

**Paradojas de Gibbs**

**Paradoja 1**

Consideramos un gas de partículas distinguibles pero dinámicamente equivalentes y supongamos que la entropía es  $\sigma = \ln \mathcal{N}$ , el logaritmo del número de estados accesibles.

Ahora considera dos recipientes idénticos de este mismo gas, con volumen  $V_1$ , energía  $E_1$ , número de partículas  $N_1$ , campos externos, etc. iguales. La entropía de las dos recipientes juntos debe ser  $2\sigma_1$ , donde  $\sigma_1$  es la entropía de un recipiente.

Se abre una válvula tal que cada partícula puede acceder a los dos recipientes. Esto tendría que aumentar a la entropía del conjunto, ya que hay estados que están accesibles luego de abrir la válvula que antes no lo eran.

El caso de un gas ideal clásico sencillo: El volumen de espacio de fases correspondiente a un rango de energías dado es proporcional a  $V^N$  donde  $V$  es el volumen accesible y  $N$  el número de partículas. Cuando se abre la válvula el volumen accesible a cada partícula salta desde  $V_1$  a  $2V_1$ .  $\sigma = \ln \mathcal{N}$  entonces aumenta por  $N \ln 2$ , con  $N = 2N_1$  el número total de partículas. Es decir, la entropía es  $2(\sigma_1 + N_1 \ln 2)$ .

Luego se cierre a la válvula. Los recipientes ya estaban en equilibrio antes de abrir a la válvula, así no se cambio ningún observable macroscópico al abrirla. Al cerrarla estamos entonces en el mismo estado termodinámico como al principio, y la entropía debería volver a  $2\sigma_1$ . Cerrar la válvula baja la entropía, violando a la segunda ley de termodinámica!

*Solución:*

La última clase les puede hacer sospechar que la solución a esta paradoja es que la entropía simplemente no es  $\sigma = \ln \mathcal{N}$ , es  $\sigma = \ln(\mathcal{N}/N!)$ . Esto arregla el problema porque el número de partículas en el recipiente combinado que resulta de abrir a la válvula es  $2N_1$  y

$$\begin{aligned} \ln(1/(2N_1)!) &= -\ln(2N_1!) \sim -2N_1 \ln 2N_1 + 2N_1 \\ &= -2N_1 \ln 2 - 2(N_1 \ln N_1 - N_1) \sim -2N_1 \ln 2 - 2\ln(N_1!) \end{aligned}$$

El aumento de la entropía por el aumento de volumen para cada partícula es cancelada por el aumento de  $N$  en el denominador  $N!$ . (Los demás términos en la expansión asintótica para el factorial solo contribuyen términos de orden  $\ln N_1$  y menores, los cuales hacen una contribución a la entropía por partícula que tiene a cero cuando  $N_1 \rightarrow \infty$ .)

La entropía con la válvula abierta es  $2\sigma_1$ , igual a la entropía con la válvula cerrada, cuando se usa la entropía  $\sigma = \ln(\mathcal{N}/N!)$ .

## Aditividad de entropía

La entropía naif  $\sigma = \ln(\mathcal{N})$  no cumple uno de los requisitos básicos para la entropía termodinámica: Que la entropía de dos sistemas en equilibrio sea la suma de las entropías de las sistemas partes tratados como sistemas aislados.

Tendríamos que comprobar que nuestra entropía  $\sigma = \ln(\mathcal{N}/N!)$  sí cumple este requisito, es decir, que es *aditivo*. La demostración es muy parecida a la que ya hemos visto para sistemas en equilibrio térmico, pero un poco mas sencilla.

La entropía del sistema conjunto formado por dos recipientes es

$$\sigma_{1+2} = \ln\left(\frac{\mathcal{N}}{N!}\right) = \ln\left(\sum_{N_1=0}^N \frac{\mathcal{N}_1(N_1)}{N_1!} \frac{\mathcal{N}_2(N-N_1)}{(N-N_1)!}\right)$$

Entonces

$$\ln\left(\max_{N_1} \frac{\mathcal{N}_1(N_1)}{N_1!} \frac{\mathcal{N}_2(N-N_1)}{(N-N_1)!}\right) \leq \sigma_{1+2} \leq \ln\left((N+1) \max_{N_1} \frac{\mathcal{N}_1(N_1)}{N_1!} \frac{\mathcal{N}_2(N-N_1)}{(N-N_1)!}\right),$$

de lo cual se desprende que

$$\max_{N_1}(\sigma_1(N_1) + \sigma_2(N-N_1)) \leq \sigma_{1+2} \leq \max_{N_1}(\sigma_1(N_1) + \sigma_2(N-N_1)) + \ln(N+1) .$$

Por supuesto  $\max_{N_1}(\sigma_1(N_1) + \sigma_2(N-N_1))$  es la suma de las entropías de los recipientes con la distribución  $N_1$  ,  $N_2 = N - N_1$  de equilibrio.

Entonces en el limite  $N \rightarrow \infty$  la entropía por partícula

$$\frac{\sigma_{1+2}}{N} \rightarrow \frac{\sigma_1(N_1) + \sigma_2(N_2)}{N} .$$

Si el equilibrio es un estado homogeno entonces esto implica que la entropia es extensiva, como vimos en clase 8.

La segunda paradoja de Gibbs involucra a la noción de entropía de mezcla. Esta es muy importante de por si entonces la tratamos primero.

## Entropía de mezcla

Supongamos que tenemos dos especies de partículas, A y B.

Por ejemplo, pueden ser moléculas de  $O_2$  y  $N_2$  respectivamente.

### Definición

Supongamos que inicialmente recipiente 1 contiene solo especie A y recipiente 2 solo especie B. Luego se abre una valvula permitiendo que se transfieren partículas de un

recipiente al otro y entonces que se mezclan los dos especies. El aumento de entropía luego de que se abre la válvula es la *entropía de mezcla*.

Ejemplo: Los dos especies son gases ideales clásicos, que además casi no interactúan entre sí.

Inicialmente la entropía es

$$\sigma = \sigma_{A1} + \sigma_{B2} = \sigma_A(\text{Vol} = V_1) + \sigma_B(\text{Vol} = V_2)$$

Al final es

$$\sigma = \sigma_A(\text{Vol} = V_1 + V_2) + \sigma_B(\text{Vol} = V_1 + V_2)$$

El número de estados accesibles a un gas ideal clásico depende de volumen  $V$  solo a través del factor  $V^N$ , con  $N$  el número de partículas. Entonces la entropía depende de  $V$  a través de un término  $N \ln V$ . La entropía de mezcla - el aumento de la entropía - es entonces  $N_A \ln(1 + V_2/V_1) + N_B \ln(1 + V_1/V_2)$ . Si las dos recipientes tienen el mismo volumen entonces es simplemente  $(N_A + N_B) \ln 2$ .

### Presión osmótica

Se puede usar la tendencia hacia la mezcla para hacer trabajo: Supongamos que especies A y B son de nuevo gases ideales clásicos que casi no interactúan entre sí, y que se encuentran en un recipiente de volumen  $V$  esta dividido por una membrana semipermeable que deja pasar solo especie A y no especie B, con especie B solo por un lado de la membrana.

DIBUJO

La entropía es  $\sigma = \sigma_{\text{Mezclado}} + N_B \ln(V_B/V)$

De ahí la presión sobre la membrana semipermeable es dada por  $P/\tau = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial V_B} \right)_{E,N} = N_B/V_B$

Esto implica  $P V_B = \tau N_B$ . Es la ley de gas ideal para B, lo cual es lógico si A no interactúa ni con B ni con el filtro. Es como si no estuviera A!

Esto es el contenido esencial de la ley de van 't Hoff de presión osmótica: Si no es demasiada su densidad el soluto en una solución ejerce presión como si fuera un gas ideal. Solo hay que contar correctamente el número de partículas en que se separa cuando esta disuelto. Esta ley funciona también si el solvente está lejos de ser un gas ideal. Funciona para soluciones en líquidos.

Hay que tomar en cuenta que el solvente actúa como un recipiente para el soluto. Entonces el solvente sí puede experimentar fuerzas, aunque no está afectado directamente por el filtro, como se ve en el siguiente experimento: Un tubo en U está

dividido en el punto mas bajo por un filtro que deja pasar el solvente pero no el soluto. Al disolver soluto en un lado del tubo el nivel del solvente sube en este lado.

DIBUJO

## Paradoja 2

Gibbs notó que al mezclar dos gases diferentes hay un aumento de entropía, que no disminuye por mas similar que sean los gases entre si, mientras no hay tal aumento si dos recipientes del mismo espacio de gas que ya están en equilibrio térmico y mecánico se ponen en comunicación.

Esta discontinuidad en la entropía parece extraño. En particular, parece indicar un comportamiento diferente entre el caso en que los especies A y B son iguales y el caso en que A y B son dinámicamente equivalentes, aun en el régimen clásico.

*Solución:*

Esto no es realmente una paradoja. Sin embargo la aparente diferencia de comportamiento en el régimen clásico no es real. La discontinuidad de la entropía no implica una discontinuidad en fenómenos físicos.

Consideramos el problema de encontrar la distribución  $N_1$ ,  $N_2$  de las partículas entre los recipientes 1 y 2. Si el gas consiste de una sola especie entonces la entropía en cada recipiente es

$$\sigma(N) = \ln \left( \frac{\mathcal{N}_{dist}}{N!} \right).$$

Si el gas consiste dos especies distintos que son dinámicamente equivalentes entonces la entropía en cada recipiente es

$$\sigma'(N_A, N_B) = \ln \left( \frac{\mathcal{N}}{N_A! N_B!} \right) = \sigma(N_A + N_B) + \ln \left( \frac{N!}{N_A! N_B!} \right),$$

que difiere de la entropía del primer caso por la entropía de mezcla.

El logaritmo es la entropía de mezcla si empezamos con el recipiente dividido en dos compartimientos en equilibrio térmico y mecánico, con puro especie A en un compartimiento y puro especie B en el otro: Si A y B son el mismo especie entonces al sacar la división la entropía en todo el recipiente permanece igual, mientras si son dos especies distintos entonces el numero de estados accesibles aumenta por un factor  $\frac{N!}{N_A! N_B!}$ .

Sostenemos que las dos entropías son equivalentes en el sentido de que maximizar a la una o a la otra lleva a la misma distribución de partículas:

Esto ocurre porque si fijamos el número total de partículas en recipiente 1,  $N_1 = N_{A1} + N_{B1}$  (y por tanto también el número,  $N_2 = N_{A2} + N_{B2}$ , en recipiente 2) y maximizamos  $\sigma'_1 + \sigma'_2$  respecto a la *composición* del gas en cada recipiente, es decir, respecto a  $N_{A1}$ , descubrimos que el máximo se obtiene cuando los especies están mezclados uniformemente, es decir están en las mismas proporciones en ambos recipientes. En este caso  $N_{A1}/N_1 = N_{A2}/N_2 = N_A/N$ , lo cual implica que la entropía de mezcla en cada recipiente es determinado por el constante  $N_A/N$ . Entonces el máximo de  $\sigma'_1 + \sigma'_2$  respecto a composición difiere de  $\sigma_1 + \sigma_2$  por un constante, y por eso define la misma distribución  $N_1, N_2$  de número de partículas en los dos recipientes.

Comprobemos esto en detalle. Consideremos la maximización respecto a composición. Se puede expresar el número de partículas de cada especie en cada recipiente en términos de  $N_{A1}$ , los constantes  $N_A$  y  $N_B$ , y  $N_1$  que mantenemos constante al variar solo la composición:

$$N_{A2} = N_A - N_{A1}, \quad N_{B1} = N_1 - N_{A1}, \quad N_{B2} = N_B - N_1 + N_{A1}.$$

Entonces la derivada en  $N_{A1}$  manteniendo  $N_1$  constante es

$$\frac{d}{dN_{A1}} = \frac{\partial}{\partial N_{A1}} - \frac{\partial}{\partial N_{A2}} - \frac{\partial}{\partial N_{B1}} + \frac{\partial}{\partial N_{B2}}.$$

El único término en  $\sigma'_1 + \sigma'_2$  que depende de la composición es la entropía de mezcla

$$\ln\left(\frac{N_1!}{N_{A1}! N_{B1}!}\right) + \ln\left(\frac{N_2!}{N_{A2}! N_{B2}!}\right)$$

Vamos hallar el máximo de esta expresión primero reemplazándola por su aproximación de Stirling. (Esto nos da una función definido para todos valores reales positivos de los  $N$  que es diferenciable y además más sencilla que la función original que aproxima muy bien.) Luego buscamos los puntos en que es cero la derivada con respecto a  $N_{A1}$  manteniendo  $N_1$  fijo. Entonces

$$0 = \frac{d}{dN_{A1}} \left[ \ln\left(\frac{N_1!}{N_{A1}! N_{B1}!}\right) + \ln\left(\frac{N_2!}{N_{A2}! N_{B2}!}\right) \right]$$

Según la aproximación de Stirling  $N! \sim N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}$  y entonces  $\ln(N!) \sim N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N)$ . La derivada en  $N$  de esta aproximación es

$$\ln N - \frac{1}{2N}.$$

Así en el máximo respecto a composición

$$\begin{aligned} 0 &= -\ln N_{A1} + \frac{1}{2N_{A1}} + \ln N_{A2} - \frac{1}{2N_{A2}} + \ln N_{B1} - \frac{1}{2N_{B1}} - \ln N_{B2} + \frac{1}{2N_{B2}} \\ &= -\left(\ln \frac{N_{A1}}{N_{B1}} - \ln \frac{N_{A2}}{N_{B2}}\right) + O\left(\frac{1}{N}\right) \end{aligned}$$

En el limite que el todos los números de partículas van al infinito manteniendo sus proporciones  $N_{A1}/N_{B1}=N_{A2}/N_{B2}=N_A/N_B$  . Es decir, la entropía esta maximizado respecto a composición cuando la proporción de especie A es igual en los dos recipientes. Si no quieren tomar el limite pueden notar que los términos tipo  $1/N$  son de orden del numero de Avogadro inverso, es decir  $10^{-24}$  para un sistema de escala humana.

Ahora supongamos que es el caso que las proporciones son iguales en las dos recipientes. Si definimos  $x_{Xr}=N_{Xr}/N_r$  y  $x_X=N_X/N$  , entonces  $x_{A1}=x_{A2}=x$  y  $x_{B1}=x_{B2}=x_B$  .

$$\binom{N_r}{N_{Ar}} = \frac{N_r!}{N_{Ar}! N_{Br}!} \sim \frac{N_r^{N_r} e^{-N_r} \sqrt{2\pi N_r}}{N_{Ar}^{N_{Ar}} e^{-N_{Ar}} \sqrt{2\pi N_{Ar}} N_{Br}^{N_{Br}} e^{-N_{Br}} \sqrt{2\pi N_{Br}}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N_r}} \frac{1}{\sqrt{x_{Ar} x_{Br}}} \left[ \frac{1}{x_{Ar}^{x_{Ar}} x_{Br}^{x_{Br}}} \right]^{N_r}$$

Así la entropía de mezcla, maximizado respecto a composición, es

$$\ln \left[ \binom{N_1}{N_{A1}} \binom{N_2}{N_{A2}} \right] = -(N_1 + N_2) \ln(x_A^x x_B^{x_B}) - \ln(x_A x_B) - \ln(2\pi) - \frac{1}{2} \ln(N_1 N_2)$$

Solo el ultimo termino depende de la distribución  $N_1, N_2$  de partículas entre los recipientes. Pero este termino es muy, muy pequeño en comparación con  $\sigma(N_1)$  , que va linealmente con el numero de partículas.

En conclusión, en régimen clásico se puede tratar al gas hecho de los dos especies A y B dinámicamente equivalentes como hecho de un solo especie, sin cambiar las predicciones física. Por ejemplo, se puede considerar distintos especies átomos que tienen distintos estas de espín de sus núcleos, pero en casi todas circunstancias estos son dinámicamente equivalentes – solo si se aplican fuertes campos magnéticos se diferencian. Así, también se pueden tratar como si fueron un especie. La entropía es distinta en este caso, pero tomando en cuenta que la mezcla de especies es uniforme en equilibrio la diferencia es un constante que no incide en perdiciones físicas.

Incluso, si uno esta dispuesto de hacer aproximaciones mas grandes un gas como aire, hecho de 75%  $N_2$  y 25%  $O_2$  se puede tratar razonablemente bien como un gas de una sola especie, aunque las masas de  $N_2$  y  $O_2$  no son iguales.

En el régimen cuantice sí hace una diferencia que los especies no son iguales. No formaría, por ejemplo, un solo condensado de Bose - Einstein.

### **Ensemble canónico para partículas distinguibles pero dinámicamente equivalentes**

Hay que poner un  $1/N!$  también en la función de partición en este caso.

Si hay dos recipientes en comunicación y también en contacto térmico con un reservorio entonces la probabilidad de una cierta distribución de numero de partículas es

$$P(N_1, N_2) \propto \binom{N}{N_1} \sum_{i,j} e^{-\beta \epsilon_i} e^{-\beta \epsilon_j}$$

$$\propto \frac{Z_{dist1}}{N_1!} \frac{Z_{dist2}}{N_2!}$$

DIBUJO

Entonces  $N_1$  en equilibrio corresponde al máximo de  $\frac{Z_{dist1}}{N_1!} \frac{Z_{dist2}}{N_2!}$ , lo cual es el mínimo de  $F_1 + F_2$  con  $F_r = -\tau \ln \left( \frac{Z_{dist.r}}{N_r!} \right)$ .

Esto implica que  $\mu_1 = \mu_2$  en equilibrio, con  $\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$ .

Esta expresión para la energía libre de Helmholtz es también la que corresponde a  $\sigma = \ln(\mathcal{N}_{dist}/N!)$ .