

# Clase 22

# Entropía del Gas Ideal a partir del Hamiltoniano

- Si conocemos el Hamiltoniano (i.e. energía total) de un sistema en función de las coordenadas y momentum de las partículas a nivel microscópico, entonces podemos derivar la entropía (i.e. una función fundamental) y derivar las ecuaciones de estado termodinámicas a nivel macroscópico.
- Para esto usamos las siguientes ecuaciones:

$$S = k \ln \Omega(E, V, N)$$

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0} = \frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial \omega}{\partial E}$$

$$\omega(E, V, N) = \int_{H(q_\nu, p_\nu) \leq E} d^{3N} q d^{3N} p$$

donde  $\omega(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{N})$  es el hyper-volumen en el espacio de fase que encierra la hyper-superficie  $\sigma(\mathbf{E})$  en la que viven los microestados con energía total  $\mathbf{E}$ .

# Entropía del Gas Ideal a partir del Hamiltoniano

- El Hamiltoniano (i.e. la energía total) de un gas ideal es la suma de la energía cinética de todas las partículas:

$$H(q_\nu, p_\nu) = \sum_{\nu=1}^N \frac{\vec{p}_\nu^2}{2m} = \sum_{\nu=1}^{3N} \frac{p_\nu^2}{2m}$$

- El espacio de fase en el cual viven los microestados de un gas ideal es un hyper-espacio de  $6N$  dimensiones ( **$3N$**   $\mathbf{q}_\nu$  más  **$3N$**   $\mathbf{p}_\nu$ ). Partamos por calcular el hyper-volumen que encierra una superficie de energía  $E$  en el espacio de fase.

$$\omega(E, V, N) = \int_{H(q_\nu, p_\nu) \leq E} d^{3N} q d^{3N} p$$

# Entropía del Gas Ideal a partir del Hamiltoniano

- Como ni el argumento ni los límites de la integral dependen de la posición de las partículas (**H** solo depende del momentum), podemos separar la integral sobre las coordenadas  $\mathbf{q}_\nu$  la que corresponde simplemente al volumen **V** para cada una de las **N** partículas:

$$\omega(E, V, N) = V^N \int_{H(p_\nu) \leq E} d^{3N} p$$

- Geométricamente la integral que queda corresponde al volumen de una esfera de **3N** dimensiones con radio  $R = \sqrt{2mE}$ , porque los límites de integración en esta integral de volumen están dados por:

$$\sum_{\nu=1}^{3N} p_\nu^2 \leq (\sqrt{2mE})^2$$

# Entropía del Gas Ideal a partir del Hamiltoniano

- Por lo tanto el problema se reduce a calcular el volumen  $\mathbf{V}_N(\mathbf{R})$  de una esfera de radio  $\mathbf{R}$  en un hyper-espacio de dimensión arbitraria  $\mathbf{N}$ . Para esto debemos hacer la siguiente integral de volumen:

$$V_N(R) = \int_{\sum_{i=1}^N x_i^2 \leq R^2} dx_1 \cdots dx_N$$

- Haciendo un cambio de variables  $\mathbf{y}_i = \mathbf{x}_i / \mathbf{R}$  tenemos:

$$V_N(R) = R^N \int_{\sum_{i=1}^N y_i^2 \leq 1} dy_1 \cdots dy_N$$

# Entropía del Gas Ideal a partir del Hamiltoniano

- Y definiendo  $C_N$  como el volumen de una esfera de radio 1 (uno) en  $N$  dimensiones:

$$C_N = \int_{\sum_{i=1}^N y_i^2 \leq 1} dy_1 \cdots dy_N$$

tenemos:

$$V_N(R) = C_N R^N$$

- Se puede demostrar que (ver Greiner página 130):

$$C_N = \frac{\pi^{N/2}}{\frac{N}{2} \Gamma(\frac{N}{2})}$$

donde  $\Gamma(z)$  es la función Gamma:

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} x^{z-1} e^{-x} dx$$

# Entropía del Gas Ideal a partir del Hamiltoniano

- Por lo tanto el volumen de una hyper-esfera de radio **R** y dimensión **N** es:

$$V_N(R) = \frac{\pi^{N/2}}{\frac{N}{2}\Gamma(\frac{N}{2})} R^N$$

- Por ejemplo si  $N=3$  tenemos:  $\Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$

- Lo que nos da el volumen de una esfera en 3 dimensiones:

$$V_3(R) = \frac{4}{3}\pi R^3$$

# Entropía del Gas Ideal a partir del Hamiltoniano

- Para  $\omega(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{N})$  tenemos entonces:

$$\omega(E, V, N) = \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2} \Gamma(\frac{3N}{2})} (2mE)^{3N/2} V^N$$

- El número de microestados  $\Omega(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{B})$  es entonces:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial \omega}{\partial E} = \frac{1}{\sigma_0} V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} (2m)^{3N/2} E^{3N/2-1}$$

- Y la entropía  $S(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{N})$  del gas ideal es:

$$S(E, V, N) = k \ln \left( \frac{1}{\sigma_0} V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} (2m)^{3N/2} E^{3N/2-1} \right)$$

# Entropía del Gas Ideal a partir del Hamiltoniano

$$S(E, V, N) = k \ln \left( \frac{1}{\sigma_0} V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} (2m)^{3N/2} E^{3N/2-1} \right)$$

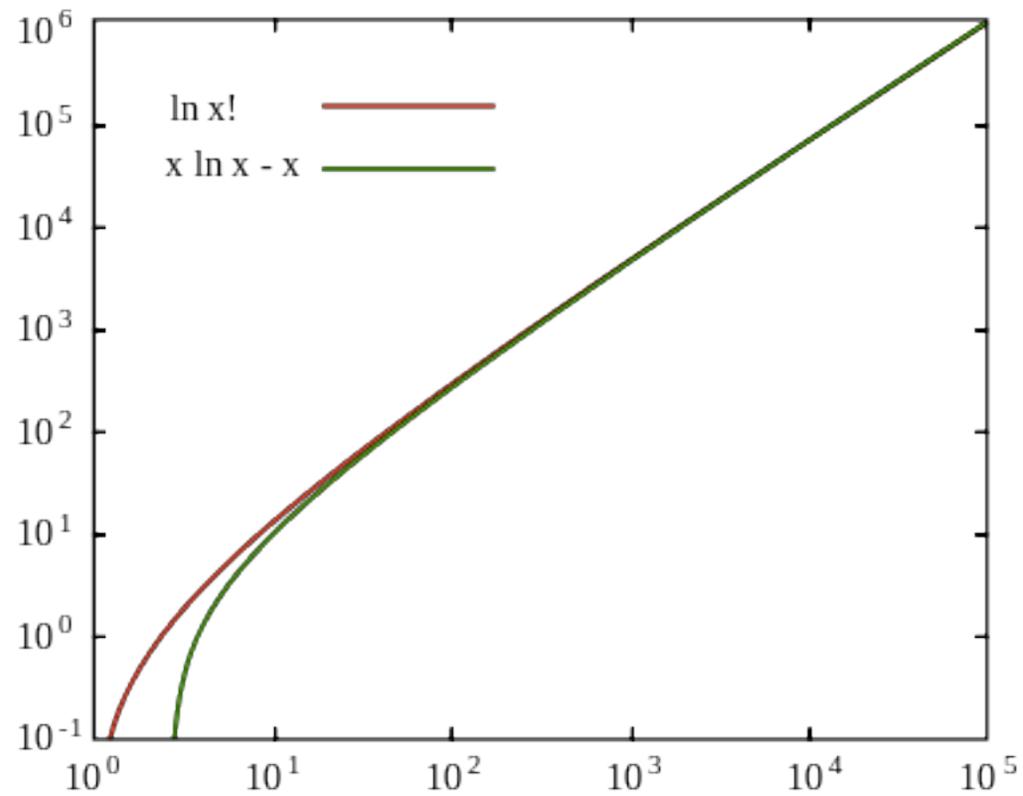
- Esta ecuación puede simplificarse sustancialmente en el **límite termodinámico** si  $N \gg 1$  de modo que  $E^{3N/2-1} \rightarrow E^{3N/2}$  y utilizando la **aproximación de Stirling** para la función Gamma:

$$\ln \Gamma(n) \simeq (n - 1) \ln (n - 1) - (n - 1) \simeq n \ln n - n$$

y definiendo  $\sigma = \sigma_0^{1/N}$  tenemos:

$$S(E, V, N) = Nk \left[ \frac{3}{2} + \ln \left( \frac{V}{\sigma} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right) \right]$$

# Aproximación de Striling



# Entropía del Gas Ideal a partir del Hamiltoniano

- Ahora podemos derivar las ecuaciones de estado del gas ideal a partir de  $S$  y demostrar que la constante  $k$  que relaciona a la entropía con el número de microestados es efectivamente la constante de Boltzmann:

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = \frac{3Nk}{2E} \Rightarrow E = \frac{3}{2}NkT$$

$$\frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} = \frac{Nk}{V} \Rightarrow PV = NkT$$

- Hemos derivado las ecuaciones que rigen el comportamiento macroscópico del sistema a partir del Hamiltoniano que describe el comportamiento microscópico (i.e. la trayectoria de fase) de las partículas.

# La Paradoja de Gibbs

$$S(E, V, N) = Nk \left[ \frac{3}{2} + \ln \left( \frac{V}{\sigma} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right) \right]$$

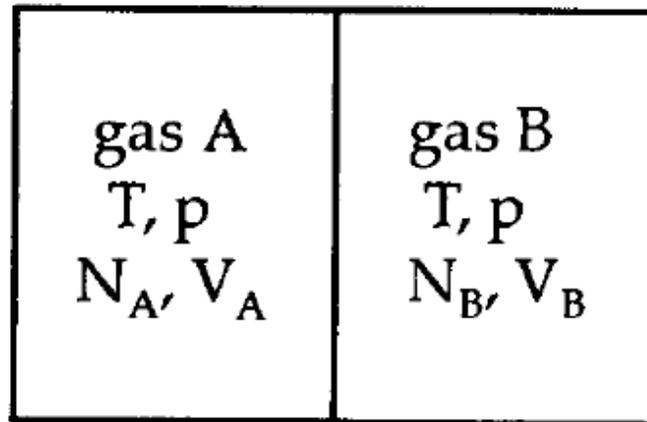
- La definición que hemos obtenido para la entropía **S(E,V,N)** tiene un problema y no puede ser la definición correcta. La entropía es una variable de estado extensiva (i.e. debe ser proporcional a **N**) por lo que el argumento del logaritmo debe necesariamente depender solo de variables intensivas y no es el caso.
- Dado que el cálculo fue hecho de forma correcta, debe haber un error más fundamental en las suposiciones que se hicieron al hacer esta derivación.
- La solución a este problema yace en la llamada “Paradoja de Gibbs”

# La Paradoja de Gibbs

- Podemos usar la ecuación de estado para la energía del gas ideal y reescribir la entropía como:

$$S(T, V, N) = Nk \left[ \frac{3}{2} + \ln \left( \frac{V}{\sigma} (2\pi mkT)^{3/2} \right) \right]$$

- Consideremos un contenedor dividido en dos, en el que en cada lado habitan gases ideales distintos (gas A y gas B) a la misma temperatura y presión. Si la separación desaparece los dos gases se irán mezclando hasta alcanzarse un estado de equilibrio termodinámico en el que ambos estarán repartidos por todo el contenedor.



# La Paradoja de Gibbs

- La temperatura se mantendrá constante ya que la energía interna de los gases ideales no depende del volumen. De igual forma, la presión no cambiará porque el sistema siempre está en equilibrio mecánico. Pero la entropía del sistema si aumenta ya que el proceso es irreversible.
- El aumento de entropía es la diferencia entre la entropía antes y despues de que se mezclen los gases. Inicialmente tenemos:

$$S_{tot}^{(0)} = S_A^{(0)}(T, V_A, N_A) + S_B^{(0)}(T, V_B, N_B)$$

- Y después del proceso de mezcla tenemos:

$$S_{tot}^{(1)} = S_A^{(1)}(T, V_A + V_B, N_A) + S_B^{(1)}(T, V_A + V_B, N_B)$$

- Y la diferencia  $\Delta S > 0$  es:

$$\Delta S = S_{tot}^{(1)} - S_{tot}^{(0)} = N_A k \ln \left( \frac{V_A + V_B}{V_A} \right) + N_B k \ln \left( \frac{V_A + V_B}{V_B} \right)$$

# La Paradoja de Gibbs

- Hasta ahora todo hace sentido, la entropía aumenta al mezclarse dos gases diferentes ya que es muy poco probable que el sistema vuelva a estar en el estado inicial de forma espontánea.
- El problema aparece si consideramos la misma situación pero utilizando el mismo gas en ambos lados del contenedor en vez de dos gases distintos. En este caso la entropía inicial es la misma, y la entropía final es:

$$S_{tot}^{(1)} = S(T, V_A + V_B, N_A + N_B)$$

- Tomando la diferencia obtenemos el mismo aumento  $\Delta S > 0$  de entropía:

$$\Delta S = S_{tot}^{(1)} - S_{tot}^{(0)} = N_A k \ln \left( \frac{V_A + V_B}{V_A} \right) + N_B k \ln \left( \frac{V_A + V_B}{V_B} \right)$$

- Pero esto no hace sentido porque si el gas es el mismo en ambos lados y está a la misma temperatura y presión, el sistema siempre está en equilibrio termodinámico y la entropía no debiese cambiar al remover la separación ( $\Delta S = 0$ ). El estado inicial es indistinguible del estado final.

# La Paradoja de Gibbs

- Esta es la paradoja de Gibbs. Tiene su origen en la **suposición (erronea) de que uno puede distinguir entre dos partículas** del mismo gas. La realidad es que dos partículas del mismo gas son indistinguibles a nivel cuántico.
- Si las pudiésemos distinguir, podríamos enumerar las partículas del lado A desde  $1$  a  $N_A$ , y las del lado B desde  $N_A+1$  a  $N_A+N_B$ . En ese caso podríamos decir que el estado inicial en que las partículas con número entre  $1$  y  $N_A$  están del lado izquierdo y las otras del lado derecho nunca volverá a alcanzarse y por lo tanto podríamos hablar de un aumento en la entropía.
- Si incorporamos la idea de que las partículas son indistinguibles, entonces debemos cambiar la forma en que contamos microestados. **Debemos reducir el número de microestados consistentes con cada macroestado** ya que dado el momentum y la posición de cada partícula, **todas las permutaciones entre partículas son indistinguibles**.

# La Paradoja de Gibbs

- Dadas **N** partículas existen **N!** posibles permutaciones entre ellas, por lo tanto debemos dividir el número de microestados que calculamos para partículas distinguibles por **N!**. En vez de:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0} = \frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial \omega}{\partial E}$$

debemos escribir:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0} = \frac{1}{N! \sigma_0} \frac{\partial \omega}{\partial E}$$

- El factor **N!** se conoce como el **factor de corrección de Gibbs**.

# La Paradoja de Gibbs

- Si incluimos el factor de corrección de Gibbs en nuestra derivación de la entropía de un gas ideal tenemos que:

$$S(E, V, N) = Nk \left[ \frac{3}{2} + \ln \left( \frac{V}{\sigma} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right) \right] - k \ln N!$$

- Si  $N \gg 1$  (límite termodinámico) podemos nuevamente usar la aproximación de Stirling:

$$\ln N! = N \ln N - N \quad ; \quad \text{con } N \gg 1$$

- Tenemos entonces:

$$S(E, V, N) = Nk \left[ \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{V}{N\sigma} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right) \right]$$

## La Paradoja de Gibbs

$$S(E, V, N) = Nk \left[ \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{V}{N\sigma} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right) \right]$$

- La entropía corregida por el factor de Gibbs si es una variable extensiva. Notar que el argumento del logaritmo solo depende de las variables intensivas **V/N** y **E/N**.
- La expresión equivalente en función de la temperatura es:

$$S(E, V, N) = Nk \left[ \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{V}{N\sigma} (2\pi m k T)^{3/2} \right) \right]$$

- Podemos ahora calcular la diferencia de entropía si mezclamos gases distintos y si mezclamos gases idénticos en nuestro experimento.

# La Paradoja de Gibbs

$$S(E, V, N) = Nk \left[ \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{V}{N\sigma} (2\pi mkT)^{3/2} \right) \right]$$

- Si mezclamos gases distintos obtenemos el mismo resultado ( $\Delta S > 0$ ):

$$\Delta S = N_A \ln \left( \frac{V_A + V_B}{V_A} \right) + N_B \ln \left( \frac{V_A + V_B}{V_B} \right)$$

- Pero si mezclamos gases iguales la entropía inicial es:

$$S_{tot}^{(0)} = N_A k \left[ \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{V_A}{N_A \sigma} (2\pi mkT)^{3/2} \right) \right] +$$
$$N_B k \left[ \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{V_B}{N_B \sigma} (2\pi mkT)^{3/2} \right) \right]$$

# La Paradoja de Gibbs

- La entropía final es:

$$S_{tot}^{(1)} = (N_A + N_B)k \left[ \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{V_A + V_B}{(N_A + N_B)\sigma} (2\pi mkT)^{3/2} \right) \right]$$

- Y la diferencia de entropía  $\Delta S$  es:

$$\Delta S = (N_A + N_B) \ln \left( \frac{V_A + V_B}{N_A + N_B} \right) - N_A \ln \left( \frac{V_A}{N_A} \right) - N_B \ln \left( \frac{V_B}{N_B} \right)$$

- Como la presión **P** y la temperatura **T** son constantes durante la mezcla de los gases, por la ecuación de estado del gas ideal, la razón **V/N** también es constante. Y por lo tanto:

$$\frac{V_A + V_B}{N_A + N_B} = \frac{V_A}{N_A} = \frac{V_B}{N_B} \Rightarrow \Delta S = 0$$

# La Paradoja de Gibbs

- En conclusión, la forma correcta de contar el número de microestados consistentes con un macroestado de energía  $E$  cuando las partículas del sistema son indistinguibles es:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0} = \frac{1}{N! \sigma_0} \frac{\partial \omega}{\partial E}$$

- Esta suele ser la situación cuando hablamos de sistemas físicos compuestos por átomos o moléculas que no pueden ser distinguidas unas de otras a nivel cuántico.
- Es importante señalar que pueden existir sistemas termodinámicos en los que las partículas SI son distinguibles, en ese caso nuestra derivación anterior es correcta y el factor de corrección de Gibbs NO debe ser incluido.