

Termodinámica

2º curso de la Licenciatura de Físicas

Lección 7

- Definición de Sistemas ideales.
- Entropía de un gas ideal.
- Propiedades de un gas ideal. Gas perfecto
- Correcciones al gas ideal: ecuación de van der Waals
- Gases reales

1. Definición de sistemas ideales.

- Un **sistema ideal** es todo sistema arbitrario compuesto de N elementos que **NO** interaccionan entre si.
- Ejemplos:
 - **Gas ideal**: un conjunto de partículas moviéndose independientemente unas de otras en un recipiente. El comportamiento del Helio a temperatura ambiente se puede aproximar al de un gas ideal pues la interacción entre partículas es muy pequeña comparada con su energía cinética.
 - En general todo sistema a temperaturas suficientemente altas (energía cinética muy grande comparada con su energía potencial) se comporta como un gas ideal.
 - Un sistema de N osciladores armónicos acoplados es equivalente a un sistema de N objetos extendidos (llamados modos normales de vibración) que no interaccionan entre si y que representan (cada uno de ellos) movimientos oscilatorios regulares de todo el sistema. Cuando se estudia el sistema cuántico equivalente cada modo normal cuantizado se denomina **fonón** y el comportamiento del sistema es equivalente al de un **gas ideal de fonones**
 - Un superconductor de baja temperatura se comporta como un **gas ideal de parejas de Cooper**.

2. Entropía de un gas ideal.

- Sea un sistema de N partículas clásicas moviéndose libremente en un recipiente de volumen V . La entropía del sistema viene dada por:

$$S(U, V, N) = k_B \ln \Omega(U, N, V) \quad (1)$$

puesto que las partículas no interaccionan entre si, el número de microestados total del sistema se puede escribir:

$$\Omega(U, V, N) = \frac{1}{N!} \int_R dE_1 \int_R dE_2 \dots \int_R dE_n \Omega(E_1, V, 1) \dots \Omega(E_N, V, 1) \delta(U - \sum_{i=1}^N E_i) \quad (2)$$

donde

- $N!$ aparece pues suponemos que las partículas son indistinguibles.
 - Sea una configuración fija de energías (E_1, \dots, E_N) . El número de microestados asociados a esa configuración es el correspondiente a N sistemas independientes de una sola partícula, cada una de ella con su energía E_i . Esto es: $\Omega(E_1, V, 1)\Omega(E_2, V, 1) \dots \Omega(E_n, V, 1)$.
 - Se suman sobre todas las energías E_1, \dots, E_N compatibles con $U = E_1 + E_2 + \dots + E_N$ para una U dada.
- **NOTA MATEMATICA: LA DELTA DE DIRAC**
 - La delta de Dirac, $\delta(x)$, es un objeto matemático que

cumple:

$$\int_R dx f(x) \delta(x) = f(0) \quad (3)$$

para cualquier función f definida en R . Notar en particular que $\int_R dx \delta(x) = 1$

- La delta de Dirac NO es una función pues solo esta definida cuando es integrada. Es lo que se llama **distribución**. Sin embargo si se puede construir como límite de una serie de funciones, por ejemplo:

$$\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma(n)}} \exp\left[-\frac{x^2}{2\sigma(n)}\right] \quad (4)$$

si $\sigma(n) \rightarrow 0$ cuando $n \rightarrow \infty$.

- Otras representaciones de la delta de Dirac son:

$$\begin{aligned} \delta(x) &= \int_R \frac{dq}{2\pi} \cos(qx) \\ \delta(x) &= \int_R \frac{dq}{2\pi} e^{iqx} \end{aligned} \quad (5)$$

- Utilizando una representación de la delta de Dirac podemos reescribir la anterior expresión:

$$\Omega(U, V, N) = \frac{1}{N!} \int_R \frac{dq}{2\pi} e^{iqU} \left[\int_R dE e^{-iqE} \Omega(E, V, 1) \right]^N \quad (6)$$

- Observamos que para conocer la entropía de un gas ideal lo único que se necesita conocer es el número de microestados compatibles con una energía dada y con el volumen dado **para una sola partícula**.

- Sabemos que una partícula puede estar situada en cualquier lugar de la caja (puesto que todos ellos se suponen equivalentes). Luego hay V microestados de posición compatibles con el volumen V e independientes de la energía de la partícula, así:

$$\Omega(E, V, 1) = Vh(E) \quad (7)$$

donde $h(E)$ es el número de microestados compatibles **con la energía E (únicamente)**.

- De esta forma, podemos escribir $\Omega(U, V, N)$:

$$\begin{aligned} \Omega(U, V, N) &= \frac{V^N}{N!} \int_R \frac{dq}{2\pi} e^{iqU} \left[\int_R dE e^{-iqE} h(E) \right]^N \\ &= \frac{V^N}{N!} \int_R \frac{dq}{2\pi} \exp\{N(iqu + g(q))\} \end{aligned} \quad (8)$$

donde

$$e^{g(q)} = \int_R dE e^{-iqE} h(E) \quad (9)$$

y, cuando $N \rightarrow \infty$ se puede demostrar que:

$$\Omega(U, V, N) = \frac{V^N}{N!} e^{Nf(u)} \quad (10)$$

donde $f(u)$ está relacionada con la integral sobre q de $g(q)$.

- Así, la estructura general de la entropía para un sistema ideal viene dado por:

$$S(U, V, N) = Nk_B [1 + \ln v + f(u)] \quad (11)$$

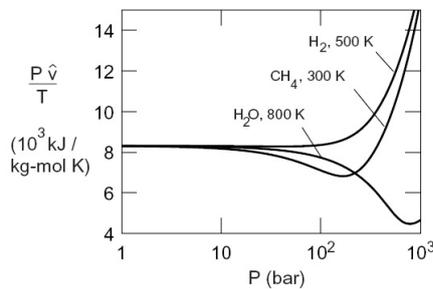
3. Propiedades de un gas ideal. Gas Perfecto.

- A partir de la expresión de la entropía podemos deducir TODAS las propiedades termodinámicas de un gas ideal. En primer lugar, podemos calcular las ecuaciones de estado:

- Ecuación de estado térmica:

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial V} = \frac{Nk_B}{V} \Rightarrow PV = k_B NT \quad (12)$$

- NOTAR: La ecuación de estado del gas ideal no depende del número de microestados de energía compatibles con U (de f). Esto es, **NO depende de la estructura energética interna de la partícula.**



- Ecuación de estado calórica:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial U} = k_B \frac{df(u)}{du} \quad (13)$$

- NOTAR: La energía interna de un gas ideal u SOLO depende de la temperatura y no del volúmen específico.

Además esa dependencia puede variar de un gas ideal a otro.

- **Compresibilidad isoterma:**

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T = \frac{1}{P} \quad (14)$$

- **Coefficiente de expansión térmica:**

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P = \frac{1}{T} \quad (15)$$

- **Relación entre calores específicos:**

$$c_P - c_v = \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T} = k_B \quad (16)$$

Notar que la diferencia entre los dos calores específicos es INDEPENDIENTE del valor $f(u)$ y, por lo tanto de la estructura interna de las partículas.

- Se define **Gas perfecto** como aquel gas ideal sin grados de libertad internos, esto es, la energía de la partícula es la energía cinética:

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (17)$$

En este caso podemos calcular $\Omega(E, V, 1)$:

$$\Omega(E, V, 1) = V \int_{R^3} d\underline{p} \delta\left(E - \frac{p^2}{2m}\right) = AE^{1/2} \quad (18)$$

donde $A > 0$ es una constante (hacer el calculo). Es sencillo ver que $\Omega(U, V, N)$ es de la forma

$$\Omega(U, V, N) = C(V, N)U^{3N/2} \Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{3k_B N}{2U} \Rightarrow U = \frac{3}{2}Nk_B T \quad (19)$$

- y la forma de la entropía es, para el gas perfecto:

$$s = s_0 + k_B \ln(vu^{3/2}) \quad (20)$$

4. Correcciones al gas ideal: ecuación de van der Waals.

- Cualquier gas a temperaturas suficientemente altas (y/o densidades suficientemente bajas) para que su energía cinética sea mucho mayor que la energía potencial de interacción entre las partículas, se comporta como un gas ideal. Es razonable pensar que para temperaturas no tan altas (o densidades no tan bajas) el sistema comenzará a manifestar pequeñas desviaciones al comportamiento de gas ideal. **van der Waals** fue el primero que tuvo en cuenta dos efectos importantes responsables de las primeras correcciones al comportamiento de gas ideal:
 - **El tamaño finito de las partículas**
 - **La fuerza atractiva entre las partículas**
- **(1) Efectos del tamaño finito de las partículas:** La ecuación de estado de un gas ideal implica que, si incrementamos la presión a temperatura constante, el volumen del sistema disminuirá tanto como queramos lo que no es razonable. Así, por ejemplo, si suponemos que el sistema está compuesto de esferas rígidas, sabemos que existe un volumen mínimo del sistema V_{min} que corresponde al de máximo empaquetamiento. Para un sistema genérico podemos suponer la existencia de dicho volumen mínimo, proporcional al número de partículas y que lo escribimos de la

forma:

$$V_{min} = Nb \quad (21)$$

donde b es un parámetro fenomenológico positivo. La ecuación de estado del gas ideal corregida e incluyendo este efecto se escribe:

$$P(V - Nb) = Nk_B T \quad (22)$$

Ahora cuando P tiende a infinito a T constante $V \rightarrow Nb$.

- **(2) Efecto de la fuerza atractiva entre partículas:** Si tenemos en cuenta ese efecto, las partículas al atraerse mutuamente entre si tienen que colisionar menos con las paredes del recipiente y, por lo tanto la presión ejercida tiene que ser menor **que si no tenemos en cuenta este hecho**. Esto es, la anterior ecuación la corregimos:

$$P = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \quad (23)$$

La corrección es cuadrática en la densidad de partículas porque, para densidades muy bajas hemos de recuperar el comportamiento de gas ideal.

- Así pues la ecuación de estado de **van der Waals** se puede escribir:

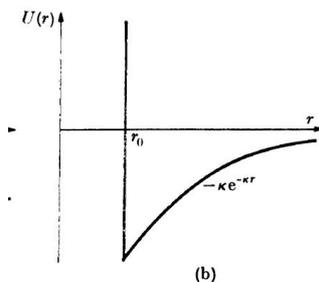
$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = k_B T \quad (24)$$

donde a y b son dos parámetros fenomenológicos que dependen de la sustancia estudiada:

- **NOTAR:** La construcción de la ecuación de van der Waals se ha realizado de forma argumentativa y macroscópica,

Fluid	a ($l^2 \text{ atm mol}^{-2}$)	b ($l \text{ mol}^{-1}$)
Water, H_2O	5.464	0.0305
Sulphur dioxide, SO_2	6.714	0.0564
Ethylene, C_2H_4	4.471	0.0571
Acetylene, C_2H_2	4.390	0.0514
Carbon dioxide, CO_2	3.592	0.0427
Ethane, C_2H_6	5.489	0.0638
Xenon, Xe	4.194	0.0511
Methane, CH_4	2.253	0.0428
Nitrogen, N_2	1.390	0.0391
Argon, Ar	1.345	0.0322
Oxygen, O_2	1.370	0.0318
Carbon monoxide, CO	1.485	0.0399
Hydrogen, H_2	0.2444	0.0266
Helium, 4He	0.03412	0.0237
van der Waals theory	—	—

siguiendo los razonamientos históricos que, en su momento, se introdujeron para intentar explicar los comportamientos gaseosos diferentes a los de gas ideal. Actualmente se puede demostrar que la ecuación de estado de van der Waals corresponde a un sistema de partículas interaccionando con un potencial de Kac, Uhlenbeck y Hemmer:



en el límite de $\kappa \rightarrow 0$.

- **Isotermas de la ecuación de van der Waals:** La ecuación de estado de van der Waals tiene como límite la ecuación de estado de gas ideal cuando la temperatura es muy alta

o la densidad muy baja. Sin embargo a bajas temperaturas sus isotermas presentan un comportamiento peculiar comparado al observado en los sistemas reales:

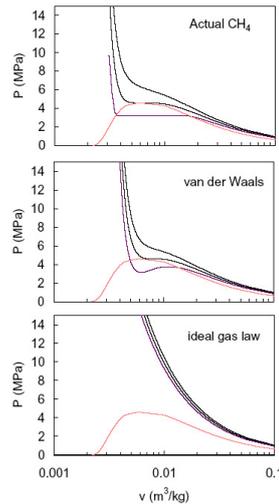


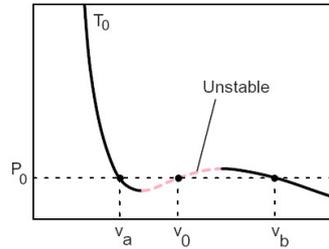
Figure 4.13: Isotherms for methane predicted by TPX, the van der Waals equation, and the ideal gas equation. The temperatures are 179.1, 190.5, and 202.0 K.

- Notar que una condición de estabilidad termodinámica es que la compresibilidad isoterma es SIEMPRE positiva:

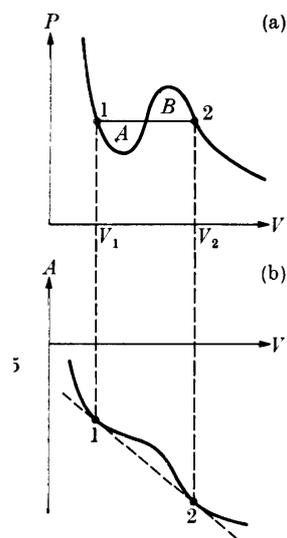
$$\kappa_T = - \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T > 0 \quad (25)$$

Observamos en la figura que una parte de la isoterma predicha por la ecuación de estado de van der Waals implica que el sistema es **inestable**:

- La solución a este comportamiento patológico de una ecuación de estado que, por otra parte, ajustaba con precisión el



comportamiento de muchos gases reales, la dió **Maxwell** en lo que se llamó **construcción de Maxwell**:



– Compresibilidad isoterma positiva implica que la energía libre de Helmholtz cumple:

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right|_T > 0 \quad (26)$$

- Maxwell propone que se recobre la convexidad de la energía libre trazando una tangente que excluya los puntos de inestabilidad (y algunos más que se consideran metaestables).
 - Esa construcción es equivalente a buscar una recta que divida el "loop" de la ecuación de van der Waals en dos trozos de igual area.
 - Actualmente se sabe que la construcción de Maxwell es correcta: J. L. Lebowitz and O. Penrose, Rigorous Treatment of the Van de Waals Maxwell Theory of the Liquid-Vapor Transition, J. Mat. Phys. 7. 98113 (1966).
- **El punto crítico de la ecuación de van der Waals:** Observamos que existe una isoterma crítica para $T = T_c$ que separa los comportamientos regular y patológico ("loops"). Esto es, la isoterma crítica tiene un punto de inflexión (V_c, P_c) que es solución de las ecuaciones:

$$\begin{aligned}\frac{\partial P}{\partial V}\bigg|_{T=T_c, V=V_c} &= 0 \\ \frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\bigg|_{T=T_c, V=V_c} &= 0\end{aligned}\tag{27}$$

y, conociendo de las anteriores ecuaciones (T_c, V_c) , se obtiene el valor de P_c utilizando la ecuación de estado de van der Waals. En conclusión:

$$v_c = 3b \quad , \quad K_B T_c = \frac{8a}{27b} \quad , \quad P_c = \frac{a}{27b^2}\tag{28}$$

Observamos que se cumple $Z_c = P_c v_c / K_B T_c = 3/8$

- Si definimos:

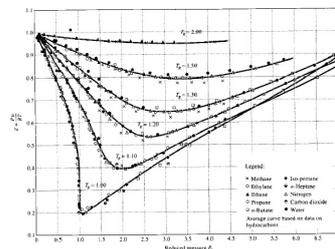
$$\bar{P} = \frac{P}{P_c} \quad \bar{v} = \frac{v}{v_c} \quad \bar{T} = \frac{T}{T_c} \quad (29)$$

Podemos reescribir la ecuación de estado de la forma:

$$\left(\bar{P} + \frac{3}{\bar{v}^2} \right) (3\bar{v} - 1) = 8\bar{T} \quad (30)$$

esto es, obtenemos una expresión **universal** independiente de los parámetros a y b . Es la llamada **Ley de los estados correspondientes**.

- Esta propiedad de la ecuación de van der Waals cuando se expresa en coordenadas relativas al punto crítico resulta que es general de todas las sustancias pero solo **en las cercanías del punto crítico**.



5. Gases reales.

- Al comprimir un gas, sus propiedades se alejan de las de un gas ideal. Es un hecho experimental que al disminuir v la ecuación de estado de **cualquier gas** puede escribirse

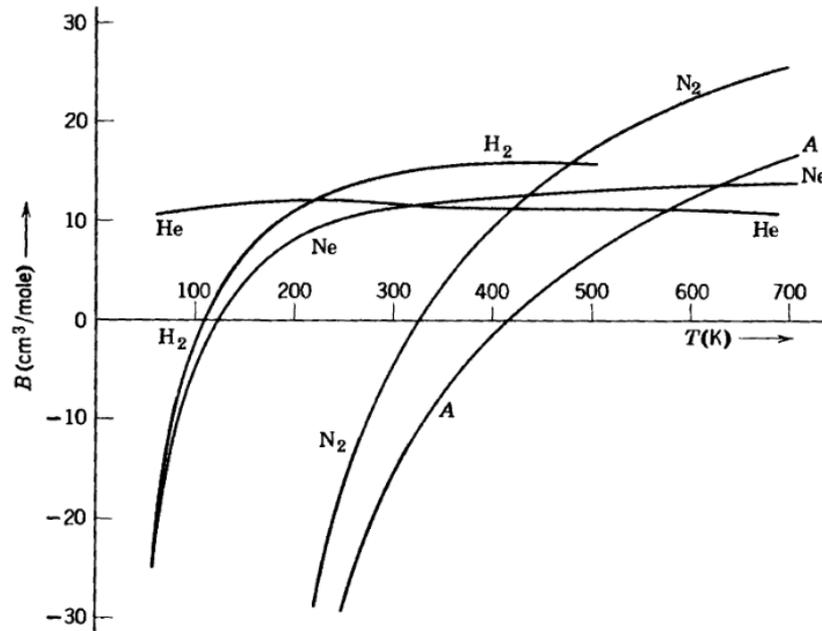
de la forma

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots,$$

expresión que se conoce como **desarrollo de virial**.

- Los coeficientes $B(T), C(T), \dots$ sólo dependen de la temperatura, se conocen como segundo coeficiente del virial, tercer coeficiente del virial, etc, y su forma es propia de cada gas.
- En términos de la energía libre de Helmholtz,

$$f = f_{\text{ideal}} + RT \left[\frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{2v^2} + \dots \right].$$



- Todas las magnitudes termodinámicas admiten desarrollos en términos de los coeficientes del virial. Por ejemplo,

$$c_v = c_{v,\text{ideal}} + RT \left[\frac{1}{v} \frac{d^2(BT)}{dT^2} + \frac{1}{2v^2} \frac{d^2(CT)}{dT^2} + \frac{1}{2v^3} \frac{d^2(DT)}{dT^2} + \dots \right],$$

$$u = u_{\text{ideal}} + RT^2 \left[\frac{1}{v} \frac{dB}{dT} + \frac{1}{2v^2} \frac{dC}{dT} + \frac{1}{3v^3} \frac{dD}{dT} + \dots \right].$$

- En un **gas de esferas duras** todos los coeficientes del virial son constantes. Obsérvese en la figura que este modelo no es realista más que para algunos gases y en un rango limitado de temperaturas.