

Gases ideales

G.A. Raggio*

1. El gas perfecto puro

Para un gas monocomponente que satisface las leyes de Boyle y de Joule:

- (Ley de Boyle) A temperatura constante, el producto pV es constante.
- (Ley de Joule) La energía interna depende solamente de la temperatura.

En ciertos experimentos de Joule, el estudió gases que realizan una expansión libre en la cual no se realiza trabajo desde el medio en condiciones adiabáticas. No se observa cambio de temperatura, o sea

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0.$$

Pero

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} = \frac{-1}{C_V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0,$$

implica que

$$(1) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (\text{Ley de Joule}) .$$

Ahora

$$(2) \quad 0 = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T .$$

Considero la función de estado¹ $F=U-TS$ cuyo diferencial es

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV .$$

Con esto obtengo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial(-F)}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial(-F)}{\partial V}\right)_T\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\alpha}{\kappa_T}\right),$$

*FaMAF-UNC, 26/03/19

¹Esta es la primera vez que se usa el siguiente truco que más adelante será sistematizado para introducir los llamados potenciales termodinámicos. Si tengo $U(X_o = S, X_1, X_2, \dots)$ en términos de las variables extensivas completas X_o, X_1, \dots cuyas variables intensivas conjugadas son Y_j (con $Y_o = T$) y quiero eliminar la variable X_k a favor de la conjugada Y_k considero la función de estado $\Phi_k := U - Y_k X_k$; entonces

$$d\Phi_k = dU - Y_k dX_k - X_k dY_k = \left(\sum_j Y_j dX_j\right) - Y_k dX_k - X_k dY_k = \left(\sum_{j \neq k} Y_j dX_j\right) - X_k dY_k .$$

Acá lo hacemos para eliminar S a favor de T .

y con (2)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p/T .$$

La integración de esta ecuación diferencial produce $\ln(p) = \ln(T) + f(V)$ o sea

$$(3) \quad p\Phi(V) = T .$$

La ley de Boyle la escribo como

$$(4) \quad pV = \Psi(T) ;$$

y esto con (3) nos da

$$p = \frac{\Psi(T)}{V} = \frac{T}{\Phi(V)} ,$$

de modo que

$$\Phi(V) = \frac{T}{\Psi(T)} V$$

que debe ser independiente de T . Esto indica que $\Psi(T) = cT$ y que $\Phi(V) = c^{-1}V$, además $pV = cT$. Ya que V es extensiva,

$$(5) \quad \boxed{pV = NRT} ,$$

donde R es la llamada constante molar de los gases ideales de dimensión $JK^{-1}mol^{-1}$. Es notable que la ecuación de estado (5) es consecuencia (¡termodinámica!) de la Ley de Joule (1) y de la Ley de Boyle (4). No hay hipótesis específicas sobre como depende U de T . Observamos que $\alpha = 1/T$ y $\kappa_T = 1/p$.

Suponemos ahora que $C_v = Nc_v = (\partial U/\partial T)_V$ es constante (no depende de T ; ya asumimos que no hay dependencia² de V); entonces

$$(6) \quad \boxed{U = Nc_v T} ,$$

que es la más simple de las formas que puede adoptar la ley de Joule. En lo que sigue será útil introducir el parámetro adimensional (que es constante)

$$\zeta_V := c_v/R ,$$

con el cual $U = NR\zeta_V T$.

Queremos obtener la entropía. Con las magnitudes molares

$$u := U/N , \quad v := V/N , \quad s := S/N . ,$$

sabemos que

$$S(U, V, N) = Ns(u, v) .$$

Tenemos

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv ,$$

² $(\partial C_v/\partial V)_T = ((\partial/\partial V)(\partial U/\partial T)_V)_T = ((\partial/\partial T)(\partial U/\partial V)_T)_V = 0$.

que con $T = u/c_v$ y $p = RT/v$, nos da

$$ds = \frac{R\zeta_v}{u} du + \frac{R}{v} dv .$$

Integramos esto a lo largo del camino $(u_o, v_o) \rightarrow (u, v_o)$ con $v = v_o$ constante y luego $(u, v_o) \rightarrow (u, v)$ con u constante obteniendo

$$s(u, v) = s(u_o, v_o) + \zeta_v R \ln(u/u_o) + R \ln(v/v_o) .$$

Entonces, con $s_o = s(u_o, v_o) = S(U_o, V_o, N_o)/N_o$,

$$(7) \quad \boxed{S(U, V, N) = Ns(u, v) = Ns_o + NR\zeta_v \ln\left(\frac{UN_o}{U_oN}\right) + RN \ln\left(\frac{VN_o}{V_oN}\right)}$$

Usando la ecuación de estado (5) y la ecuación (6) también tenemos

$$(8) \quad \boxed{S(T, V, N) = Ns_o + \zeta_v RN \ln(T/T_o) + RN \ln\left(\frac{VN_o}{V_oN}\right)}$$

$$(9) \quad \boxed{S(T, p, N) = Ns_o + NR(1 + \zeta_v) \ln(T/T_o) - RN \ln(p/p_o)}$$

donde la temperatura de referencia T_o y la presión de referencia p_o están dadas por

$$T_o = \frac{U_o}{N_o R \zeta_v}, \quad p_o = \frac{N_o R T_o}{V_o} = \frac{U_o}{V_o \zeta_v} .$$

Dado que (U_o, V_o) es arbitrario también (T_o, V_o) o (T_o, p_o) lo son. Esta es la ecuación fundamental para un gas ideal de una sola componente química definido como un fluido que tiene a (5) como ecuación de estado y cuya energía interna está dada por (6). Alternativamente, un gas ideal monocomponente es un fluido que cumple con la Ley de Joule (1), con la Ley de Boyle (4) y para el cual c_V es constante.

¿Cual es la ecuación de una adiabata, i.e. la relación entre p y V a S constante? Hemos visto que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -V \kappa_T \frac{C_p}{C_v} .$$

Para un gas ideal ya observamos que $\kappa_T = 1/p$. Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{V C_v}{p C_p} .$$

También hemos visto que

$$C_p = C_v + \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T} ;$$

entonces, ya que $\alpha = 1/T$ para un gas ideal,

$$C_p = C_v + \frac{pV}{T} = C_v + NR ,$$

o bien

$$c_p = c_v + R .$$

Entonces,

$$\gamma := c_p/c_v = 1 + \frac{1}{\zeta_v} = \frac{1 + \zeta_v}{\zeta_v}$$

es constante. Con esto podemos integrar

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = -\gamma^{-1} \frac{V}{p} ,$$

a

$$-\gamma \ln(V) = \ln(p) + a(S) ,$$

o sea:

$$pV^\gamma = A(S) .$$

Observamos –por último– que el factor multiplicativo $NR(1 + \zeta_v)$ en el sumando con $\ln(T/T_o)$ de la expresión para $S(T, p, N)$ es igual a $Nc_p = C_p$.

2. Mezcla ideal de gases ideales

Consideramos r gases ideales monocomponente en una mezcla con composición dada por $\mathbf{N} = (N_1, N_2, \dots, N_r)$. Introducimos $N = N_1 + N_2 + \dots + N_r$ y las fracciones molares $x_j = N_j/N$ ($j = 1, 2, \dots, r$). Se tiene $\sum_{j=1}^r x_j = 1$.

Suponemos “idealidad” de la mezcla en el sentido que la ec. de estado es

$$(10) \quad pV = NRT .$$

Podemos introducir las “presiones parciales” formales $p_j = N_jRT$ y entonces $p = \sum_{j=1}^r p_j$.

En general

$$(11) \quad dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j}{T}dN_j .$$

2.1 Primera variante (aditividad de la energía interna):

Para cada j ,

$$U_j = N_j c_v^{(j)} T = N_j R \zeta_v^{(j)} T .$$

Y

$$(12) \quad U = \sum_{j=1}^r U_j = T \sum_{j=1}^r N_j c_v^{(j)} = NR \zeta_v T ,$$

donde

$$(13) \quad \zeta_v := \sum_{j=1}^r x_j \zeta_v^{(j)} ,$$

es constante.

Para integrar (11), tomamos un estado de referencia (U_o, V_o, \mathbf{N}) cuya composición \mathbf{N} es la de mezcla. Entonces, ya que

$$T = \frac{U}{NR \zeta_v} , \quad \frac{p}{T} = NR/V ,$$

tenemos

$$dS = \frac{NR\zeta_v}{U} dU + \frac{NR}{V} dV ,$$

en cualquier camino en el espacio (U, V, \mathbf{N}) para el cual $dN_1 = dN_2 = \dots = dN_r = 0$. Ya que ζ_v es constante, integrando desde (U_o, V_o, \mathbf{N}) a (U, V_o, \mathbf{N}) con $V = V_o$ y sin cambios en \mathbf{N} y luego desde (U, V_o, \mathbf{N}) a (U, V, \mathbf{N}) sin variación en U ni en \mathbf{N} , obtenemos

$$(14) \quad S(U, V, \mathbf{N}) = S(U_o, V_o, \mathbf{N}) + NR\zeta_v \ln(U/U_o) + NR \ln(V/V_o) .$$

La dependencia de S en \mathbf{N} no es explícita y no hemos integrado completamente al diferencial dS . Sin embargo, expresando U y U_o con la relación $U = NR\zeta_v T$ teniendo en cuenta que tanto N como ζ_v son constantes,

$$S(T, V, \mathbf{N}) = S(T_o, V_o, \mathbf{N}) + RN\zeta_v \ln(T/T_o) + RN \ln(V/V_o) .$$

2.2 Segunda variante (aditividad de la entropía)

Tomo un punto de referencia arbitrario pero fijo $(T_o, V_o, N_o) \in \mathbb{R}_+^3$ que uso para obtener la entropía de cada componente de acuerdo a (8):

$$S^{(j)}(T, V, N_j) = N_j s_o^{(j)} + RN_j \zeta_v^{(j)} \ln(T/T_o) + RN_j \ln\left(\frac{VN_o}{V_o N_j}\right) .$$

Aquí,

$$s_o^{(j)} = S^{(j)}(U_o^{(j)}, V_o, N_o)/N_o = S^{(j)}(T_o, V_o, N_o)/N_o , \quad U_o^{(j)} = N_o R \zeta_v^{(j)} T_o , \quad \zeta_v^{(j)} = c_V^{(j)}/R .$$

Apelando a que la entropía de la mezcla es la suma de las entropías de cada componente

$$\begin{aligned} S(T, V, \mathbf{N}) &= \sum_{j=1}^r S^{(j)}(T, V, N_j) \\ &= \sum_{j=1}^r N_j s_o^{(j)} + R \sum_{j=1}^r N_j \zeta_v^{(j)} \ln(T/T_o) + R \sum_{j=1}^r N_j \ln(V/V_o) - R \sum_{j=1}^r N_j \ln(N_j/N_o) \\ &= \sum_{j=1}^r N_j s_o^{(j)} + RN\zeta_v \ln(T/T_o) + RN \ln(V/V_o) - RN \sum_{j=1}^r x_j \ln(x_j N/N_o) \\ &= \sum_{j=1}^r N_j s_o^{(j)} + RN\zeta_v \ln(T/T_o) + RN \ln(V/V_o) - RN \sum_{j=1}^r x_j \ln(x_j) - RN \ln(N/N_o) . \end{aligned}$$

Definimos la **entropía de mezcla**

$$(15) \quad \boxed{S_{mezcla} = -RN \sum_{j=1}^r x_j \ln(x_j)} ;$$

y observamos que S_{mezcla} es:

- solamente una función de la composición \mathbf{N} y es homogénea de grado 1;
- estrictamente positiva³;

³ya que $t \ln(t) < 0$ para todo $0 < t < 1$.

- maximal para $N_j = N/r$ con valor $NR \ln(r)$.

Con esto

$$(16) \quad S(T, V, \mathbf{N}) = \sum_{j=1}^r N_j s_o^{(j)} + RN\zeta_v \ln(T/T_o) + RN \ln(VN_o/V_oN) + S_{mezcla}$$

Esta es una integración completa en la medida que N , ζ_v y las fracciones molares x_j son todas funciones explícitas de \mathbf{N} . Pero está no es la ecuación fundamental para lo cual debemos expresar a S como función de (U, V, \mathbf{N}) . Esta tarea es inmediata; a partir de que

$$U = NR\zeta_v T$$

obtenemos

$$(17) \quad S(U, V, \mathbf{N}) = \sum_{j=1}^r N_j s_o^{(j)} + RN\zeta_v \ln\left(\frac{U}{NR\zeta_v T_o}\right) + RN \ln(VN_o/V_oN) + S_{mezcla}$$

como ecuación fundamental $S(U, V, \mathbf{N})$. Aquí todos los argumentos de los logaritmos naturales son adimensionales.

--

Nota y advertencia: Introduciendo

$$U_o = NR\zeta_v T_o = \sum_{j=1}^r N_j \frac{U_o^{(j)}}{N_o} = \sum_{j=1}^r N_j u_o^{(j)}, \quad u_o^{(j)} = \frac{U_o^{(j)}}{N_o},$$

notamos que U_o –que es la energía interna de la mezcla de la misma composición pero a temperatura T_o – es función de la composición (homogénea de grado 1). Podemos reescribir (17) como

$$S(U, V, \mathbf{N}) = \sum_{j=1}^r N_j s_o^{(j)} + RN\zeta_v \ln(U/U_o) + RN \ln(VN_o/V_oN) + S_{mezcla};$$

lo que es correcto pero hay que tener cuidado. En (17) se ve manifiestamente que S es función homogénea de grado 1 en sus variables naturales (U, V, \mathbf{N}) pero esto no es el caso en la ec. que acabamos de escribir. Allí, la homogeneidad se manifiesta cuando no olvidamos escalar a U_o ya que $\mathbf{N} \rightarrow \lambda\mathbf{N}$ implica que $U_o \rightarrow \lambda U_o$.

Hay otra posibilidad. Definiendo

$$U'_o = N_o R\zeta_v T_o = \frac{N_o}{N} U_o = \sum_{j=1}^r x_j U_o^{(j)},$$

obtengo

$$S(U, V, \mathbf{N}) = \sum_{j=1}^r N_j s_o^{(j)} + RN\zeta_v \ln(U N_o / U'_o N) + RN \ln(VN_o/V_oN) + S_{mezcla}.$$

Ahora U'_o depende de la composición solamente via las fracciones molares que son invariantes ante $\mathbf{N} \rightarrow \lambda\mathbf{N}$ (con lo cual U'_o es homogénea de grado cero en \mathbf{N}). En esta última versión de $S(U, V, \mathbf{N})$ la homogeneidad de grado 1 es manifiesta.

--

Eliminemos V en términos de (p, T) . Con la ec. (10), $V = NRT/p$ y definiendo

$$p_o = N_o RT_o / V_o ,$$

$$(18) \quad \boxed{S(T, p, \mathbf{N}) = \sum_{j=1}^r N_j s_o^{(j)} + RN(\zeta_v + 1) \ln(T/T_o) - RN \ln(p/p_o) + S_{mezcla}} .$$

La comparación con $\sum_{j=1}^r S^{(j)}(p, T, N_j)$ nos muestra que

$$S(T, p, \mathbf{N}) = \sum_{j=1}^r S^{(j)}(T, p, N_j) + S_{mezcla} ;$$

la entropía de la mezcla es igual a la suma de las entropías de las componentes a la misma temperatura y presión que tiene la mezcla aumentada con la entropía de mezcla.

2.3 Funciones de respuesta. Adiabatas

De la ec. de estado (10) obtenemos que para la mezcla;

$$\alpha = 1/T , \quad \kappa_T = 1/p .$$

Y de (12),

$$C_V = \sum_{j=1}^r N_j c_v^{(j)} = NR\zeta_v , \quad c_v = C_V/N = \sum_{j=1}^r x_j c_v^{(j)} = R\zeta_v ,$$

y análogamente usando $S(T, p, \mathbf{N})$ que

$$C_p = \sum_{j=1}^r N_j c_p^{(j)} , \quad c_p = \sum_{j=1}^r x_j c_p^{(j)} .$$

Con esto se obtiene de $c_p^{(j)} = c_v^{(j)} + R$ que

$$c_p = c_v + R , \quad \gamma = c_p/c_v = 1 + \frac{1}{\zeta_v} .$$

Todo como en el gas ideal de una sola componente pero con ζ_v dado por (13) que depende de la composición.

De la relación general para $(\partial V/\partial p)_S$ obtenemos la misma ec. para las adiabatas:

$$pV^\gamma = A(S) .$$

2.4 Paradoja de Gibbs

Considere dos gases ideales en sendos compartimentos de un cilindro completamente cerrado (rígido, impermeable, adiabático). Los compartimentos tienen volúmenes V_1 y V_2 respectivamente y están separados por una pared impermeable, rígida, pero diatérmica. Cuando hay equilibrio en este sistema las temperaturas T_1 y T_2 son iguales a T , y la entropía viene dada por

$$S_i = S^{(1)}(T, V_1, N_1) + S^{(2)}(T, V_2, N_2) .$$

Se saca ahora la pared separante de modo que los gases disponen del volumen total $V = V_1 + V_2$. Previsiblemente los gases difunden y, cuando se llega al equilibrio, tenemos una mezcla homogénea

de ambos gases a la misma temperatura T con composición $\mathbf{N} = (N_1, N_2)$. En este estado final (el proceso es irreversible), tenemos

$$S_f = S(T, V_1 + V_2, N_1, N_2)$$

dada por la expresión anterior. El cambio de la entropía es

$$\Delta S = S_f - S_i .$$

Tomando las expresiones desarrolladas para S_f , $S^{(1)}$ y $S^{(2)}$, obtenemos

$$\Delta S = RN_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + RN_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) .$$

Observamos que ya que los argumentos de los logaritmos naturales son mayores a 1, $\Delta S > 0$ (como debe ser). Esta fórmula es válida incluso cuando los gases son idénticos y aquí está la paradoja de Gibbs: Si los gases son idénticos al abrir la compuerta no se mezclan y no hay cambio alguno de la entropía total. El problema subyacente es: ¿que quiere decir idénticos? Y la paradoja se levantará cuando se aclare este concepto (en mecánica estadística). Las expresiones obtenidas para $S(T, V, \mathbf{N})$ son incorrectas cuando dos o más de los gases ideales son iguales.