

## Física Teórica 3 – primer cuatrimestre de 2025

### Clase práctica del 31/3 - Problema 9

■ **Definición de gas ideal.** Considere la clase de sistemas hidrostáticos simples definidos por las siguientes condiciones:

- Si  $T$  y  $N$  son constante, entonces la energía interna no depende de  $V$ .
- Si  $T$  y  $N$  son constantes, entonces la entalpía no depende de  $P$ .
- El sistema es extensivo.

Nos referiremos a tales sistemas como “gases ideales”. Encuentre la ecuación de estado, la energía interna y la entropía.

■ **Solución.** Es claro desde el comienzo que debe ser

$$U(T, V, N) = Nu(T), \quad H(T, P, N) = Nh(T), \quad (1)$$

donde  $u$  y  $h$  son funciones todavía por determinar, pero que dependen de una sola variable. ¿Por qué es claro? Porque se dice que la energía considerada como función de  $T$  y  $V$  no depende del volumen y porque el sistema es extensivo; análogamente para la entalpía. Si la energía no depende del volumen, entonces

$$U(T, V, N) = U(T, N). \quad (2)$$

Si esto tiene que ser una cantidad extensiva, la única posibilidad es que  $U(T, N)$  sea proporcional a  $N$ , digamos,  $U(T, N) = Nu(T)$ .

Puesto que  $H = U + PV$ , podemos concluir inmediatamente que  $PV = N\mathcal{F}(T)$ , donde  $\mathcal{F}(T) = h(T) - u(T)$ . A través del primer principio, las derivadas de  $U$  y  $H$  contienen información acerca de las capacidades caloríficas y de la ecuación de estado. Dadas las condiciones del enunciado, tenemos que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = 0, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,N} = 0. \quad (3)$$

Para analizar las consecuencias de la primera condición, necesitamos escribir el diferencial de la energía interna considerada como una función de  $T$ ,  $V$  y  $N$ . A partir del primer principio,

$$dU = TdS - PdV + \mu dN. \quad (4)$$

Aplicando la primera ecuación  $TdS$ , obtenemos

$$dU = C_V dT + \left[ T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} - P \right] dV + \left[ \mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} \right] dN. \quad (5)$$

El último término no había aparecido en el Problema 7 porque allí asumimos que el número de partículas era constante; no es difícil de deducir y, además, en este problema no tiene ninguna importancia. Entonces, según la primera de las condiciones de la Ec. (3), debe ser

$$P = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (6)$$

La segunda condición en la Ec. (3) puede ser tratada de un modo similar. Tenemos

$$dH = TdS + VdP + \mu dN. \quad (7)$$

Usando la segunda ecuación  $TdS$ , resulta

$$dH = C_P dT + \left[ -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} + V \right] dP + \left[ \mu - T \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{P,N} \right] dN. \quad (8)$$

Así, la segunda condición en la Ec. (3) implica

$$V = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N}. \quad (9)$$

Las Ecs. (6) y (9) se pueden integrar inmediatamente:

$$V = A(P, N)T, \quad P = B(V, N)T. \quad (10)$$

De la comparación de estas dos ecuaciones, podemos concluir que

$$A(P, N)P = B(V, N)V. \quad (11)$$

Esto es posible si y sólo si

$$A(P, N)P = B(V, N)V = D(N). \quad (12)$$

Reemplazando en la Ec. (10), obtenemos

$$PV = D(N)T. \quad (13)$$

A su vez, la condición de extensividad implica

$$D(N) = NK, \quad (14)$$

donde  $K$  es cierta constante que puede depender, en principio, de la sustancia en cuestión. Entonces,

$$PV = NKT. \quad (15)$$

Vimos al comienzo que la extensividad y las condiciones (3) restringen la forma de las funciones  $U$  y  $H$  a las expresiones dadas en la Ec. (1). Podemos relacionar  $u$  y  $h$  con los

calores específicos. Dado que  $U$  es independiente de  $V$  y  $H$  es independiente de  $P$ , resulta

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = C_V(T, N) = Nc_V(T), \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,N} = C_P(T, N) = Nc_P(T). \quad (16)$$

Comparando con las Ecs. (1), vemos que

$$u'(T) = c_V(T), \quad h'(T) = c_P(T). \quad (17)$$

Estas ecuaciones pueden integrarse:

$$u(T) = u_0 + \int_{T_0}^T dT c_V(T), \quad h(T) = h_0 + \int_{T_0}^T dT c_P(T), \quad (18)$$

donde  $u_0$  y  $h_0$  son constantes de integración y  $T_0$  es una temperatura de referencia arbitraria. Finalmente,

$$U(T, V, N) = N \left[ u_0 + \int_{T_0}^T dT c_V(T) \right], \quad H(T, P, N) = N \left[ h_0 + \int_{T_0}^T dT c_P(T) \right]. \quad (19)$$

Las constantes  $u_0$  y  $h_0$  no son independientes entre sí. Según el Problema 7,  $c_P - c_V = K$ . A partir de la Ec. (18) y de la identidad

$$h(T) = u(T) + \frac{PV}{N} = u(T) + KT, \quad (20)$$

obtenemos

$$h_0 = u_0 + KT_0. \quad (21)$$

Para calcular la entropía, notemos primero que, usando los resultados anteriores, la primera ecuación  $TdS$  puede escribirse como

$$dS = \frac{Nc_V(T)}{T} dT + \frac{NK}{V} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} dN. \quad (22)$$

La extensividad implica que

$$S(T, V, N) = Ns\left(T, \frac{V}{N}\right). \quad (23)$$

Por lo tanto, la Ec. (22) requiere que

$$\frac{\partial s}{\partial T}(T, v) = \frac{c_V(T)}{T}, \quad \frac{\partial s}{\partial v}(T, v) = \frac{K}{v}. \quad (24)$$

Podemos integrar estas ecuaciones:

$$s(T, v) = s_0 + \int_{T_0}^T dT \frac{c_V(T)}{T} + K \log \frac{v}{v_0}, \quad (25)$$

donde  $s_0$  es una constante de integración y donde  $T_0$  y  $v_0$  son puntos arbitrarios de referencia. Entonces,

$$S(T, V, N) = Ns\left(T, \frac{V}{N}\right) = N \left[ s_0 + \int_{T_0}^T dT \frac{c_V(T)}{T} + K \log \frac{V}{v_0 N} \right]. \quad (26)$$

Sin más información, no es posible decir mucho más acerca de los calores específicos, de modo que la entropía depende de cierta función desconocida y de varias constantes por ahora indeterminadas.

Si asumimos que  $c_V = Kc$ , donde  $c$  es constante, entonces

$$\begin{aligned} U(T, N) &= cNK(T - T_0) + Nu_0, \\ S(T, V, N) &= NK \left[ \frac{s_0}{K} + c \log \frac{T}{T_0} + \log \frac{V}{v_0 N} \right]. \end{aligned} \quad (27)$$

Aquí  $u_0$  es una constante. Para fijar ideas, supongamos que  $U(0, N) = 0$ . Entonces, la entropía como función de la energía toma una forma relativamente simple:

$$S(U, V, N) = NK \left\{ A + \log \left[ \left( \frac{U}{N} \right)^c \frac{V}{N} \right] \right\}, \quad (28)$$

donde

$$A = \frac{s_0}{K} - \log \left[ \frac{(cKT_0)^c}{v_0} \right]. \quad (29)$$

El potencial químico es

$$\mu = -T \frac{\partial S}{\partial N}(U, V, N) = -KT \left\{ A - c - 1 + \log \left[ \left( \frac{U}{N} \right)^c \frac{V}{N} \right] \right\}. \quad (30)$$

Esta expresión mezcla un poco las variables, ya que aparecen  $T$  y  $U$ , aunque la relación entre estas dos cantidades es muy simple. Como el sistema es extensivo, el potencial químico también puede obtenerse a partir de la relación de Euler:

$$\begin{aligned} N\mu &= U - TS + PV = cNKT - NKT \left\{ A + \log \left[ \left( \frac{U}{N} \right)^c \frac{V}{N} \right] \right\} + NKT \\ &= -NKT \left\{ A - c - 1 + \log \left[ \left( \frac{U}{N} \right)^c \frac{V}{N} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (31)$$

En términos exclusivamente de la temperatura, el volumen y el número de partículas,

$$\begin{aligned}\mu(T, V, N) &= -KT \left\{ A - c - 1 + \log \left[ (cK)^c \frac{V}{N} \right] \right\} \\ &= -KT \left\{ \frac{s_0}{K} - \log \left[ \frac{(cKT_0)^c}{v_0} \right] - c - 1 + \log \left[ (cKT)^c \frac{V}{N} \right] \right\} \\ &= KT \left\{ -\frac{s_0}{K} + c + 1 - \log \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^c \frac{V}{Nv_0} \right] \right\}.\end{aligned}\tag{32}$$

En términos de la temperatura y de la presión:

$$\mu(T, P) = KT \left\{ \frac{s_0}{K} - c - 1 + \log \left[ \left( \frac{T_0}{T} \right)^c \frac{Pv_0}{KT} \right] \right\}.\tag{33}$$