La paradoja de Gibbs

Armando Rangel Galán   Aaron A. Trinidad García

Física Estadística, Facultad de Ciencias, UNAM

27 de septiembre de 2023

Contenido

Esbozo

Supuestos del modelo

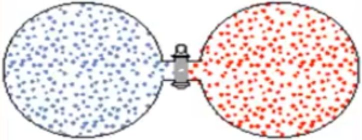
Generales

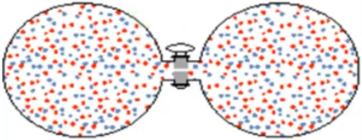
1. Existen dos recipientes de volúmenes V_1 y V_2;
2. En V_1 hay N_1 partículas fijas de un gas ideal de especie 1;
3. En V_2 hay N_2 partículas fijas de un gas ideal de especie 2;
4. Las temperaturas son las mismas en los recipientes, $T_1 = T_2$;
5. Las presiones son las mismas en los recipientes, $p_1 = p_2$; y
6. Los recipientes están conectados mediante un canal de poca anchura que posee una válvula inicialmente cerrada.

Preguntas sobre la evolución del modelo

Si abrimos la válvula, es decir, si permitimos que los gases tengan la posibilidad de mezclarse como en la imagen siguiente,

Cerrado $\Longrightarrow$ **Abierto**





se generan las siguiente preguntas con respecto a la interacción entre los dos sistemas,

- ¿Hay un cambio en la entropía de los gases debido al mezclado?
- ¿Cómo calcular dicho cambio en la entropía?

Esbozo

Ecuaciones del modelo

Sean T la temperatura, V el volumen, p la presión, k la constante de Boltzmann, S la entropía y U la energía interna. Entonces,

$$\left.\begin{aligned} TdS &= dU + pdV \\ U &= \tfrac{3}{2}NkT \\ pV &= NkT \end{aligned}\right\} \left.\begin{aligned} dS &= \tfrac{dU}{T} + p\tfrac{dV}{T} \\ dU &= \tfrac{3}{2}NkdT \\ T &= \tfrac{p}{Nk}V \end{aligned}\right\} \begin{aligned} &\underbrace{dS = \frac{3}{2}Nk\frac{dT}{T} + Nk\frac{dV}{V}} \\ &dS = \tfrac{3}{2}Nkd\ln T + Nkd\ln V \end{aligned}$$

y como en esta igualdad dS es una diferencial exacta, integramos

$$S = Nk\left(\frac{3}{2}\ln T + \ln V + S_0\right) \tag{1}$$

Particularización del modelo

Adición de más supuestos

Con la ecuación (1), obtenemos el cambio de entropía

$$\left.\begin{aligned} S_i &= \sum_{j=1}^{2} N_j k \left(\tfrac{3}{2}\ln T + \ln V_i + S_0\right) \\ S_f &= Nk\left(\tfrac{3}{2}\ln T + \ln V + S_0\right) \end{aligned}\right\} \frac{\Delta S}{k} = \frac{S_f - S_i}{k} = N_1 \ln\frac{V}{V_1} + N_2 \ln\frac{V}{V_2} \quad (2)$$

Ahora, si asumimos que, además, el modelo cumple las siguientes características:

1. Las partículas en cada recipiente son 1 mol, $N_1 = N_2 = 1mol$;
2. El volumen de cada recipiente es el mismo, $V_1 = V_2 = \frac{1}{2}V$

Entonces, la ecuación (2) se expresa como,

$$\frac{\Delta S}{R} = 2\ln 2 \quad (3)$$

Esbozo

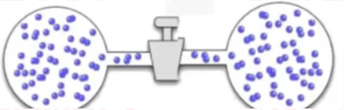
Conclusión sobre su origen

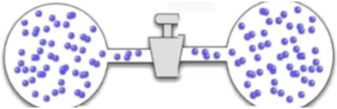
Los siguientes enunciados son ciertos dentro del modelo:

- La ecuación (3) se cumple sin importar la especie de gas en los recipientes, o alguna otra característica; y
- Los gases ideales en los recipientes son de especies arbitrarias.

Entonces, si asumimos que las especies son las mismas, habría un cambio en la entropía por (3) (mescolanza). Pero también tenemos que,

Cerrado $\Longrightarrow$ **Abierto**





Por lo tanto, llegamos a la contradicción $2\ln 2 = 0$, lo cual es el origen de la paradoja (¡Aparente!) de Gibbs.

Esbozo

Conocimientos previos

En el estudio de la termostática, la ecuación:

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V \tag{4}$$

establece que la entropía es un potencial termodinámico en la representación en la que las variables de estado son extensivas.

En el caso de un fluido

$$S = S(U, V, N) \tag{5}$$

Cuando un proceso ocurre en un sistema cerrado, $N = \text{cte}$ $(\mathrm{d}N = 0)$

Por el Teorema de Euler para funciones homogéneas de primer grado

$$\lambda S = S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) \tag{6}$$

para todo $\lambda > 0$.
Además, la entropía es una variable extensiva, por lo que para un conjunto de r sistemas en equilibrio

$$S = \sum_{j=1}^{r} S_j \tag{7}$$

Ecuaciones (6) y (7) fundamentales para aclarar paradoja.

Hallando el problema

Habíamos obtenido

$$S = Nk_B \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln V + S_0 \right) \tag{8}$$

Usando que $U = \frac{3}{2} Nk_B T$, reescribimos (8) como sigue:

$$\begin{aligned} S &= Nk_B \left(\frac{3}{2} \ln \frac{U}{\frac{3}{2} Nk_B} + \ln V + S_0 \right) && (9) \\ &= Nk_B \left[\frac{3}{2} \left(\ln \frac{U}{N} - \ln \frac{3}{2} k_B \right) + \ln V + S_0 \right] && (10) \\ &= Nk_B \left(\frac{3}{2} \ln \frac{U}{N} + \ln V + S_0' \right) && (11) \end{aligned}$$

Notamos que

$$S = Nk_B \left(\frac{3}{2} \ln \frac{U}{N} + \ln V + S_0' \right)$$

no satisface la regla de Euler, pues

$$\begin{aligned} S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) &= \lambda N k_B \left(\frac{3}{2} \ln \frac{\lambda U}{\lambda N} + \ln \lambda V + S_0' \right) \\ &= \lambda N k_B \left(\frac{3}{2} \ln \frac{U}{N} + \ln \lambda V + S_0' \right) \\ &\neq \lambda S \end{aligned}$$

ya que $\lambda \ln V \neq \ln \lambda V$

Problema

Jamás sabremos la dependencia de S con N en tanto se realicen operaciones en sistemas cerrados.

S_0 es todavía una función ideterminada de N.

¿Cómo la determino?

Esbozo

Solución de la paradoja

Usamos como condición a la frontera que dicha constante genere una forma para que S sea consistente con el Teorema de Euler.
La única opción es tomar

$$S_0' = -Nk_B \ln N + cNk_B \tag{12}$$

donde c es un número arbitrario que no depende de V, U, N.
Sustituyendo (12) en $S = Nk_B \left(\frac{3}{2}\ln\frac{U}{N} + \ln V\right) + S_0'$ obtenemos

$$S = Nk_B \left(\frac{3}{2}\ln\frac{U}{N} + \ln\frac{V}{N} + c\right) \tag{13}$$

que cumple con la propiedad de homogeneidad.

De nuevo, usando que $U = \frac{3}{2} N k_B T$

$$S = N k_B \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + S_0 \right) \tag{14}$$

regresamos a una forma más conveniente para calcular ΔS para procesos isobáricos e isotérmicos. Esta es la entropía corregida.

Esbozo

Usando la ecuación corregida para gases idénticos

Antes del mezclado, la entropía es $S_1 + S_2$, así

$$S_i = N_1 k_B \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V_1}{N_1} + S_0 \right) + N_2 k_B \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V_2}{N_2} + S_0 \right) \quad (15)$$

Como los gases son idénticos, la entropía final es la de un gas con $N = N_1 + N_2$ moléculas ocupando el volumen $V = V_1 + V_2$. Entonces

$$S_f = N k_B \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + S_0 \right) \quad (16)$$

Note que se puede escribir a S_i como sigue

$$S_i = N_1 k_B \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V_1}{N_1} + S_0 \right) + N_2 k_B \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V_2}{N_2} + S_0 \right) \quad (17)$$

$$= N_1 k_B \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + S_0 \right) + N_2 k_B \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + S_0 \right) \quad (18)$$

$$= (N_1 + N_2) k_B \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + S_0 \right) \quad (19)$$

$$= N k_B \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + S_0 \right) \quad (20)$$

dado que $\frac{V}{V_1} = \frac{N}{N_1}$ y $\frac{V}{V_2} = \frac{N}{N_2}$ implica que $\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V}{N}$.

Por lo tanto $\Delta S = 0$.

Usando la ecuación corregida para gases distintos

En este caso, la entropía inicial es la misma que en el caso anterior. Sin embargo, la entropía final es distinta.

Para calcular S_f usamos la propiedad de que es extensiva; entonces es la suma de las entropías de dos gases ideales, uno con N_1 moléculas de una especie, y otro con N_2 moléculas de una otra especie, ocupando un volumen V.

Así,

$$S_f = N_1 k_B \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N_1} + S_0 \right) + N_2 k_B \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N_2} + S_0 \right) \quad (21)$$

$$S_i = N_1 k_B \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V_1}{N_1} + S_0 \right) + N_2 k_B \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V_2}{N_2} + S_0 \right) \quad (22)$$

De modo que

$$\Delta S = N_1 k_B \left(\ln \frac{V}{N_1} - \ln \frac{V_1}{N_1} \right) + N_2 k_B \left(\ln \frac{V}{N_2} - \ln \frac{V_2}{N_2} \right) \quad (23)$$

$$= N_1 k_B \left(\ln \frac{V}{V_1} \right) + N_2 k_B \left(\ln \frac{V}{V_2} \right) \quad (24)$$

La ec. (24) es lo mismo que encontramos antes de solucionar la paradoja; es decir, tiene sentido hablar de mezclado cuando los gases son distintos.

Esbozo

Comentarios acerca de la solucíon a la paradoja (ecuación corregida)

La fórmula estándar para la entropía está dada en la representanción $S = S(T, p, N)$

$$S = Nk_B \left(\frac{5}{2} \ln T - \ln p + S_0 + \ln k \right) \tag{25}$$

Si se realizan todos los cálculos, se comprueba que tanto para esta representación, como para $S(p, V, N)$, los resultados son los mismos.

Comentario sobre S_0'

En el desarrollo de la solución usamos que

$$S_0' = -Nk_B \ln N + cNk_B \tag{26}$$

Para $c = 1$ se tiene que, para N muy grande

$$S_0' = -Nk_B \ln N + Nk_B \tag{27}$$
$$= -k_B \ln N! \tag{28}$$

debido a la aproximación de Stirling.
Esto exhibe porque a la paradoja de Gibbs también le suelen llamar paradoja del N!

Esbozo

Conclusiones

La aparición de la paradoja de Gibbs fue debido a la poca comprensión de las leyes termostáticas; no existe como tal.

La solución al problema que condujo a esta paradoja no tiene que ver con la distinguibilidad o indistinguibilidad de N objetos (moléculas), o de partículas clásicas o cuánticas.

Para mejor comprensión se recomienda leer

CALLEN, H. B. (1985). *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. New York: Wiley. URL https://www-liphy.univ-grenoble-alpes.fr/pagesperso/bahram/Phys_Stat/Biblio/gibbs_1902.pdf.

GARCÍA-COLÍN SCHERER, L. (2001). La paradoja de gibbs. *Revista de la Sociedad Química de México*, **45**(4), 145–148. URL https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0583-76932001000400002.

GIBBS, J. W. (1902). Elementary principles in statistical mechanics. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* **38**(16), 385–524.

PATHRIA, R. K. Y BEALE, P. D. (2011). *Statistical Mechanics*. Oxford: Elsevier.