad (3)$$

- Entalpía $H(S, p, N)$ con diferencial $dH = TdS + Vdp + \mu dN$. Igualo las derivadas cruzadas de sus primeras dos variables:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{S, N} = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_{p, N} \quad (4)$$

Nótese que en las anteriores derivadas, siempre ocurre que N es constante. Si estuviéramos trabajando en un problema en el que $N = \text{cte}$, éstas serían todas las relaciones de Maxwell a considerar, y ni siquiera sería necesario aclarar que N es constante en cada derivada (entonces, por ejemplo, podríamos escribir $\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p,N} = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$).

Y si $N \neq \text{cte}$ en principio, hay que ver todas las relaciones de Maxwell en la sección 7.1 del Callen.

2. Inciso b: Método de reducción de derivadas

Notemos primero que el problema nos pide dejar de lado el número de partículas. Es decir, nos pide considerar $N = \text{cte}$, y por lo tanto $dN = 0$.

El problema nos pide escribir TdS en términos cantidades medibles y de: dT y dV ; dT y dp ; dV y dp . Es decir, como (considerando $dN = 0$):

$$\begin{aligned} TdS &= T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV \\ &= T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p dT + T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T dp \\ &= T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_p dV + T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_V dp \end{aligned} \quad (5)$$

entonces para resolver éste problema, vamos a necesitar calcular todas las anteriores seis derivadas en términos de cantidades directamente medibles, como las siguientes: La capacidad calorífica a presión constante $C_p \equiv \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right|_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p$; el coeficiente de expansión térmica (dilatación) $\alpha \equiv \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$;

y la compresibilidad isotérmica $\kappa_T \equiv -\left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$. También podemos incluir en la anterior lista de cantidades directamente medibles a la capacidad calorífica a volumen constante $C_V \equiv \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right|_V =$

$T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$ (se utilizó que $\delta Q = TdS = dU + pdV$, y que $dV|_V = 0$). Como demostraremos en el próximo inciso, las cantidades $C_V, C_p, \alpha, \kappa_T$ están relacionadas entre sí por la ecuación $C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$, lo que nos permitirá escribir C_V en términos de C_p, α, κ_T (o escribir C_p en términos de C_V, α, κ_T).

¿Pero como hacemos para escribir las derivadas de S en la ecuación 5 que nos interesan en términos de $C_V, C_p, \alpha, \kappa_T$?

La sección 7.3 del Callen nos dice que (considerando $dN = 0$) **podemos escribir todas las derivadas primeras que involucran magnitudes extensivas e intensivas en términos de C_p, α, κ_T** (además de las variables (S, V, T, p)), y también nos describe con detalle los pasos de un método para expresar cualesquiera de éstas derivadas en términos de C_p, α, κ_T : **El método de reducción de derivadas.**

Las cantidades C_p, α, κ_T son (a menos de factores, ver Callen sección 7.3) iguales a las derivadas segundas de la energía libre de Gibbs respecto de las variables T, p . Y las derivadas primeras que involucran magnitudes extensivas e intensivas escritas en términos de C_p, α, κ_T , también están en función de las variables (S, V, T, p) que son derivadas primeras de los potenciales termodinámicos (se suele sobreentender ésta dependencia en las variables (S, V, T, p) , de hecho el Callen lo hace).

El método de reducción de derivadas utiliza las relaciones matemáticas del ejercicio 6 de la guía 1 para tres variables x, y, z relacionadas por $z = z(x, y)$ y una cuarta variable u relacionada con x, y tal que se pueda escribir $x = x(y, u)$:

$$\frac{\partial x}{\partial z} \Big|_y = \frac{1}{\frac{\partial z}{\partial x} \Big|_y} \quad (6a) \quad \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z = - \frac{\frac{\partial z}{\partial y} \Big|_x}{\frac{\partial z}{\partial x} \Big|_y} \quad (6b) \quad \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_y = \frac{\frac{\partial z}{\partial u} \Big|_y}{\frac{\partial x}{\partial u} \Big|_y} \quad (6c)$$

Notemos que la primer relación 6a nos permite intercambiar el numerador y el denominador; la segunda relación 6b nos permite llevar la variable que es constante en la derivada al numerador de otras derivadas; y la tercer relación 6c nos permite hacer aparecer una nueva variable en el denominador.

El método de reducción de derivadas, explicado en la sección 7.3 del Callen con diversos ejemplos, consiste en los siguientes pasos para expresar una cierta derivada $\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z$ que involucre cantidades extensivas e intensivas en términos de $C_V, C_p, \alpha, \kappa_T$ (con $dN = 0$):

1. Si en la derivada hay potenciales termodinámicos U, F, G, H , llevarlos uno por uno al numerador con las relaciones matemáticas 6 y utilizar las expresiones de sus diferenciales $dU = TdS - pdV, dF = -SdT - pdV, dG = -SdT + Vdp, dH = TdS + Vdp$ para que no aparezca más en las derivadas (es decir, eliminar los potenciales termodinámicos de la derivada).
2. Si hay un componente sólo y en la derivada está el potencial químico μ , llevarlo al numerador con las relaciones matemáticas 6, y utilizar la relación de Gibbs-Duhem para un componente $d\mu = \frac{1}{N}(-SdT + Vdp) = -sdT + vdp$ (ver ejercicio 5a y 5b de la guía 1) para que no aparezca más en las derivadas.
3. Si la derivada contiene la entropía S , llevarla al numerador con las relaciones matemáticas 6. Si se puede utilizar una de las 4 relaciones de Maxwell que eliminen la entropía de la derivada (las únicas que pueden lograr ésto son las relaciones de Maxwell 2 y 3 ya que de un lado de la igualdad aparece S y del otro no), entonces hay que utilizarla. Y si no hay relación de Maxwell que elimine la entropía de la derivada, usar la ecuación 6c para hacer aparecer la variable T , y que las derivadas sean de la forma $\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_X$, que si es a $X = p$ constante tenemos la capacidad

calorífica C_p y si es a $X = V$ constante tenemos la capacidad calorífica C_V .

4. Si en la derivada aparece el volumen V , llevarlo al numerador con las relaciones matemáticas 6.
6. Las derivadas que queden van a ser expresables en términos de α y κ_T .
5. Al finalizar esto, tendríamos nuestra derivada escrita en términos de $C_V, C_p, \alpha, \kappa_T$. Si utilizamos la relación $C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$ que existe entre éstas variables (que en el próximo inciso la demostraremos), podemos escribir nuestra derivada sólo en términos de C_p, α, κ_T (o si se quiere en términos de C_V, α, κ_T).

La clave de éste método es utilizar las relaciones matemáticas 6 para llevar las derivadas iniciales a las derivadas $C_p \equiv T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p$; $\alpha \equiv \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$; $\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$; $C_V \equiv T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V$, para lo cual primero se eliminan las variables que no aparecen en las anteriores derivadas (potenciales termodinámicos U, F, G, H y potencial químico), y luego se lleva la entropía S y el volumen V al numerador (en ese orden).

Aplicámos este método para calcular las seis derivadas de la ecuación 5 que nos interesan: Como en ninguna derivada aparece un potencial termodinámico ni el potencial químico, nos podemos saltar los pasos 1 y 2, y podemos pasar al paso 3 ya que todas las derivadas contienen la entropía en el numerador. Luego, la clave es aplicar una de las relaciones de Maxwell (eq. 2 o 3) para sacarse de encima la entropía o usar la ecuación 6c hacer aparecer la variable T . Y luego, si es necesario, utilizar el paso 4 y llevar V al numerador.

Hay derivadas que ya están regaladas, porque son por definición igual a las capacidades caloríficas:

$$\begin{aligned} T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p &= C_p \\ T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V &= C_V \end{aligned} \quad (7)$$

Para otras derivadas podemos usar la relación de Maxwell 3:

$$T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = -T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = -TV\alpha \quad (8)$$

donde se utilizó la definición de α .

Y también podemos usar la relación de Maxwell 2:

$$T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = -T \frac{\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p}{\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T} = -T \frac{V\alpha}{-V\kappa_T} = T \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (9)$$

donde se utilizó la relación matemática 6b para llevar el volumen al numerador en el paso siguiente a utilizar la relación de Maxwell, y luego se utilizaron las definiciones de α y κ_T .

Por último nos quedan las últimas dos derivadas $\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_p$ y $\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_V$, para las cuales no es posible eliminar la entropía con relaciones de Maxwell. Luego, como la variable temperatura no aparece, hay que hacer aparecer la temperatura T en las derivadas con la ecuación 6c:

$$\begin{aligned}
 T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_p &= T \frac{\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p}{\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p} = \frac{C_p}{V\alpha} \\
 T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_V &= T \frac{\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V}{\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V} = \frac{C_V}{\alpha/\kappa_T} = C_V \frac{\kappa_T}{\alpha}
 \end{aligned} \tag{10}$$

donde se utilizaron las definiciones de C_p, C_V, α y en la segunda ecuación se utilizó la ecuación 9: $\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{\alpha}{\kappa_T}$.

Finalmente, ya expresamos las seis derivadas de la ecuación 5 que nos interesan en términos de las cantidades directamente medibles $C_V, C_p, \alpha, \kappa_T$. Si las reemplazamos en la ecuación 5, obtenemos la expresión de TdS en cada par de variables en términos de dichas cantidades directamente medibles:

$$\begin{aligned}
 TdS &= T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV = C_V dT + T \frac{\alpha}{\kappa_T} dV \\
 &= T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p dT + T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T dp = C_p dT - TV\alpha dp \\
 &= T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_p dV + T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_V dp = \frac{C_p}{V\alpha} dV + C_V \frac{\kappa_T}{\alpha} dp
 \end{aligned} \tag{11}$$

Éstas ecuaciones son válidas para cualquier ecuación de estado (puesto que nunca evaluamos en ninguna ecuación de estado). Las ecuaciones de estado nos van a permitir expresar $C_V, C_p, \alpha, \kappa_T$ en términos de las variables termodinámicas extensivas e intensivas.

En general, **el método de reducción de derivadas** nos permite expresar cualquier derivada que involucre cantidades extensivas e intensivas en términos de C_p, α, κ_T sin importar la ecuación de estado: **Funciona para cualquier ecuación de estado**. Entonces, **para evaluar en una ecuación de estado, sólo basta calcular C_p, α, κ_T y con eso se puede calcular cualquier derivada** que involucre cantidades extensivas e intensivas para dicha ecuación de estado.

3. Inciso c: Identidades

Nótese que podemos expresar $dV = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp = V\alpha dT - V\kappa_T dp$, y luego podemos reemplazar dV en la ecuación 11:

$$TdS = C_V dT + T \frac{\alpha}{\kappa_T} dV = C_V dT + T \frac{\alpha}{\kappa_T} \overbrace{(V\alpha dT - V\kappa_T dp)}^{dV} = \left(C_V + TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T} \right) dT - TV\alpha dp$$

y a su vez, lo anterior es igual a $TdS = C_p dT - TV\alpha dp$ (ver ecuación 11), y al igualar éstas dos ecuaciones se obtiene:

$$TdS = C_p dT - TV\alpha dp = \left(C_V + TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T} \right) dT - TV\alpha dp \implies C_p = C_V + TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}$$

De ésta forma, demostramos **la relación** (mencionada en el inciso anterior) **entre $C_V, C_p, \alpha, \kappa_T$ que nos permite expresar C_V en términos de C_p, α, κ_T** (o si se quiere, expresar C_p en términos de C_V, α, κ_T):

$$C_p - C_V = TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T} \quad (12)$$

Por otro lado, para obtener las otras dos identidades del inciso podemos igualar las derivadas segundas cruzadas del diferencial dS , que por la ecuación 11 y las relaciones de Maxwell 2 y 3, es igual a:

$$\begin{aligned} dS &= \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dV = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\alpha}{\kappa_T} dV \\ &= \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T dp = \frac{C_p}{T} dT - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dp = \frac{C_p}{T} dT - V\alpha dp \end{aligned} \quad (13)$$

donde en el primer renglón se expresó a dS con las variables T, V , y en el segundo renglón se expresó a dS con las variables T, p .

Igualando las derivadas segundas cruzadas de S que corresponden a las variables T, V se obtiene:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_V}{T} \right) \right|_T &= \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \right) \right|_V = \left. \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right|_V = \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\alpha}{\kappa_T} \right) \right|_V \\ \implies \left. \frac{\partial C_V}{\partial V} \right|_T &= T \left. \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right|_V = T \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\alpha}{\kappa_T} \right) \right|_V \end{aligned} \quad (14)$$

donde $1/T$ es una constante en la derivada $\left. \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_V}{T} \right) \right|_T$ (ya que $T = \text{cte}$ en la derivada) y por lo tanto se puede extraer $1/T$ de la derivada y pasar multiplicando al otro lado.

Luego, igualando las derivadas segundas cruzadas de S que corresponden a las variables T, p se obtiene:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{C_p}{T} \right) \right|_T &= - \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) \right|_p = - \left. \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right|_p = - \left. \frac{\partial}{\partial T} (V\alpha) \right|_p \\ \implies \left. \frac{\partial C_p}{\partial p} \right|_T &= -T \left. \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right|_p = -T \left. \frac{\partial}{\partial T} (V\alpha) \right|_p \end{aligned} \quad (15)$$

De esta forma mostramos todas las ecuaciones que queríamos mostrar.

4. Inciso d: Evaluamos en un gas ideal con $c_V = 3R/2$

Supongamos que se tiene un gas ideal con $c_V = \frac{3}{2}R$, donde $c_V \equiv \frac{C_V}{n}$ es el calor específico por mol a volumen constante, que se define como la capacidad calorífica C_V a volumen constante dividido el

número n de moles. Por lo tanto: $C_V = \frac{3}{2}nR$. También se define el calor específico por mol a presión constante, como la capacidad calorífica C_p a presión constante dividido el número n de moles.

Y a veces se define el calor específico por partícula (en vez de por mol) a $X = V, p$ constante como la capacidad calorífica C_X a X constante dividido el número $N = nN_{\text{Avogadro}}$ de partículas, pero acá trabajaremos con el calor específico por mol.

El hecho de que tengamos un **gas ideal**, nos dice **la ecuación de estado**:

$$PV = nRT = Nk_B T$$

donde $k_B = R/N_{\text{Avogadro}}$ es la constante de Boltzmann.

Entonces la ecuación de estado nos permite calcular (a $N = \text{cte} \iff n = \text{cte}$):

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{p} \right) \right|_p = \frac{nR}{pV} \left. \frac{\partial}{\partial T} (T) \right|_p = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T} \quad (16)$$

donde se utilizó la ecuación de estado $V = nRT/p$, luego que nR/p es constante en la derivada (a p constante), y por último se utilizó de nuevo la ecuación de estado $\frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}$.

Y también la ecuación de estado nos permite calcular (a $N = \text{cte} \iff n = \text{cte}$):

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{nRT}{p} \right) \right|_T = -\frac{nRT}{V} \left. \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{1}{p} \right) \right|_T = \frac{nRT}{V} \frac{1}{p^2} = \frac{1}{p} \quad (17)$$

donde se utilizó la ecuación de estado $V = nRT/p$, luego que nRT es constante en la derivada (a T constante), y por último se utilizó de nuevo la ecuación de estado $p = nRT/V$.

Finalmente, podemos calcular $c_p = C_p/n$ utilizando la relación 12, y reemplazando $C_V = \frac{3}{2}nR$, $\alpha = 1/T$, $\kappa_T = 1/p$:

$$c_p = \frac{C_p}{n} = \frac{C_V + TV\alpha^2/\kappa_T}{n} = \frac{C_V}{n} + \frac{TV\alpha^2}{n\kappa_T} = c_V + \frac{TVp}{nT^2} = c_V + \frac{nRT}{nT} = c_V + R = \frac{5}{2}R \quad (18)$$

donde se utilizó primero la relación 12, luego se reemplazó $\alpha = 1/T$, $\kappa_T = 1/p$, luego se utilizó la ecuación de estado $pV = nRT$, y finalmente reemplazando $c_V = \frac{3}{2}R$ y haciendo la cuenta se obtuvo que $c_p = \frac{5}{2}R$.