

## Entropía de una gas ideal monatómico

Volvemos a gases ideales monatómicos. Según nuestro calculo de las clases anteriores

$$\sigma = \ln \Omega = N \ln V + \frac{3}{2} N \ln E + f(N)$$

¿Es esto la correcta entropía de una gas ideal monatómico?

Esencialmente si.

Deducimos la entropía de un gas ideales monatómico (p. ej. Helio, Argón, Criptón, Neón, Xenón) como función de la energía  $E$ , el volumen  $V$ , y el numero de partículas  $N$  a partir de hechos empíricos.

### Hechos:

1. En una compresión adiabática cuasiestática  $PV^{5/3} = constante$ . El gas esta en un recipiente aislado mientras esta comprimido lentamente.  $P$  es la presión.

### DIBUJO

2. En una compresión isotérmica cuasiestática  $PV = constante$ . El gas esta en equilibrio térmico con un sistema que oficia de termómetro y que no cambia su estado macroscópico mientras el gas se comprime lentamente. Para mantener al termómetro siempre en la misma lectura hay que ajustar la energía del gas mediante contacto térmico con otros sistemas. En el caso particular del gas ideal veremos que hay que sacar toda la energía que la compresión deposita en el gas por hacer trabajo sobre el.)

### DIBUJO

DIBUJO de plano  $E, V$  con isotermas e adiabats

3. En equilibrio el gas es homogéneo. Es decir, las propiedades macroscópicas de una muestra del gas, ocupando un subvolumen adentro del recipiente, estan incambiadas por traslados de este volumen.  
Ademas, estas propiedades son incambiadas también si la muestra se aísla en un recipiente propio con el mismo volumen, numero de partículas, y la misma energía.

### Deducciones

La energía de un gas en un recipiente aislado cambia solo por el trabajo hecho sobre el. Entonces  $dE = -PdV = -B/V^{5/3} dV = 3/2 B dV^{-2/3}$  a lo largo del proceso adiabático.  $B$  es el valor constante de  $PV^{5/3}$ .

Esto implica que  $E = 3/2 B V^{-2/3} + E_0$ , con  $E_0$  la energía del gas luego que ha expandido adiabaticamente hasta volumen infinito. Elegimos el cero de energía tal que  $E_0 = 0$ . Entonces  $E = 3/2 B V^{-2/3} = 3/2 P V$  en una compresión adiabática. Pero hay compresiones adiabáticas empezando en cualquier estado termodinámico, así  $E = 3/2 P V$  vale siempre.

De esto sacamos dos conclusiones:

1.  $E V^{2/3}$  es constante a lo largo de la compresión adiabática.
2.  $E$  es constante a lo largo de la compresión isotérmica.

### Compresión adiabática deja a la entropía incambiada

A lo largo de una compresión adiabática cuasiestática la entropía es constante. ¿Porque?

Imagina que el gas se encuentra en un cilindro aislado con un embolo móvil aislante. El embolo es empujado por un resorte. Sea  $x$  la posición del embolo siendo  $x=0$  donde el resorte esta relajado. El volumen del gas es entonces  $V = V_0 + A x$ , con  $A$  el área de sección del cilindro, que es igual al área del embolo (que supongamos perpendicular al eje del cilindro). La energía potencial del resorte es  $1/2 \kappa x^2$ ,  $\kappa$  siendo el constante del resorte.

### DIBUJO

La entropía del sistema gas – resorte es simplemente la entropía del gas con volumen  $V = V_0 + A x$  y energía  $E = E_0 - 1/2 \kappa x^2$ , donde  $E_0$  es la energía total del sistema:

$$S(E_0, x) = S_g(E_0 - 1/2 \kappa x^2, V_0 + A x),$$

con  $S_g$  siendo la entropía como función de la energía y del volumen del gas.

El resorte en si tiene entropía cero. A aparatos de pocos grados de libertad se atribuye entropía cero en termodinámica. Por supuesto un resorte real tiene una enorme cantidad de grados de libertad atómicos, pero estamos suponiendo que estos no interactúan con el gas, ni con el único grado de libertad del resorte que sí interactúa con el gas - la longitud del resorte.

El valor de  $x$  en equilibrio se obtiene maximizando la entropía. Entonces

$$0 = \frac{\partial S}{\partial x} = -\kappa x \frac{\partial S_g}{\partial E} + A \frac{\partial S_g}{\partial V}$$

en equilibrio.

Pero  $\kappa x / A = P$  es la presión. Entonces  $\frac{\partial S_g}{\partial V} = P \frac{\partial S_g}{\partial E}$ . Por otro lado en una compresión adiabática cuasiestática  $dE = -P dV$ , así

$dS_g = \frac{\partial S_g}{\partial E} dE + \frac{\partial S_g}{\partial V} dV = -\frac{\partial S_g}{\partial E} P dV + \frac{\partial S_g}{\partial V} dV = (P - P) \frac{\partial S_g}{\partial E} dV = 0$  , a lo largo de la compresión adiabática cuasiestática.

Hay una manera de ver el resultado sin cálculo. Supongamos que la compresión adiabática procede en pequeños pasos, en cada uno de los cuales un resorte que ejerce un poco más de presión que el gas está insertado atrás del embolo y el sistema se deja equilibrarse antes que el resorte sea reemplazado por uno un poco más duro.

En cada paso el sistema empieza cerca de equilibrio, y al equilibrarse  $x$  cambia por  $\Delta x$  mientras la entropía aumenta por  $\frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_n}{\partial x^2} \Delta x^2$  , una cantidad que es cuadrático en  $\Delta x$  . Aquí  $S_n(E_0, x) = S_g(E_0 - 1/2 \kappa_n x^2, V_0 + Ax)$  es la entropía como función de  $x$  para el paso  $n$  , realizado con el resorte de constante  $\kappa_n$  . Al sustituir el resorte por otro más duro una vez finalizado el paso, la función  $S_n$  es reemplazado por la función  $S_{n+1}$  , pero el valor de la entropía no cambia en el momento de la sustitución, ya que es simplemente el valor de la entropía  $S_g$  del gas.

Entonces el aumento de entropía *por distancia*,  $\Delta x$  , *recorrida* es  $\frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_n}{\partial x^2} \Delta x$  . El aumento de  $S$  para un recorrido dado del embolo puede hacerse arbitrariamente chico dividiendo el recorrido en pasos  $\Delta x$  que son suficientemente chicos.

## DIBUJO

En suma, conclusión 1 arriba implica que la entropía es una función de solo  $EV^{2/3}$  y  $N$  :  $S = g(EV^{2/3})$  . (La dependencia de  $N$  no está indicada explícitamente, y de hecho  $N$  es constante en los próximos argumentos.)

A lo largo de una compresión isotérmica el gas está siempre en equilibrio térmico con un termómetro que mantiene fijo su estado macroscópico, y entonces  $\frac{\partial S}{\partial E}$  .

Por lo tanto  $\frac{\partial S}{\partial E} = g'(EV^{2/3})V^{2/3}$  es constante en la compresión isotérmica. Por conclusión 2  $E$  también es constante, mientras  $V$  no lo es, así  $g'(z)z$  es constante para todo  $z > 0$  . Es decir,  $g'(z) = \alpha/z$  , por algún constante  $\alpha$  , y por lo tanto  $g(z) = \alpha \ln z + \beta$  , con  $\beta$  otro constante más.

Nota que  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes en el sentido de que no dependen de  $E$  y  $V$  , pero pueden depender de  $N$  .

Hasta ahora tenemos entonces que  $S = \alpha \ln E + \frac{2}{3} \alpha \ln V + \beta$  .

## La entropía es extensiva

El hecho 3, que el gas es homogéneo en equilibrio y que las propiedades en equilibrio de una muestra del gas son iguales si está aislado o en contacto con el resto del gas, implican que la entropía es *extensiva*: Si se divide el recipiente en  $r$  subvolúmenes iguales entonces cada uno tiene  $1/r$  por la energía, volumen, y número de partículas de todo el gas. Cada parte está en equilibrio en sí, y por tanto tiene entropía

$S(E/r, V/r, N/r)$  . Las partes están en equilibrio entre si ( respecto a intercambio de energía y partículas) entonces la entropía del conjunto es

$$S(E, V, N) = r S(E/r, V/r, N/r)$$

para todo  $r$  entero tal que  $N/r$  es macroscópico.

Aplicando esta relación varios veces deducimos que

$$S(E, V, N) = \gamma S(E/\gamma, V/\gamma, N/\gamma)$$

para cualquier  $\gamma$  racional tal que  $N/\gamma$  es macroscópico. Esto quiere decir que  $S$  es extensivo.

Esta relación, con  $\gamma = N/N_A$  , se puede usar para simplificar nuestra expresión para la entropía:

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= \alpha(N) [\ln E + \frac{2}{3} \ln V] + \beta(N) \\ &= \frac{N}{N_A} S(N_A E/N, N_A V/N, N_A) = N \frac{\alpha(N_A)}{N_A} [\ln(E/N) + \frac{2}{3} \ln(V/N) + \frac{5}{3} \ln N_A] + N \frac{\beta(N_A)}{N_A} \\ &= a N \ln E/N + \frac{2}{3} a N \ln V/N + b N \quad , \end{aligned}$$

con  $a = \frac{\alpha(N_A)}{N_A}$  y  $b = \frac{5}{3} \frac{\alpha(N_A)}{N_A} \ln N_A + \frac{\beta(N_A)}{N_A}$  constantes verdaderos, que no dependen de  $N$  .

Con esto hemos incorporado todas las restricciones que provienen de los hechos físicos. Tenemos todavía la libertad de elegir los constantes  $a$  y  $b$  según nuestra conveniencia.

### Temperatura termodinámica y temperatura del termómetro de gas ideal

La temperatura termodinámica se define por  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$  . Es con esta definición de temperatura que el incremento de energía por flujo de calor es  $dE = TdS$  . Según nuestra expresión para la entropía  $T = \frac{1}{a} \frac{E}{N} = \frac{3}{2} \frac{1}{a} \frac{PV}{N}$  . Así  $PV = N \frac{2}{3} a T$  .

El hecho que  $PV/N$  es constante sobre isothermas e intensivo ya habilita usar a  $PV/N$  como una temperatura, es decir, como una magnitud que es igual entre dos sistemas en equilibrio térmico.  $PV/N$  define lo que se llama la temperatura del termómetro de gas ideal. Lo que hemos mostrado es que la temperatura del termómetro de gas ideal es linealmente proporcional a la temperatura termodinámica. Esto no es necesario para que una magnitud sirva como una temperatura. Alcanza con que la magnitud sea una función de la temperatura termodinámica  $T$  solo. Pero  $PV/N$  es proporcional a  $T$  .

## Convenciones de escala, constante de Boltzmann y Ley de Gas Ideal

Para que  $PV/N$  sale no en Joules, pero en la escala Kelvin, que es igual al de Celsius mas un constante, se divide a  $PV/N$  por un constante factor de conversión

$$k_B = (PV/N)_{\text{punto triple de agua}} / 273.16 K = 1,380649 \times 10^{-23} J/K ,$$

donde  $(PV/N)_{\text{punto triple de agua}}$  es  $PV/N$  de un gas ideal en equilibrio térmico con agua en su punto triple. La temperatura del termómetro de gas ideal es entonces

$$T_I = \frac{1}{k_B} \frac{PV}{N} . \quad k_B \text{ se llama el constante de Boltzmann.}$$

Todavía tenemos la libertad de elegir la escala de la entropía. Elegimos  $a = 3/2 k_B$  porque así la temperatura termodinámica coincide con temperatura del termómetro de gas ideal.

La ley del gas ideal en la forma  $PV = N k_B T_I$  es la combinación del hecho que  $PV/N$  es constante en isotermas e intensivo con la definición de la temperatura del termómetro de gas ideal.

En la forma  $PV = N k_B T$  incorpora también el hecho que la temperatura del termómetro de gas ideal es proporcional a la temperatura termodinámica y una elección de escala de la entropía.

### La entropía del gas ideal monatómico

La entropía del gas ideal monatómico es entonces

$$S = k_B (N \ln V + 3/2 N \ln E) - k_B 5/2 N \ln N + bN$$

Esto es  $S = k_B \sigma$  con una elección adecuada de la función  $f(N)$  de solo  $N$  que aparece en  $\sigma$  y que no hemos calculado todavía.

En suma, es viable la propuesta que la entropía sea esencialmente  $\sigma$  .

La temperatura definida por  $\frac{1}{\tau} = \frac{\partial \sigma}{\partial E}$  es relacionado a la temperatura termodinámica por  $\tau = k_B T$  . Se puede pensar como la temperatura en unidades de energía, y  $\sigma$  como la entropía adimensionada.

La relación  $S = k_B \sigma$  debe valer no solo para gases ideales monatómicos, pero para todos sistemas. Si la suma de las entropías adimensionadas,  $\sigma$  , se maximiza en equilibrio entre cualquier par de sistemas y la suma de las entropías termodinámicas,  $S$  , también se maximizan, y para algunas sistemas  $S = k_B \sigma$  entonces debe valer  $S = k_B \sigma$  para todos sistemas.

**La  $\sigma$  del conjunto es la suma de las  $\sigma$  s de las partes para sistemas mas generales**

Como último comentario: Con la relación de la entropía con el modelo microscópico del sistema mas o menos establecido podemos volver al tema de como es que para dos sistemas en equilibrio térmico  $\sigma(E) = \sigma_1(\bar{E}_1) + \sigma_2(E - \bar{E}_1)$ . Habíamos argumentado que para dos sistemas cualesquiera  $\sigma(E) = \ln[\sqrt{2\pi}\Sigma_E \Omega_1(\bar{E}_1)\Omega_2(E - \bar{E}_1)]$ . Dado  $\sigma_i = S_i/k_B$  podemos evaluar  $\Sigma_E$  en términos de las capacidades caloríficas de los dos sistemas:

$$\frac{1}{\Sigma_E^2} = -\frac{\partial^2 S}{\partial E_1^2} = -\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} - \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \quad \text{y} \quad -\frac{\partial^2 S_i}{\partial E_i^2} = -\frac{\partial}{\partial E_i} \frac{1}{T_i} = \frac{1}{T_i^2 C_{Vi}} \quad \text{con} \quad C_{Vi} = \frac{\partial E_i}{\partial T_i} \quad \text{la}$$

capacidad calorífica de sistema  $i$  con todas las coordenadas de trabajo constantes. Entonces  $\Sigma_E = T \sqrt{C_{V1} C_{V2}} / (C_{V1} + C_{V2})$ .

( $T_i$  es la temperatura de sistema  $i$ , y  $T$  es el valor común de las temperaturas en equilibrio.)

De esto se ve en toda generalidad que la contribución de  $\Sigma_E$  a  $\sigma(E) = \ln[\sqrt{2\pi}\Sigma_E e^{S_1(\bar{E}_1)/k_B} e^{S_2(E - \bar{E}_1)/k_B}]$  es despreciable cuando el sistema es grande y  $S_1$  y  $S_2$  son extensivas, porque entonces también las capacidades caloríficas son extensivas.

También se ve que se puede calcular fluctuaciones en la distribución de energía entre dos sistemas en equilibrio térmico a partir de sus capacidades caloríficas.