

## 1. GASES IDEALES

- 1.1. Ecuación térmica de estado del gas ideal
- 1.2. Ecuación energética de estado del gas perfecto
- 1.3. Transformaciones adiabáticas de un gas perfecto
- 1.4. Transformaciones politrópicas de un gas perfecto
- 1.5. Mezcla ideal de gases perfectos

## 1.1 Ecuación térmica de estado del gas ideal

La ecuación térmica de estado de un sistema en equilibrio termodinámico es, genéricamente, una expresión de la forma

$$X_i = X_i(T, x_k, n_j) \quad (1)$$

en dónde por  $X_i$  se representa cada una de las fuerzas generalizadas asociada a cada variable de deformación (o desplazamiento generalizado)  $x_i$ ,  $x_i \in \{x_k\}$ ,  $T$  es la temperatura absoluta del sistema y  $n_j$  las variables de composición. En el caso particular de un sistema expansivo, como los gases, y en ausencia de campos externos, la única variable que refleja la interacción mecánica con el entorno es el volumen del sistema,  $V$ , con lo que la expresión anterior toma la forma

$$p = p(T, V, n_j) \quad (2)$$

y si además el sistema es cerrado y el gas que lo constituye monocomponente, tendremos

$$p = p(T, v) \quad (3)$$

en dónde  $v=V/n$  es el volumen específico molar del gas del sistema. De la ecuación anterior se deduce que solamente pueden variar independientemente dos de las tres variables que determinan el estado del gas del sistema, puesto que la tercera tomará el valor impuesto por dicha relación.

Vamos a tratar de establecer por vía experimental la ecuación térmica de estado de un gas, para lo cual medimos la presión  $p$  y el volumen  $V$  de  $n$  moles de gas, mantenidos a una temperatura constante cualquiera,  $T$ , para un amplio intervalo de valores de la presión y la temperatura.

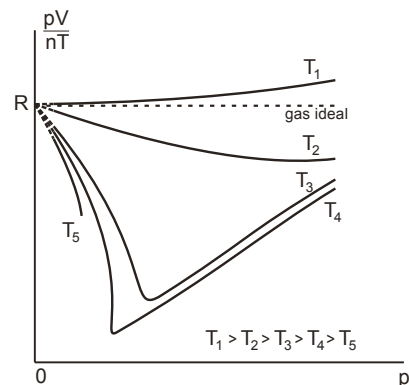


Fig. 1: Diagrama de Amagat

Si se representa gráficamente el cociente  $\frac{pV}{nT} = \frac{pv}{T}$  frente a la presión,  $p$ , se obtienen curvas como las indicadas en la figura 1, representación que se conoce como *diagrama de Amagat*.

Si bien el comportamiento de un gas dado es diferente según la temperatura a la que éste se encuentre, se observa que cuando todas esas curvas (isotermas) se extrapolan hasta presión cero, es decir, ausencia total de gas, todas ellas conducen a un mismo valor de la ordenada en el origen.

Para otro gas cualquiera, se obtienen familias de curvas análogas a las representadas anteriormente, resultando siempre que al extrapolar a presión cero se llega al mismo valor de la ordenada en el origen con independencia del gas utilizado. A este valor límite de la ordenada en el origen se le denomina *constante universal de los gases*, se le representa por  $R$  y se puede expresar como

$$R = \lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{pV}{T} \right) \quad (4)$$

El valor numérico de esta constante depende de las unidades en que se expresen las variables de que depende. Desde 1998 el valor recomendado para  $R$  es<sup>1</sup>

$$R = 8.314471 \frac{J}{mol \cdot K} \approx 0,082 \frac{atm \cdot l}{mol \cdot K} \approx 1,98 \frac{cal}{mol \cdot K}$$

Se define **gas ideal** a un gas hipotético que verifique en *todo el rango de presiones* la relación

$$\frac{pV}{T} = R \quad (5)$$

o, lo que es lo mismo, en su forma más conocida

$$pV = nRT \quad (6)$$

esta expresión no es más que la **ecuación térmica de estado del gas ideal**, también conocida como *ecuación de Clapeyron*.

En la representación de Amagat, figura 1, el comportamiento del gas ideal corresponde a una línea recta paralela al eje de abscisas.

## 1.2 Ecuación energética de estado del gas perfecto

Trataremos ahora de determinar la forma explícita de la ecuación energética (también denominada ecuación calórica) de un gas ideal, para lo cual tenemos en cuenta que para un sistema expansivo simple, la energía interna puede expresarse en función de dos variables

<sup>1</sup> CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006, P. J. Mohr, B. N. Taylor y D. B. Newell, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 80, No. 2, 2008, pág. 685

termodinámicas, como por ejemplo  $T$  y  $V$ , con lo cual

$$U(T, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (7)$$

La ecuación energética de un gas ideal puede obtenerse directamente a partir de la expresión anterior basándonos exclusivamente en consideraciones teóricas. Sin embargo, la determinación del coeficiente del último sumando,  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ , por vía experimental ha ocupado la atención de los científicos durante más de un siglo, por lo que vamos a analizar brevemente este proceso.

Dado que la energía interna de un sistema no es una magnitud que se pueda determinar directamente por métodos experimentales, teniendo en cuenta las relaciones

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -1 \quad (8)$$

y

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (9)$$

se obtiene

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -C_V \mu_J \quad (10)$$

en dónde el coeficiente

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \quad (11)$$

se denomina habitualmente *coeficiente de Joule*. Teniendo en cuenta las relaciones anteriores, resulta

$$dU = C_V dT - \mu_J C_V dV = C_V \{dT - \mu_J dV\} \quad (12)$$

y así, conocidos el coeficiente de Joule,  $\mu_J$ , y la capacidad calorífica isocórica,  $C_V$ , podría obtenerse la ecuación energética del gas ideal.

Para determinar  $\mu_J$  se diseñó un experimento, que se conoce como *experiencia de Joule*, en el cual un gas evoluciona sin intercambio de energía térmica ni de trabajo con el entorno, es decir, evoluciona a  $U=\text{cte}$ .

En el método inicial de Joule, dos recipientes metálicos idénticos, de paredes rígidas, unidos por un tubo corto y ancho, provisto de una llave de paso, se sumergen en un baño de agua, tal como se muestra en la figura 2. En uno de los recipientes se introduce un gas a presión elevada y en el otro se hace el vacío.

Se abre la válvula y el gas se expande llenando los dos recipientes, sin intercambio de trabajo con el medio (*expansión libre contra el vacío*) puesto que las paredes de los recipientes son rígidas,  $W=0$ . Se mide la temperatura del agua del baño, antes y después de la expansión, encontrándose que no ha variado a pesar de haber variado el volumen del gas, es decir, no se intercambia energía térmica (calor) entre el gas y el agua,  $Q=0$ . Por lo tanto el proceso tiene lugar a  $U=cte$  y  $T=cte$ .

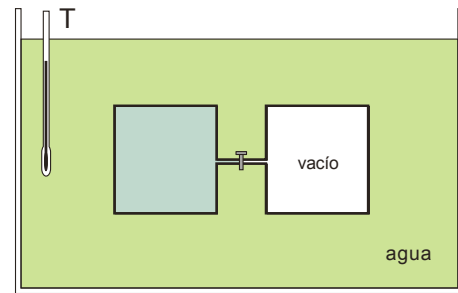


Fig. 2: Experiencia de Joule

Sin embargo, como el volumen *del gas* ha variado, se concluye que  $\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0$ , es decir, la energía interna del gas no depende del volumen y, por lo tanto, tampoco de la presión puesto que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0 \quad \Rightarrow \quad U = U(T) \quad (13)$$

Es decir, la energía interna de un gas es función *exclusivamente* de la temperatura (**ley de Joule**). Como consecuencia de ello, la ecuación (12) se reduce a la forma

$$dU = C_V dT = n c_V dT \quad (14)$$

que no es más que la *forma diferencial de la ecuación energética* de estado del gas.

Un análisis detallado del experimento de Joule genera serias dudas acerca de la validez de las conclusiones obtenidas. La más evidente es debida a que la capacidad calorífica de los recipientes y del agua es muy superior (unas mil veces) a la del gas, lo que haría prácticamente imposible detectar ninguna variación en la temperatura del agua.

Experimentos posteriores basados en la determinación de  $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$  al experimentar el gas una expansión isoterma, demostraron que la anterior derivada era independiente de la presión, pero dependiente de la temperatura,  $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = f(T)$ , es decir,  $U(T, p)$  en contra de la experiencia de Joule. Sin embargo, todos los experimentos demuestran que la variación de temperatura del gas en una *expansión libre* es muy pequeña.

Puede demostrarse, empleando la metodología de la teoría cinética y de la mecánica estadística, que  $C_V$  es no sólo independiente de la presión, sino también de la temperatura, para un gas ideal monoatómico. Por estas razones, establecemos una propiedad adicional para los gases ideales, y así, un gas que verifique la ecuación de Clapeyron y para el que además  $C_V$  es constante, se denomina **gas perfecto**. En consecuencia, *la capacidad calorífica isocórica de un gas perfecto es constante. En este caso, podemos integrar la ecuación (14) lo que nos conduce a*

$$\Delta U = C_V \Delta T = n c_V \Delta T \quad (15)$$

Esta expresión es válida para *cualquier* proceso que sufra un *gas perfecto*, se mantenga o no constante el volumen durante el proceso. La expresión anterior es la *forma integral de la ecuación energética del gas perfecto*.

Vamos a justificar que la *forma diferencial* de la *ecuación energética* de estado del gas ideal depende explícitamente sólo de la temperatura, como consecuencia directa de que se verifique la ecuación térmica de estado  $pV=nRT$ . Sabemos que para procesos reversibles cuasiestáticos se verifica

$$dU = TdS - pdV \quad (16)$$

Si expresamos  $S(T, V)$  y diferenciamos la función, obtenemos

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (17)$$

y si tenemos en cuenta la relación de Maxwell obtenida a partir del potencial de Helmholtz  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  resulta al sustituir

$$dU = C_V dT + \left\{ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} dV \quad (18)$$

Calculemos ahora el término entre corchetes, que no representa más que  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ , empleando la ecuación térmica de estado del gas ideal

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V} \quad \Rightarrow \quad T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nRT}{V} = p \quad \Rightarrow \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (19)$$

con lo que la ecuación (18) se reduce a

$$dU = C_V dT = n c_V dT \quad (20)$$

que es la *forma diferencial de la ecuación energética del gas ideal*.

Para un gas ideal resulta inmediato demostrar que el coeficiente de Joule,  $\mu_J$ , es nulo

$$\mu_J = -\frac{1}{C_V} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{C_V} \left\{ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} = 0 \quad (21)$$

Continuando con nuestro estudio, vamos a aplicar la ley de Mayer generalizada al caso de un gas ideal. Dicha ley establece que

$$C_X - C_x = \frac{T\alpha^2 x}{\kappa_T} \quad \Rightarrow \quad C_p - C_V = \frac{T\alpha^2 V}{\kappa_T} \quad (22)$$

Si ahora obtenemos las expresiones de los coeficientes que figuran en la ecuación para un gas ideal

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p} \quad (23)$$

resulta

$$C_p - C_V = \frac{T\alpha^2 V}{\kappa_T} = \frac{T \left( \frac{1}{T^2} \right) V}{\frac{1}{p}} = \frac{pV}{T} = nR \quad (24)$$

o lo que es lo mismo

$$C_p - C_V = nR \quad \Rightarrow \quad c_p - c_V = R \quad (25)$$

Cualquiera de las expresiones anteriores son la *forma analítica de la ley de Mayer para un gas ideal*.

Una de las consecuencias de la ecuación térmica de estado del gas ideal es que *la entalpía de un gas perfecto es sólo función de la temperatura*. Para ello, teniendo en cuenta la forma analítica del potencial entalpía para un sistema expansivo simple monocomponente y la ecuación térmica de estado del gas ideal, es inmediato concluir que para un *gas perfecto* se verifica

$$H = U + pV = U(T) + nRT = H(T) \quad (26)$$

Si diferenciamos ahora esta expresión

$$dH = dU + d(pV) = dU + nRdT = C_V dT + nRdT = (C_V + nR) dT = C_p dT = nc_p dT \quad (27)$$

válida para *cualquier* proceso que sufra un gas perfecto, aunque dicho proceso no sea isobárico. Teniendo en cuenta la ley de Mayer y sabiendo que para un gas perfecto  $C_V$  es constante, se

concluye que  $C_p$  también es constante, con lo cual podemos integrar la expresión anterior y se obtiene

$$\Delta H = C_p \Delta T = n c_p \Delta T \quad (28)$$

Por último, vamos a analizar la forma del potencial entropía para un gas ideal. Si expresamos  $S(p, T)$  y diferenciamos esta expresión

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \quad (29)$$

pero como por otra parte sabemos que

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = C_p \quad y \quad \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{nR}{p} \quad (30)$$

que sustituidas en la ecuación (29) nos conducen a

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{nR}{p} dp = n c_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p} \quad (31)$$

e integrando esta expresión para un *gas perfecto*, resulta

$$S = n c_p \ln T - nR \ln p + n \text{cte} = n (c_p \ln T - R \ln p + s_o) \quad (32)$$

en dónde  $s_o$  representa la entropía molar del gas en un estado de referencia.

### 1.3 Transformaciones adiabáticas de un gas perfecto

Admitamos que un sistema cerrado constituido por  $n$  moles de un gas ideal experimenta una transformación adiabática reversible, lo que quiere decir que no intercambia energía térmica (calor) con el entorno,  $\delta Q = 0$ , y en consecuencia, tampoco experimenta variación de su entropía,  $dS = 0$ . El trabajo mecánico intercambiado con el entorno puede expresarse entonces como  $\delta W = -pdV$ , siendo  $p$  la presión del gas en todo instante. Sin embargo, vamos a deducir otras expresiones más útiles para el cálculo del trabajo puesto en juego en este tipo de procesos.

Para ello, vamos a determinar previamente la forma explícita de la función que relaciona las variables  $p, V, T$  durante una transformación adiabática reversible que sufra un gas ideal. Así, teniendo en cuenta el Primer Principio para un sistema expansivo simple y que la energía

interna de un gas perfecto depende sólo de la temperatura, escribimos

$$dU = TdS - pdV = nc_VdT \quad (33)$$

y como sabemos que para un proceso adiabático reversible  $dQ = 0$  y  $dS = 0$ , resulta

$$-pdV = nc_VdT \quad (34)$$

Teniendo en cuenta ahora la ecuación térmica de estado del gas ideal, podemos escribir

$$\frac{nRT}{V}dV + nc_VdT = 0 \quad (35)$$

reordenando variables y simplificando, obtenemos

$$\frac{dV}{V} + \frac{c_V}{R} \frac{dT}{T} = 0 \quad (36)$$

empleando ahora la ley de Mayer, llegamos a

$$\frac{dV}{V} + \frac{c_V}{c_p - c_V} \frac{dT}{T} = 0 \quad (37)$$

que también se puede expresar como

$$\frac{dV}{V} + \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = 0 \quad (38)$$

siendo  $\gamma = c_p/c_V$  el *coeficiente adiabático* y si bien su variación con la temperatura es muy pequeña para la gran mayoría de los gases, *estrictamente* sólo es constante para los gases perfectos. Para este tipo de gases, se puede integrar la ecuación anterior obteniéndose

$$\ln V + \ln T^{\frac{1}{\gamma-1}} = \ln cte \quad \Rightarrow \quad TV^{\gamma-1} = cte \quad \Rightarrow \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (39)$$

en dónde los subíndices i y f representan los estados de equilibrio inicial y final respectivamente. Las expresiones anteriores pueden tomar otras formas, sin más que tener en cuenta la ecuación térmica de estado del gas ideal

$$pV^\gamma = cte \quad \Rightarrow \quad p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad (40)$$

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = cte \quad \Rightarrow \quad p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma \quad (41)$$

Antes de obtener la expresión para el trabajo adiabático, vamos a comparar las representaciones de una transformación isoterma y una adiabática en un diagrama  $p$ - $V$  para un gas perfecto, estudiando además la relación entre sus pendientes en todo punto.

Si un gas perfecto experimenta un proceso adiabático, de la ecuación (40) se obtiene

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\gamma \frac{cte}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{p}{V} \quad (42)$$

mientras que si el proceso es isotérmico, de la ecuación (41) se obtiene

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2} = -\frac{p}{V} \quad (43)$$

con lo que, si comparamos las dos expresiones anteriores, podemos establecer

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (44)$$

igualdad que se conoce como *fórmula de Reech* para el gas ideal e indica que en un diagrama  $p$ - $V$  la pendiente de la curva adiabática en un punto es negativa y  $\gamma$  veces mayor, en valor absoluto, que la pendiente de la curva isoterma que pasa por el mismo punto, tal como se muestra en la figura 3.

Finalmente, para un proceso adiabático reversible de un gas ideal, se verifica  $dU = dW_{ad}$ , con lo cual teniendo en cuenta la ecuación (34) y dado que para un gas perfecto  $c_V = cte$ , al integrar se obtiene

$$W_{ad,i \rightarrow f} = nc_V(T_f - T_i) \quad (45)$$

siendo  $T_i$  y  $T_f$  las temperaturas absolutas inicial y final del gas que sufre el proceso. Teniendo en cuenta ahora la ecuación térmica de estado del gas ideal, la expresión anterior también puede tomar las formas

$$W_{ad,i \rightarrow f} = nc_V \left( \frac{p_f V_f}{nR} - \frac{p_i V_i}{nR} \right) = \frac{c_V}{R} (p_f V_f - p_i V_i) = \frac{p_f V_f - p_i V_i}{\gamma - 1} \quad (46)$$

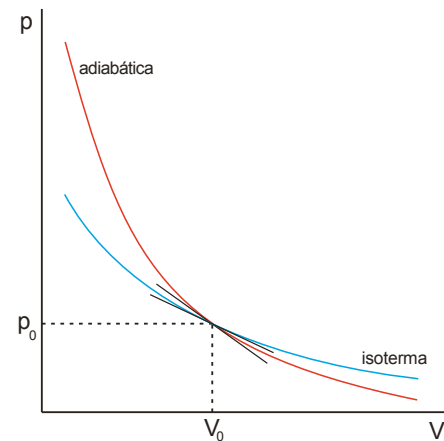


Fig. 3: Fórmula de Reech

### 1.4 Transformaciones politrópicas de un gas perfecto

Para un proceso cualquiera,  $a$ , que sufra un sistema, hemos definido la capacidad calorífica mediante la relación

$$C_a = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_a \quad (47)$$

Se denomina *transformación politrópica* a aquella en la que la capacidad calorífica del sistema,  $C_a$ , permanece constante durante el proceso. Vamos a analizar estas transformaciones para el caso de los gases ideales.

Teniendo en cuenta la expresión anterior, junto con la forma generalizada del Primer Principio,  $dU = dW + dQ$ , la expresión del trabajo para un sistema expansivo simple,  $dW_{ad} = -pdV$ , y que para un gas ideal se verifica  $dU = C_V dT$ , podemos escribir

$$C_V dT = C_a dT - pdV = C_a dT - \frac{nRT}{V} dV \quad (48)$$

separando variables

$$\frac{C_V - C_a}{T} dT + \frac{nR}{V} dV = 0 \quad (49)$$

y al sustituir en esa expresión la ley de Mayer, nos conduce a

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_p - C_V}{C_V - C_a} \frac{dV}{V} = 0 \quad (50)$$

Definimos *índice de politropía*,  $n$ , como el cociente

$$n = \frac{C_p - C_a}{C_V - C_a} \quad (51)$$

de dónde resulta que

$$n - 1 = \frac{C_p - C_V}{C_V - C_a} \quad y \quad C_a = C_V \frac{n - \gamma}{n - 1} \quad (52)$$

lo que nos permite escribir

$$\frac{dT}{T} + (n - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad (53)$$

expresión que para un gas perfecto se puede integrar

$$TV^{n-1} = cte \quad \Rightarrow \quad T_i V_i^{n-1} = T_2 V_2^{n-1} \quad (54)$$

en dónde los subíndices i y f representan, al igual que anteriormente, los estados de equilibrio inicial y final respectivamente. Esta relación también puede tomar las formas

$$pV^n = cte \quad \Rightarrow \quad p_i V_i^n = p_f V_f^n \quad (55)$$

$$p^{1-n} T^n = cte \quad \Rightarrow \quad p_i^{1-n} T_i^n = p_f^{1-n} T_f^n \quad (56)$$

Las ecuaciones (54 a 56) representan las relaciones entre las variables p, V, T para una transformación politrópica de un gas perfecto.

Teniendo en cuenta el concepto de transformación politrópica, se puede deducir fácilmente que las transformaciones isócara, isobárica, isoterma y adiabática son casos particulares de transformaciones politrópicas.

En efecto, teniendo en cuenta la definición de índice de politropía dada por la ecuación (51), si se representa  $C_a$  frente a n (figura 4), se obtiene una hipérbola equilátera, cuyas asíntotas deducidas de dicha expresión son:

$$n = 1 \quad \Rightarrow \quad C_a = \infty$$

$$n = \infty \quad \Rightarrow \quad C_a = C_V$$

y las intersecciones con los ejes, corresponden a

$$n = \gamma \quad \Rightarrow \quad C_a = 0$$

$$n = 0 \quad \Rightarrow \quad C_a = C_p$$

Además puede observarse que  $C_a$  es negativo para valores de n comprendidos entre 1 y  $\gamma$ .

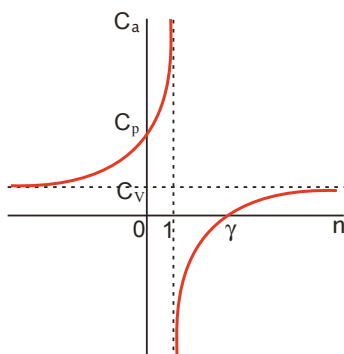


Fig. 4:  $C_a$  frente a n

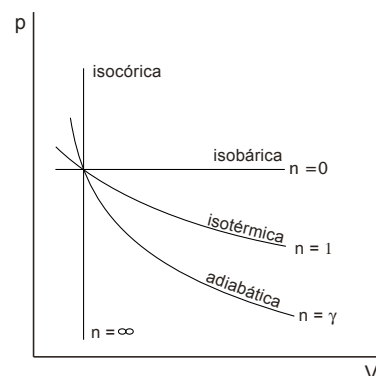


Fig. 5: Diagrama p-V

Si ahora representamos la ecuación de la politrópica en un diagrama p-V, obtendríamos distintas curvas según el valor del índice politrópico, tal como se muestra en la figura 5.

### 1.5 Mezcla de gases perfectos

Hasta aquí hemos analizado un sistema constituido por un gas ideal monocomponente. En este apartado vamos a generalizar ese estudio a sistemas multicomponentes y homogéneos constituidos por una mezcla de gases perfectos químicamente inertes entre sí, desarrollando relaciones adecuadas que definan las propiedades de cualquier mezcla, siempre y cuando se pueda definir su composición y las propiedades de los gases constituyentes individuales.

Dado que en la ecuación térmica de estado del gas ideal no aparecen parámetros característicos del gas, podemos admitir que dicha ecuación térmica de estado también será aplicable a una mezcla de estos gases. Pues bien, se *define* **mezcla ideal de gases perfectos** a aquella que verifica la ecuación térmica de estado del gas ideal

$$p = n \frac{RT}{V} = \left( \sum_i n_i \right) \frac{RT}{V} = \sum_i \left( n_i \frac{RT}{V} \right) \quad (57)$$

en dónde n es el número total de moles de los gases que la componen y el sumatorio está extendido al número de componentes de la mezcla, para la cual *además* debe verificarse que su energía interna, a una temperatura dada, es la suma de la que tendrían los gases que la constituyen, en estado puro y a la misma temperatura que la mezcla

$$U = \sum_i U_i^0 = \sum_i n_i u_i^0 \quad (58)$$

en dónde  $u_i^0$  representa la entalpía molar del componente i en estado puro y a la misma temperatura de la mezcla.

Pues bien, se ha demostrado experimentalmente, que cuando se determinan las presiones ejercidas por cantidades conocidas de distintos gases, introducidos por separado en un recipiente, y se comparan con la presión obtenida cuando las mismas cantidades de los mismos gases se introducen a la vez todos juntos en el mismo recipiente, el resultado es que la presión total ejercida por la mezcla de gases no reaccionantes es igual a la suma de las presiones que cada componente ejerce por separado en las mismas condiciones de temperatura y volumen.

La generalización de este resultado, fruto de la falta de precisión de las medidas, se conoce como **ley de Dalton** o *ley de las presiones parciales*.

Se denomina **presión parcial**,  $p_i$ , de un componente en una mezcla gaseosa a la presión que ejercería ese gas si él sólo ocupase el volumen total de la mezcla, en las mismas condiciones de temperatura que ésta. Si notamos por  $T$  y  $V$  a la temperatura y volumen de la mezcla, respectivamente, y por  $n_i$  al número de moles de cada uno de los gases presentes en la mezcla, la presión parcial que cada componente ejerce por separado viene dada por

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} \quad (59)$$

y de acuerdo con la ley de Dalton la presión total de la mezcla gaseosa viene dada por

$$p = \sum_i p_i = \sum_i \left( n_i \frac{RT}{V} \right) = n \frac{RT}{V} \quad (60)$$

Si dividimos entre sí las expresiones (62) y (63), resulta

$$p_i = \frac{n_i}{n} p = x_i p \quad (61)$$

en dónde  $x_i = n_i/n$  representa la fracción molar del componente  $i$  en la mezcla.

El concepto de presión parcial no es un mero concepto matemático, como vamos a visualizar con los siguientes experimentos. Consideremos un recipiente de volumen  $2V$  dividido mediante un tabique en dos compartimentos de igual volumen  $V$ . En uno de los compartimentos se introduce hidrógeno hasta que el manómetro indique una presión de 1 atm, mientras que en el otro compartimento se ha hecho el vacío. El conjunto se mantiene a temperatura constante  $T$ . La entrada del manómetro está cubierta con una membrana de paladio, que es un material permeable al hidrógeno pero impermeable al nitrógeno con el que luego se va a mezclar. El dispositivo se esquematiza en la figura 6.

Cuando se retira el tabique, una vez que se alcanza el equilibrio, la presión que indica el manómetro se reduce a la mitad de la inicial, pues el volumen que ocupa el gas se ha duplicado.

Se repite la experiencia, pero introduciendo ahora nitrógeno en el recipiente que antes estaba vacío, hasta que la presión sea de 1 atm. El manómetro conectado a esta parte del recipiente tiene su entrada abierta. Al retirar el tabique se produce la mezcla de gases y una

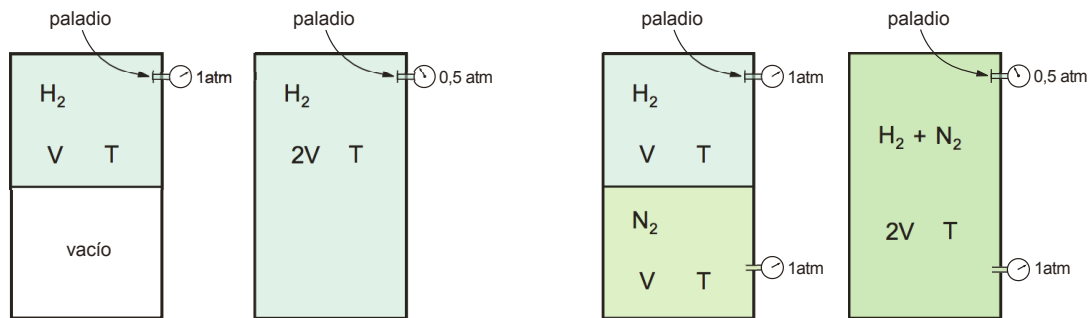


Fig. 6: Presión parcial

vez alcanzado el equilibrio, se comprueba que la presión que marca el manómetro con la membrana de paladio es la misma que en el experimento anterior, en tanto que la presión total de la mezcla se mantiene constante. De esto se concluye que el hidrógeno se ha comportado exactamente igual que si el nitrógeno no estuviese presente.

Demostraremos ahora que para una mezcla de gases ideales inertes, tanto la entropía como los potenciales termodinámicos son aditivos respecto de los gases que constituyen la mezcla. Para ello, vamos a emplear un dispositivo que nos permite realizar la mezcla o la separación de los gases mediante un proceso reversible y que se conoce como *recipiente de equilibrio de van 't Hoff*.

Consideremos un recipiente de sección recta y volumen  $2V$  en el que existen tres paredes A, B y C. La pared C está fija en el centro del recipiente, de tal forma que divide al recipiente en dos compartimentos de igual volumen  $V$ . Las paredes A y B están ajustadas al recipiente pero se pueden mover respecto al mismo sin rozamiento, acopladas entre sí, de tal forma que se mueven a la vez, limitando entre ellas un volumen  $V$ . Supongamos ahora que tenemos una mezcla de gases ideales diferentes, que notamos por 1 y 2. Escojamos A de modo que sea impermeable, B permeable al gas 2 pero no al gas 1 y C permeable al gas 1 pero no al gas 2. Al desplazar conjuntamente las paredes A y B, todo lo lento que se precise, nos permitirá mezclar o separar los dos gases de forma reversible.

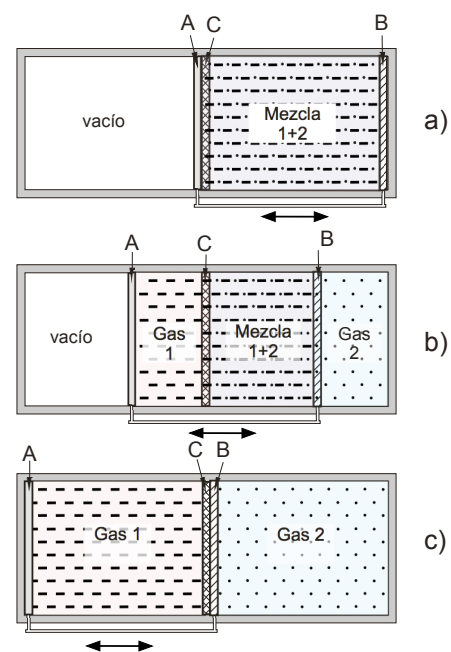


Fig. 7: Recipiente de van 't Hoff

Empecemos el experimento con la mezcla gaseosa ocupando la mitad derecha del recipiente, figura 7 a), habiendo hecho el vacío en la otra mitad del mismo, y mantengamos el sistema en conjunto a temperatura constante,  $T$ .

Desplazamos ahora el dispositivo que mantiene acoplados los pistones A y B hacia la izquierda, con un movimiento infinitamente lento, de tal modo que en todo instante exista equilibrio. El gas 1 pasa a través de C pero queda contenido entre A y C, mientras que el gas 2 pasa a través de B pasando así a ocupar la parte del recipiente que ahora queda a la derecha de B. El proceso de separación descrito es isotérmico y reversible y además como el volumen del sistema completo es constante, el único trabajo que puede realizarse sobre el mismo es de la forma  $Fdx = pS dx$ , siendo  $dx$  el desplazamiento de los pistones móviles y  $S$  el área de cualquiera de los pistones. Dado que existe equilibrio mecánico en todo instante, la presión parcial del gas 1 en la mezcla debe ser igual a la presión que el mismo gas ejerce sobre el lado izquierdo de la pared C y lo mismo sucede con el gas 2 en la pared B, con lo cual la fuerza resultante que actúa sobre los pistones móviles es nula y, en consecuencia, el trabajo realizado sobre el sistema es nulo durante el proceso.

Además, teniendo en cuenta que el proceso es isotérmico y la energía interna de un gas perfecto es sólo función de la temperatura,  $\Delta U = 0$ , que el proceso es reversible y el calor transferido es  $Q = T\Delta S$  y que la temperatura no es nula se verifica

$$S_i = S_f \quad (62)$$

en dónde  $S_i$  es la entropía del sistema inicialmente, es decir, la entropía de la mezcla a temperatura  $T$  y ocupando un volumen  $V$ , mientras que  $S_f$  es la entropía del sistema al final del proceso, es decir, la suma de la entropía de los dos gases por separado, estando cada uno a la misma temperatura y ocupando él solo el volumen  $V$ . Si definimos la *entropía parcial* de cada uno de los gases de una mezcla como *la que tendría dicho gas si ocupase él solo el volumen de la mezcla y a la misma temperatura que ésta*, podemos generalizar el razonamiento anterior para más de dos gases, concluyendo que *la entropía de una mezcla de gases perfectos no reaccionantes es siempre igual a la suma de las entropías parciales*, resultado que se conoce como **teorema de Gibbs**.

El teorema de Gibbs es también válido para cualquier potencial termodinámico, como vamos

a justificar de forma sencilla. Así, teniendo en cuenta que para la mezcla *ideal* se verifican las ecuaciones (57) y (58), la variación de entalpía en el proceso de mezcla (o separación) antes descrito es nula,  $\Delta H = 0$ , y por lo tanto  $H_i = H_f$ .

Para el potencial de Gibbs, se puede escribir

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \quad \Rightarrow \quad G_i = G_f \quad (63)$$

y de forma análoga para el potencial de Helmholtz

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = 0 \quad \Rightarrow \quad F_i = F_f \quad (64)$$

en dónde los subíndices f e i indican, respectivamente, después de producirse la mezcla y antes de la mezcla.

Como ejemplo de utilización del teorema de Gibbs, vamos a determinar la variación de entropía que tiene lugar al mezclar varios gases perfectos inertes entre sí. Consideremos un recipiente dividido por un tabique en dos regiones de volúmenes  $V_1$  y  $V_2$ , que contienen dos gases distintos 1 y 2, ambos a la misma temperatura  $T$  y presión  $p$ . Si se elimina el tabique existirá equilibrio mecánico y térmico entre ambos gases, pero tendrá lugar la difusión entre ellos, de modo que un tiempo después el recipiente contendrá una mezcla uniforme de ambos gases. Este es un proceso *irreversible* y sería de esperar que viniese acompañado de un incremento de entropía.

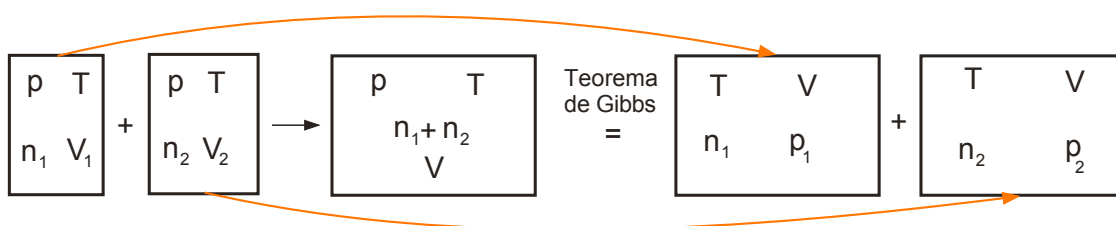


Fig. 8: Mezcla a  $T$  y  $p$  constantes

Sean  $n_1$  y  $n_2$  el número de moles de cada uno de los gases presentes en la mezcla. Teniendo en cuenta la expresión para la entropía de un gas *perfecto*, la entropía del sistema antes de la mezcla viene dada por

$$S_{inicial} = n_1 (c_{p1} \ln T - R \ln p + s_{01}) + n_2 (c_{p2} \ln T - R \ln p + s_{02}) \quad (65)$$

y la entropía de la mezcla de gases, según el teorema de Gibbs, es la suma de las entropías parciales en el estado final, es decir

$$S_{final} = n_1 (c_{p1} \ln T - R \ln p_1 + s_{01}) + n_2 (c_{p2} \ln T - R \ln p_2 + s_{02}) \quad (66)$$

siendo  $p_1$  y  $p_2$  las presiones parciales de los gases que componen la mezcla, dado que la entropía parcial de cada uno de los gases de la mezcla es la que tendría dicho gas si ocupase él solo el volumen de la mezcla y a la misma temperatura de ésta. Si tenemos en cuenta ahora que la presión parcial de cada componente se puede expresar como  $p_i = x_i p$ , la variación de entropía debida al proceso de mezcla, o *entropía de mezcla*, resulta ser

$$S^M = S_{final} - S_{inicial} = -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (67)$$

expresión que se puede generalizar y que nos permite concluir que la variación de entropía debida a la interdifusión de un número cualquiera de gases perfectos viene dada por

$$S^M = -R \left( \sum_i n_i \ln x_i \right) \quad (68)$$

en dónde ahora el subíndice  $i$  representa cada uno de los constituyentes de la mezcla.

Teniendo en cuenta que las fracciones molares pueden tomar un valor comprendido entre 0 y 1, su logaritmo será negativo, por lo que la expresión anterior toma un valor *positivo*, tal como tenía que suceder al tratarse de un proceso irreversible, dado que la variación de entropía del entorno es nula.

Vamos a analizar ahora la variación que se produce en el potencial de Gibbs al mezclar dos gases perfectos inertes entre sí, a la misma presión,  $p$ , y temperatura,  $T$ . En el caso de una mezcla *ideal*, podemos calcular el *volumen molar parcial* de cada componente en la mezcla

$$\bar{v}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \frac{RT}{p} \quad (69)$$

Con lo cual la variación de volumen que tiene lugar al producirse la mezcla anterior (gases constituyentes y mezcla en las mismas condiciones de  $p$  y  $T$ ), o volumen *de mezcla*  $V^M$ , será nula puesto que

$$V^M = V_{final} - V_{inicial} = \left( \sum_i n_i \bar{v}_i \right) - \left( \sum_i n_i v_i^0 \right) = 0 \quad (70)$$

en dónde  $v_i^0$  representa el volumen molar de cada uno de los gases constituyentes, en estado puro y a la misma presión y temperatura de la mezcla y, para la última igualdad, hemos tenido en cuenta la ecuación (69). Teniendo esto en cuenta y que durante el proceso de mezcla la presión no varía, se verifica

$$H^M = U^M + pV^M = 0 \quad (71)$$

Por otra parte, sabemos que para este proceso

$$G^M = H^M - T S^M = -T S^M \quad (72)$$

con lo cual es inmediato concluir, teniendo en cuenta la igualdad (71), que la variación del potencial de Gibbs al producirse la mezcla de gases, o *potencial de Gibbs de mezcla*,  $G^M$ , viene dada por

$$G^M = RT \sum_i (n_i \ln x_i) \quad (73)$$

de dónde resulta inmediato comprobar que, en este caso,  $G^M < 0$ .

Por último, vamos a analizar el potencial químico de un componente en una mezcla de gases ideales. Para ello consideremos que en un recinto de volumen  $V$  disponemos de una mezcla de gases ideales en unas condiciones determinadas de  $p$  y  $T$ . Podemos expresar  $n = \sum_{i=1}^c n_i$ , siendo  $c$  el número de gases que constituyen la mezcla. Además, al tratarse de una mezcla ideal también se verifica  $p = \sum_{i=1}^c p_i$ . Por otra parte, sabemos que el potencial químico del componente  $i$  en dicha mezcla viene dado por

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \mu_i(T, p, n_1, \dots, n_c) \quad (74)$$

Determinemos ahora como se modifica  $\mu_i$  al variar la presión del sistema, manteniendo constante el resto de variables

$$d\mu_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n} dp \quad (75)$$

Teniendo en cuenta que

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n} = \left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \right]_{T,n} = \left[ \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} \right]_{T,p,n_j} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (76)$$

y que

$$V = (n_1 + \dots + n_i + \dots + n_c) \frac{RT}{p} = \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \frac{RT}{p} \quad (77)$$

resulta

$$d\mu_i = RT \frac{dp}{p} \quad (78)$$

La ecuación anterior puede expresarse de forma más conveniente en función de la presión parcial del componente  $i$ , sin más que tener en cuenta que  $p_i = x_i p \Rightarrow dp_i = x_i dp$ , lo que llevado a la ecuación anterior nos conduce a

$$d\mu_i = RT \frac{dp_i}{p_i} = RT d \ln p_i \quad (79)$$

La integración de la expresión anterior (de una forma no obvia) nos conduce a

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^o(T, p) + RT \ln x_i \quad (80)$$

en dónde el potencial químico  $\mu_i$  se expresa en función de un estado de referencia correspondiente al componente  $i$  puro en las mismas condiciones de  $T$  y  $p$  que la mezcla.