

La paradoja de Gibbs

(1)

Se vio que la entropía puede calcularse como

$$S = N k_B \ln z - \frac{N}{T} E$$
$$= N k_B \ln z - \frac{N}{T} \left(\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \right)$$

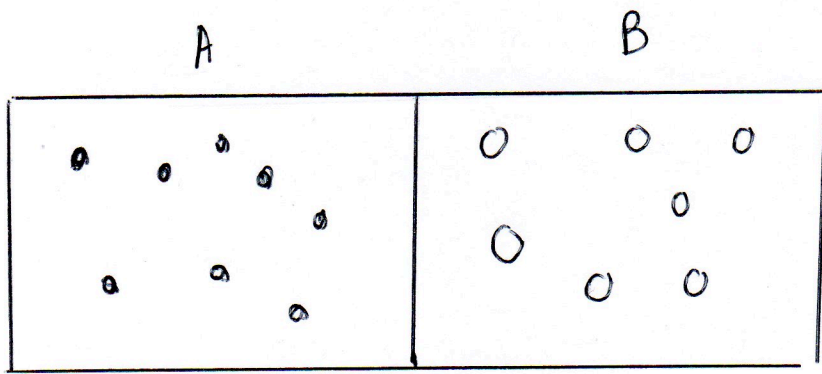
Por otra parte se vio que la entropía de función de partición de un gas ideal es:

$$Z_{g.i} = \sqrt{\frac{2\pi m k_B T}{h^2}} V^3$$

Entonces, se puede obtener una expresión para la entropía del gas ideal:

$$\frac{S}{N} = k_B \left(\ln V + \frac{1}{2} \ln T + \ln(\text{cte}) \right) - \frac{E}{T}$$

Se consideran dos gases ideales ^{A, B} con igual V, T, P
separados por una pared.



$$\begin{aligned}
 E_A &= E_B = E \quad (2) \\
 T_A &= T_B = T \\
 P_A &= P_B = P \\
 V_A &= V_B = V \\
 N_A &= N_B = N
 \end{aligned}$$

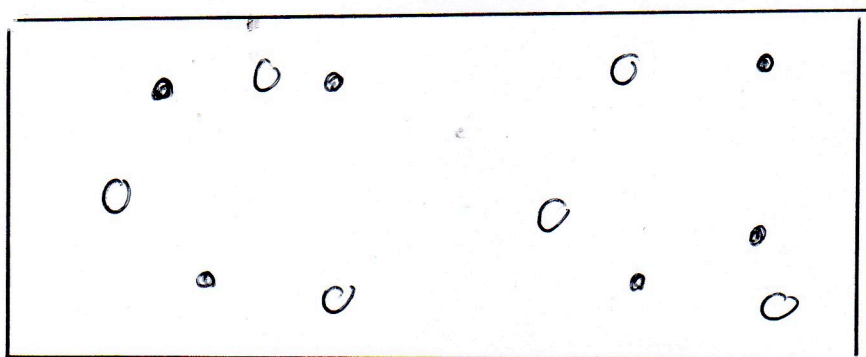
• Se quiere calcular el cambio de entropía cuando se retira la pared.

• Situación inicial:

$$S_A = N_A k_B \left(\ln V_A + \frac{1}{2} \ln T_A + \ln(c_0) \right) - \frac{E_A}{T_A}$$

$$S_B = N_B k_B \left(\ln V_B + \frac{1}{2} \ln T_B + \ln(c_0) \right) - \frac{E_B}{T_B}$$

$$\begin{aligned}
 S_{\text{inicial}} &= N k_B \left(\ln V_A + \ln V_B + \ln T + 2 \ln(c_0) \right) - \\
 &\quad - \frac{2E}{T}
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 T \\
 P \\
 2V \\
 E_A = E_B = E
 \end{aligned}$$

$$S_{\text{final}} =$$

$$S_A = N_A k_B \left(\ln 2V + \frac{1}{2} \ln T_A + \ln(\text{cte}) \right) - \frac{E_A}{T_A}$$

$$S_B = N_B k_B \left(\ln 2V + \frac{1}{2} \ln T_B + \ln(\text{cte}) \right) - \frac{E_B}{T_B}$$

$$S_{\text{final}} = N k_B \left(2 \ln 2V + \ln T + 2 \ln(\text{cte}) \right) - \frac{2E}{T}$$

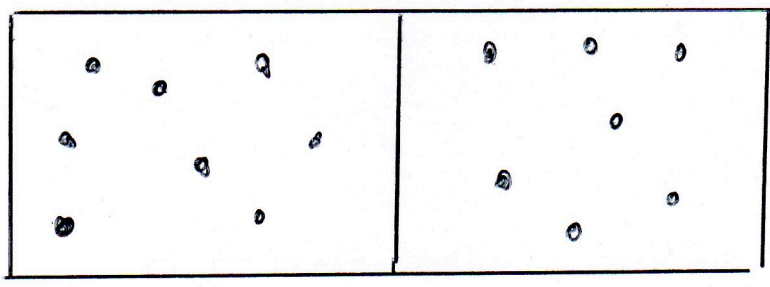
$$\Delta S_{\text{mezcla}} = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$$

$$= N k_B \left(2 \ln 2V - 2 \ln V \right)$$

$$\left\{ \Delta S_{\text{mez}} = N k_B 2 \ln 2 \right\}$$

• Muy razonable.

• ¿Qué pasa si el gas es el mismo e ambos lados de la pared?



$N_{izy} = N_{den}$
 $T_{izy} = T_{den}$
 $P_{izy} = P_{den}$
 $V_{izy} = P_{den}$

• Si se retira la pared y se repite el cálculo resulta:

$$\Delta S_{mix} = N k_B \cdot 2 \ln 2$$

pero no hay ningún cambio físico real.

• Causa: S no es intensiva con la fórmula usada.

• Solución de Gibbs: $z \rightarrow \frac{z}{N!}$

• Ahora es:

$$S = N k_B \ln \frac{z}{N!} - \frac{N}{T} E$$

• Usando Stirling: $\ln N! \approx N \ln N$

$$\frac{S}{N} = k_B \left(\ln V - \ln N + \frac{1}{2} \ln T + \ln(\text{cte}) \right) - \frac{E}{T}$$

$$\frac{S}{N} = k_B \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{1}{2} \ln T + \ln(\text{const}) \right) - \frac{E}{T} \quad (5)$$

ahora $\frac{S}{N}$ depende de la densidad, no del volumen ^{volumen molecular}

- Si los gases son distintos, al sacar la pared, la densidad cae a la mitad \Rightarrow hay entropía de mezcla
- Si los gases son iguales, al sacar la pared, la densidad permanece inalterada $\Rightarrow \Delta S_{\text{mic}} = 0$
- Con el truco de Gibbs, $\frac{S}{N}$ es una magnitud intensiva

• ¿Cómo justifican que $z \rightarrow \frac{z}{N!}$?

1. Las partículas son indistinguibles
2. Cuando se hacen las estadísticas cuánticas y se pasa al límite clásico, aparece naturalmente
3. Acuerdo con los experimentos!

Medir C_p es fácil; $S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$