

Guía 4



Función partición, entropía, calor específico

	Microcanónico $\Omega(E, V, N)$	Canónico $Z(T, V, N)$	Gran Canónico $\mathbb{Z}(T, V, \mu)$
$\frac{S}{k}$	$\ln\Omega$	$\left(\frac{\partial(T\ln Z)}{\partial T}\right)_{V,N}$	$\left(\frac{\partial(T\ln\mathbb{Z})}{\partial T}\right)_{V,\mu}$
F	$E - kT\ln\Omega$	$-kT\ln Z$	$kT\mu^2 \left(\frac{\partial(\mu^{-1}\ln\mathbb{Z})}{\partial\mu}\right)_{T,V}$
U	$Cte (= E)$	$kT^2 \left(\frac{\partial(\ln Z)}{\partial T}\right)_{V,N}$	$-\left(\frac{\partial(\ln\mathbb{Z})}{\partial\beta}\right)_{\beta,\mu,V}$
N	Cte	Cte	$kT \left(\frac{\partial(\ln\mathbb{Z})}{\partial\mu}\right)_{T,V}$
kT	$\left(\frac{\partial(\ln\Omega)}{\partial E}\right)_{V,N}^{-1}$	Cte	Cte
$\frac{\mu}{kT}$	$-\left(\frac{\partial(\ln\Omega)}{\partial N}\right)_{E,V}$	$-\left(\frac{\partial(\ln Z)}{\partial N}\right)_{T,V}$	Cte
P	$kT \left(\frac{\partial(\ln\Omega)}{\partial V}\right)_{E,N}$	$kT \left(\frac{\partial(\ln Z)}{\partial V}\right)_{T,N}$	$\frac{kT}{V} \ln\mathbb{Z}$
$\frac{C_v}{k}$	$-\beta^2 \left(\frac{\partial^2(\ln\Omega)}{\partial E^2}\right)_{V,N}^{-1}$	$\beta^2 \left(\frac{\partial^2(\ln Z)}{\partial\beta^2}\right)_{V,N}$	$T \left(\frac{\partial^2(T\ln\mathbb{Z})}{\partial T^2}\right)_{V,\mu}$
$(\Delta N)^2$	0	0	$\left(\frac{\partial^2(\ln\mathbb{Z})}{\partial(\beta\mu)^2}\right)_{\beta,V}$
$(\Delta E)^2$	0	$\left(\frac{\partial^2(\ln Z)}{\partial\beta^2}\right)_{V,N}$	$\left(\frac{\partial^2(\ln\mathbb{Z})}{\partial\beta^2}\right)_{\beta,\mu,V}$

Problema 4.1

Calcule la entropía $S(E,V,N)$ de un gas ideal de N partículas clásicas monoatómicas. Considere $N \gg 1$. Calcule la ecuación de estado.

Problema 4.2

Calcule la entropía de un gas ideal cuántico monoatómico, calcule el calor específico del gas.

Problema 4.3

La función partición para un gas denso puede aproximarse con la expresión

$$Z(N,V,T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3N/2} (V - Nb)^N e^{aN^2/VkT}$$

Donde a , b son constantes que dependen de las características moleculares del gas. Calcule la ecuación de estado de este gas, calcule el calor específico. (gas de Van der Waals).

Problema 4.4

A una dada temperatura la diferencia entre el calor específico y de un gas monoatómico y un gas diatómico es en parte generado por la energía de rotación de las moléculas en el gas diatómico. Utilice la expresión de la función partición de un rotor rígido desarrollado en el problema 10 de la guía anterior y calcule la entropía de un gas diatómico. Calcule el calor específico para en los límites de alta y baja temperatura.

Problema 4.5

Cuando una molécula vibra, el momento de inercia depende del estado de vibración. Bajo ciertas aproximaciones el espectro de vibración y rotación puede aproximarse como

$$E_{n,l} = \hbar\omega(n + 1/2) + \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) + \alpha l(l+1)(n + 1/2)$$

el primer término representa el estado vibracional y el segundo el estado de rotación, el tercer término representa la interacción entre ambos, con $\hbar\omega \gg \frac{\hbar^2}{2I} \gg \alpha$.

Para este gas calcule la energía media y la entropía, utilice estos resultados para calcular el calor específico en el rango $\hbar\omega \gg kT \gg \frac{\hbar^2}{2I}$

$S = k \log W$

El logro intelectual de Boltzmann ha sido honrado con la inscripción de la ecuación $S = k \log W$ en su lápida. Donde S denota la entropía. El símbolo W proviene de la palabra alemana *Wahrscheinlichkeit*, que significa probabilidad. Curiosamente, Boltzmann nunca escribió esta ecuación, la cual no refleja con exactitud sus ideas. La ecuación fue escrita por primera vez de esta manera por el físico alemán Max Planck en 1900. La constante k , también representada como k_B se conoce como la constante de Boltzmann. El símbolo W con frecuencia ha sido mal interpretado en el sentido de un volumen en el espacio de fase, lo que ha causado una gran cantidad de problemas. Esta mala interpretación es tan común que muchos científicos tienen la impresión de que la entropía de Boltzmann se define como el logaritmo de un volumen en el espacio de las fases. Volviendo al significado original de W y a la definición de Boltzmann se elimina gran parte de la confusión sobre la interpretación estadística de la entropía.



Las atmosferas planetarias

El escape atmosférico es el proceso por el que la

atmósfera de un cuerpo planetario pierde gases por su salida hacia el espacio. Los factores principales que influyen en el escape atmosférico son la temperatura de la atmósfera y la velocidad de escape del cuerpo planetario. Los mecanismos por lo que se produce esta fuga de gases se clasifican principalmente en térmicos y no térmicos, si bien también se puede producir ocasionalmente escape atmosférico debido a impactos contra el cuerpo planetario de asteroides o cometas. La importancia relativa de cada mecanismo de escape depende de varios factores, será diferente de un cuerpo planetario a otro y diferente también a lo largo de su historia. El escape atmosférico ha influido notoriamente en la evolución de las atmósferas de los distintos cuerpos planetarios que conocemos. Así, por ejemplo, Marte y Venus han perdido gran parte de su agua debido a este proceso.

Hay dos mecanismos de escape debidos a la temperatura, uno es el escape Jeans, llamado así por el astrónomo que lo describió a principios del siglo XX, el inglés James Hopwood Jeans. El otro mecanismo es el escape hidrodinámico, o «viento planetario».





Escape Jeans

A una temperatura dada las moléculas de un gas tienen una determinada velocidad media, que es menor cuanto más masa tengan las moléculas de ese gas. Pero una velocidad media significa que hay moléculas por debajo de esa media y otras por encima de ella. En concreto la distribución de velocidades de las moléculas de un gas a una temperatura dada es la distribución de Maxwell-Boltzmann.

En las capas más altas de la atmósfera, donde la densidad de moléculas es menor, las colisiones entre moléculas son mucho más escasas, y una molécula de la parte más «alta» de la distribución de Maxwell, es decir, una molécula con una velocidad superior a la media, podría escapar a la gravedad del planeta. Por ejemplo, en la Tierra, a 500 km de altitud la atmósfera es muy tenue y la temperatura ronda los 1000 K (727 °C). En estas condiciones la distribución de velocidades de los átomos de hidrógeno tiene su media en los 5 km/s, pero en la parte alta de la distribución pueden encontrarse átomos con una velocidad superior a los 10,8 km/s, que es la velocidad de escape necesaria para vencer la gravedad terrestre a esa altitud.

Como la distribución de las velocidades depende de la masa de las moléculas, no sólo de la temperatura, cuanto más masa tenga una molécula, menor será la velocidad media y toda la distribución en general. De este modo, incluso las del extremo superior podrían estar por debajo de la velocidad de escape. En consecuencia, el hidrógeno será el componente que más fácilmente pueda escapar de una atmósfera por este mecanismo, ya que es el gas más ligero de todos.

Otra consecuencia es que los gigantes gaseosos, planetas de gran masa y, por tanto, mayor velocidad de escape, son los planetas capaces de mantener grandes cantidades de hidrógeno y helio, mientras que en la Tierra escapan fácilmente. La distancia al sol también juega un papel; un planeta cercano a él tiene una atmósfera más caliente, lo que conduce a una gama más rápida de velocidades, y a una mayor posibilidad de fuga. Esto ayuda, por ejemplo, a que Titán, que es pequeño comparado a la Tierra pero más lejano del sol, conserve su atmósfera.

De acuerdo con la teoría de Jeans, la tasa de pérdida de una atmósfera depende de la relación entre la velocidad de escape y la velocidad media de las partículas en la atmósfera superior. Si la relación es 5, LA ATMÓSFERA ESCAPA EN EL ORDEN DE LOS 100 MILLONES DE AÑOS.

A medida que la relación se reduce (4 , 3 , etc) la atmósfera escapa mucho más rápidamente (de 100 a 1000 veces más rápidamente para cada cambio de unidad , dependiendo de la referencia consultada) y cuando sube (6 , 7 , etc), la atmósfera escapa mucho más lentamente (de 100 a 1000 veces más lentamente). Por lo tanto , los tiempos de escape son:

Cerca de 100 millones de años, si la relación es de 5.

Menos de 1 millón de años, si la relación es 4.

Menos de 10 mil años, si la relación es de 3.

Más de 10 millones de años, si la proporción es de 6 .

Más de 1000 mil millones años , si la relación es de 7.

Con una relación de 16 a 20 , como sucede con el nitrógeno y el oxígeno en la tierra , el tiempo de escape es prácticamente infinito (como era de esperar , ya que lo estamos respirando , después de 4,5 millones de años de historia de la Tierra) .

Escape Jeans

En otras palabras, la Tierra puede contener nitrógeno ya sea molecular o atómico y oxígeno, pero pierde lentamente helio, y más rápidamente pierde hidrógeno, de manera que durante largos períodos de tiempo, todo el hidrógeno y el helio en la atmósfera deberían filtrarse lentamente al espacio.

A continuación, calcularemos la fracción de moléculas de hidrógeno a nivel del mar y a temperatura ambiente (300 K) con suficiente velocidad para escapar del campo gravitatorio terrestre.

La velocidad de escape es la velocidad inicial que debe tener una partícula con masa ubicada en un campo gravitatorio en un punto r que le permita llegar a $r \rightarrow \infty$ con una velocidad residual igual a cero $v_f = 0$, en este punto, la energía final es igual a cero. De acuerdo con la ley de conservación de la energía

$$\frac{mv_e^2}{2} - \frac{GMm}{r} = 0$$

Donde $G = 6,67428 \pm 0,00067 \times 10^{-11} \text{ Nm}^2 \text{ kg}^{-2}$ es la constante de gravitación universal, $M = 5,9742 \times 10^{24} \text{ kg}$ es la masa de la tierra y m es la masa de una molécula de hidrógeno. Por lo tanto podemos despejar

$$v_e = \sqrt{\frac{2GM}{r}}$$

A nivel del mar $r = R_e = 6371 \text{ km}$, obtenemos

$$v_e = \sqrt{\frac{2GM}{r}} = \sqrt{\frac{2GM}{R_e^2} R_e} = \sqrt{2gR_e} \cong 11000 \text{ m/seg}$$

Donde $g = 9,81 \text{ m/seg}^{-2}$

La densidad de probabilidad de velocidades para un gas ideal monoatómico es

$$d\omega(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right]$$

La fracción de moléculas que tienen una velocidad igual o mayor que la velocidad de escape es

$$f = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi \int_{v_e}^{\infty} v^2 dv \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right]$$

Finalmente

$$f \cong 1,5 \times 10^{-20}$$

Como puede verse, una fracción muy pequeña de moléculas tiene la suficiente velocidad como para escapar del campo gravitatorio de la Tierra.

Bibliografía:

D.C. Catling and K.J. Zahnle. The Planetary Air Leak. Scientific American. May 2009.

Problema 4.6

Generalice los resultados para una mezcla de gases ideales formada por N_1 y N_2 partículas de diferentes gases. En particular muestre que,

$$Z = \frac{z^{N_1} z^{N_2}}{N_1! N_2!}$$

$$E = \frac{3}{2} (N_1 + N_2) kT$$

$$S = N_1 k \ln \left(\frac{V e^{5/2}}{\Lambda_1^3 N_1} \right) + N_2 k \ln \left(\frac{V e^{5/2}}{\Lambda_2^3 N_2} \right)$$

Con $\Lambda_1 = \Lambda_2 = (h^2 / 2\pi m k_B T)^{1/2}$

Problema 4.7

Considere un gas donde las interacciones entre moléculas es importante, la función partición puede escribirse genéricamente como

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta H} dp_1 \dots dp_N dr_1 \dots dr_N$$

Con

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^N (p_{xn}^2 + p_{yn}^2 + p_{zn}^2) + U(x_1, y_1, \dots, z_N)$$

donde $U(x)$, representa el potencial de interacción .

La función partición puede expresarse como

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3N/2} Z_N$$

Con $Z = \int \dots \int e^{-U_N / kT} dr_1 dr_2 \dots dr_N$

Si la interacción entre moléculas es despreciable muestre que se recupera la función partición de un gas ideal.

Muestre que los primeros términos de la función Z_N , pueden escribirse de la forma

$$V^N \left(1 + \frac{a_1}{V} + \frac{a_2}{V^2} + \dots + \frac{a_N}{V^N} \right)$$

y utilice la expresión

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N}$$

para obtener la expansión del virial.

El demonio de

Maxwell



La segunda ley de la termodinámica afirma que en un sistema aislado la entropía nunca decrece.

El demonio de Maxwell (1867) logra violar esta ley actuando directamente sobre los grados de libertad microscópicos del sistema, veamos como funciona.

El físico James Maxwell propuso en su *Teoría del calor*, que una criatura suficientemente pequeña que pudiera ver y manejar moléculas individuales, se hallaría exenta del cumplimiento de la segunda ley de la termodinámica. Sería capaz de crear y mantener diferencias de temperatura en un sistema sin realizar trabajo.

«...Si concebimos un ser cuyas facultades estén tan desarrolladas que pueda seguir la trayectoria de todas las moléculas, esta criatura, con unos atributos que no saldrían de nuestro dominio finito, sería capaz de hacer lo que actualmente nos es imposible realizar a nosotros mismos. Se ha visto que las moléculas encerradas en un recipiente lleno de aire a temperatura uniforme, se mueven con velocidades que no son uniformes en absoluto... Supongamos ahora que se divide el recipiente en dos mitades, A y B, mediante una pared en la que se haya abierto un pequeño orificio, y que este ser, que puede ver las moléculas una a una, abre y cierra el agujero de tal manera que no deje pasar de A a B, más que a las más rápidas y de B a A, a las más lentas. Procediendo de este modo, sin consumir trabajo, eleva la temperatura de B y baja la de A, en contradicción con la segunda ley de la termodinámica».

Este «ser» no tardó en convertirse en el demonio de Maxwell, dado que sus actividades alteraban el orden natural de las cosas.

El más importante de tales efectos era la abolición de la necesidad de fuentes de energía como el petróleo, el uranio o la luz solar.

El demonio posibilitaría que una máquina de vapor funcionase continuamente sin combustible, por ejemplo, manteniendo la caldera eternamente caliente y el condensador eternamente frío.

No sería sino hasta 1929 cuando Leo Szilard propuso una solución a la paradoja. Argumentó en su artículo publicado bajo el título de *Disminución de la entropía de un sistema termodinámico por intervención de seres inteligentes*, que cada vez que la puertilla se abre, el demonio acumula información. Y esa información lleva entropía, la cual compensa exactamente el descenso de la entropía del gas.

La solución final al problema se logró en 1982, gracias a los trabajos realizados en termodinámica del proceso de datos realizados por Rolf Landauer, investigador de IBM.

Landauer identificó operaciones que eran termodinámicamente irreversibles, o lógicamente irreversible según la terminología utilizada por él.

Durante años, toda consideración sobre el demonio de Maxwell nunca dejó de ser pura especulación. Sin embargo en la actualidad se ha desarrollado la primera realización física del experimento imaginario. Gracias a ello se han logrado enfriar átomos a una temperatura de hasta 15 millonésimas de kelvin.

Bibliografía:

Irreversibility and heat generation in the computing process. R. Landauer IBM Journal of Research and Development, 5-183. 1961.

Science and information theory. L. Brillouin. Academic Press 1962.

The Thermodynamics of computation-A review. C. H. Bennett. International Journal of theoretical physics, 21-905. 1982.

One-photon atomic cooling with an optical Maxwell demon valve. A. Ruschhaupt, J.G. Muga y M.G. Raizen. Journal of physics B. 39-3833. 2006.

Demonios, motores y la segunda ley. C. H. Bennett. Investigación y Ciencia 136. 1988.

Demonios, entropía y la búsqueda del cero absoluto. M. G. Raizen. Investigación y Ciencia 416. 2011

Maxwell's Refrigerator: An Exactly Solvable Model. Dibyendu Mandal, H. T. Quan, and Christopher Jarzynski. Phys. Rev. Lett. 111- 030602. 2013.

Experimental demonstration of information-to-energy conversion and validation of the generalized Jarzynski equality. Shoichi Toyabe, Takahiro Sagawa, Masahito Ueda, Eiro Muneyuki & Masaki Sano. Nature Physics 6-988 2010.

Velvet Goldmine - The Ballad of Maxwell Demon, buscar en YouTube.

Problema 4.8

Considere un gas ideal formado por N partículas contenidas en un recipiente esférico de radio R . Una fuerza actúa directamente sobre las moléculas y es directamente proporcional a la distancia al centro de la esfera $V(r) = \alpha r$ con $\alpha > 0$. Calcule la presión del gas y la densidad de partículas sobre la pared del recipiente.

Problema 4.9

Sobre un gas ideal de N partículas diatómicas con momento dipolar \hat{d} , el cual se encuentra en equilibrio termodinámico a una temperatura T , actúa un campo eléctrico constante en la dirección z . El hamiltoniano de un dipolo simple es

$$H = \frac{1}{2I} p_\theta^2 + \frac{1}{2I \sin^2(\theta)} p_\phi^2 - \hat{d}E \cos(\theta)$$

con I el momento de inercia.

Muestre que la función partición es

$$Z(T, E) = \frac{2I \sinh(\beta \hat{d}E)}{\hbar^2 \beta^2 \hat{d}E}$$

Calcule la polarización $P = \frac{N}{V} \langle \hat{d} \cos(\theta) \rangle$

Finalmente en el límite de campo débil $\beta \hat{d}E \rightarrow 0$, calcule la constante dieléctrica definida como

$$\varepsilon E = \varepsilon_0 E + P$$

Problema 4.10

Se tiene un gas de N partículas ultrarelativistas, con $N \gg 1$. La energía total es

$$H = c \sum_{i=1}^N p_i$$

con p_i el momento de cada partícula $p_i = |\vec{p}_i|$. Calcule la energía, la entropía y el calor específico de este gas.

¿Distinguibles

o indistinguibles?

N!

«It was a famous paradox pointed out for the first time by W. Gibbs, that the same increase of entropy must not be taken into account, when the two molecules are of the same gas, although (according to naive gas-theoretical views) diffusion takes place then too, but unnoticeably to us, because all the particles are alike.. The modern view [of quantum mechanics] solves this paradox by declaring that in the second case there is no real diffusion, because exchange between like particles is not a real event, if it were, we should have to take account of it statistically. It has always been believed that Gibb's paradox embodied profound thought. That it was intimately linked up with something important and entirely new [as quantum mechanic] could hardly be foreseen «.

Schrödinger 1946

En mecánica cuántica, las partículas son indistinguibles, por ello introducimos el principio de identidad de las partículas:

En un sistema de partículas idénticas, solo son posibles aquellos estados que no se alteran cuando se intercambian entre sí dos partículas idénticas. No importa qué partícula está en cada estado, sino cuántas están en cada estado.

Estudiando la función de onda de un sistema ante el intercambio de dos partículas vemos que sólo tenemos dos posibilidades:

Función de onda simétricas $\psi(\dots, \zeta_i, \zeta_j, \dots) = \psi(\dots, \zeta_j, \zeta_i, \dots)$. Describe partículas con spin entero y se llaman **bosones**.

Función de onda antisimétricas $\psi(\dots, \zeta_i, \zeta_j, \dots) = -\psi(\dots, \zeta_j, \zeta_i, \dots)$. Describe partículas con spin semientero y se llaman **fermiones**.

De acuerdo con el **principio de exclusión de Pauli**: en un sistema de fermiones no pueden existir dos o más partículas en el mismo estado cuántico.

La indistinguibilidad es una característica puramente cuántica, consecuencia del principio de incertidumbre. A diferencia de las partículas clásicas, las partículas cuánticas no tienen una trayectoria definida, cuando dos partículas idénticas entran en interacción, por ejemplo una colisión, no podemos seguirlas ni distinguirlas. La dualidad onda-partícula da una interpretación intuitiva de esta propiedad: si las dos partículas están tan alejadas que sus ondas asociadas no se solapan, podemos considerarlas como entes separados. Cuando entran en interacción, las ondas interfieren y se superponen, por lo que puede decirse con certeza donde está una partícula y donde está la otra. Al terminar la interacción podemos hablar de nuevo de dos partículas, pero ya no sabemos cual es cual.

La necesidad de definir una función extensiva de la entropía, para una mezcla de gases ideales, llevó a Gibbs a introducir una corrección en la entropía del gas deducida de manera clásica. Sin saberlo la corrección $N!$ introducida, representa la indistinguibilidad de las partículas del gas, una consecuencia del origen cuántico de las mismas.

En junio de 1924, Albert Einstein, recibió en su casa de Berlin, una carta fechada el 4 del mismo mes, y escrita por un joven hindú llamado Satyendra Nath Bose. En ella rogaba a Einstein que consideraba que un artículo adjunto obra del propio Bose, merecía publicarse en la revista alemana *Zeitschrift für Physik*, y en cuyo caso de ser así, que dispusiera la forma de traducirlo del inglés al alemán, labor para la cual Bose no se sentía capacitado.

El artículo que el mismo Einstein tradujo y envió a la revista, representaba una nueva derivación de la ley de Planck de la distribución espectral de la radiación de cuerpo negro. El artículo apareció con una nota final escrita por el propio Einstein en la que se podía leer: «la derivación de Bose de la ley de Planck me parece un importante paso hacia adelante. El método empleado proporciona también la teoría cuántica del gas ideal, como mostraré en otro lugar.»

En un artículo escrito ese mismo año, Einstein generalizó la estadística de Bose al caso de un gas de partículas materiales, en lugar de fotones, derivando de ello las leyes del gas cuántico.

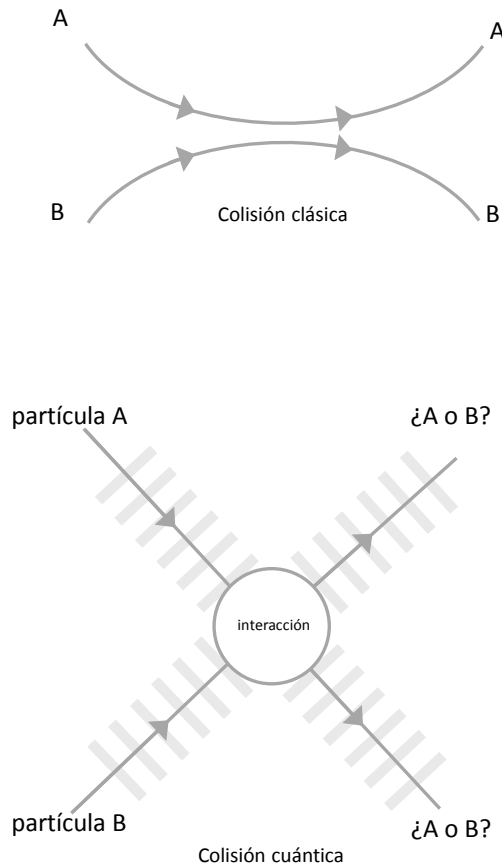
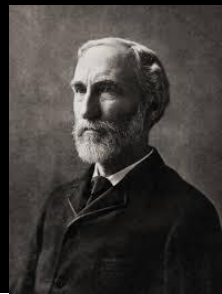


Figura: Diferencia en la interacción de partículas clásica y cuánticas. Tras la colisión, cuántica, quedan dos partículas, pero no podemos decir cuál es cuál, ejemplificando el concepto de indistinguibilidad

Piense como Gibbs



Josiah Willard Gibbs (1839-1903), fue quizás el primer gran físico teórico estadounidense. Muchos de los conceptos que estudiamos en esta materia, como ser la energía libre, los potenciales químicos y lo más importante, la idea de ensambles fueron desarrollados por Gibbs. Incluso el nombre de mecánica estadística fue inventado por él. Gibbs ofreció la primera representación moderna de la mecánica estadística en un tratado publicado poco antes de su muerte. El libro *Elementary Principles of statistical mechanics* se publicó en 1902, muy pocos lo entendieron. Lord Rayleigh escribió a Gibbs sugiriéndole que el libro era «demasiado condensado y demasiado difícil para la mayoría, yo podría decir que para todos los lectores». Gibbs no estaba de acuerdo. Él le contestó diciendo que el libro era demasiado largo. No parece haber muchas historias emocionantes sobre Gibbs. Él era un estudiante en Yale. Hizo un postdoc en Yale. Se convirtió en profesor en la Universidad de Yale. Al parecer, rara vez salía de New Haven. Extrañamente, no recibió un salario durante los primeros diez años de su cátedra. Sólo cuando recibió una oferta de John Hopkins de \$ 3000 dólares al año la universidad de Yale hizo una contraoferta de \$ 2000 dólares y Gibbs se quedó.

Consideremos las siguientes expresiones de la función partición para un gas clásico:

$$Z_I(N, V, T) = Z(1, V, T)^N = \frac{V^N}{\lambda^{3N}}$$
$$Z_{II}(N, V, T) = \frac{Z(1, V, T)^N}{N!} = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}}$$

con λ la longitud de onda térmica de Broglie.

Si utilizamos las expresiones anteriores para calcular la energía o la presión del gas vemos que ambas arrojan el mismo resultado. Entonces ¿cual de las expresiones es la correcta?, observe que el factor $N!$, obedece al hecho de que las partículas son distinguibles.

No sucede lo mismo con la entropía:

$$S = \frac{\partial}{\partial T} (k_B T \log[Z])$$

Obtenemos:

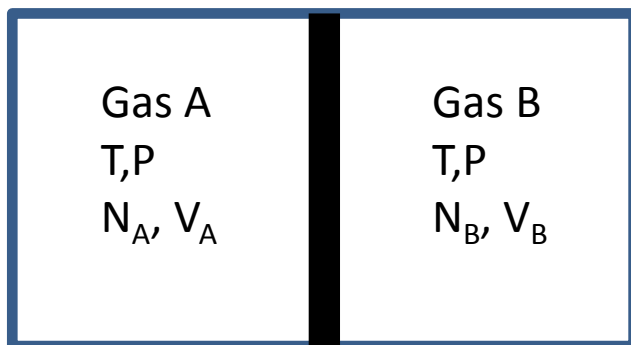
$$S_I = k_B N (\log[VT^{3/2}] + cte)$$

$$S_{II} = k_B N (\log \left[\frac{VT^{3/2}}{N} \right] + cte)$$

Donde se ha utilizado la aproximación de Stirling's $\log(N!) \approx N \log(N) - N$.

La primer ecuación representa a S_I como una magnitud intensiva, mientras que la segunda expresión S_{II} representa a la entropía, y de manera correcta, como una magnitud extensiva, dado que N es extensiva y V/N es intensiva.

Apliquemos los resultados anteriores para obtener la entropía de mezcla de dos gases A y B, confinados en un recipiente con igual volumen e igual temperatura, separados por una pared divisoria, como lo muestra la siguiente gráfica:



Antes de remover la pared divisoria, el sistema tiene un valor de entropía, de acuerdo con la expresión S_I .

$$S_{I-totsl} = S_{IA}(T, V_A, N_A) + S_{IB}(T, V_B, N_B)$$

Y después de remover la pared divisoria tenemos

$$S_{I-totsl} = S_{IA}(T, V_A + V_B, N_A) + S_{IB}(T, V_B + V_A, N_B)$$

Finalmente

$$\Delta S_I = 2k_B N \log[2]$$

que representa de manera correcta la entropía de mezcla del sistema.

Apliquemos la misma fórmula a un sistema con el mismo gas en ambos lados, por lo que el sistema antes y después de retirar la división no cambia y por lo tanto deberíamos obtener $\Delta S = 0$, sin embargo obtenemos $\Delta S_I = 2k_B N \log[2]$. Este resultado se conoce como la paradoja de Gibbs, no ocurre lo mismo cuando se aplica la expresión S_{II} , en este caso, para el problema con el mismo gas en ambos recipientes obtenemos:

Antes de eliminar la separación

$$S_{II} = k_B N \left(2 \log \left[\frac{VT^{\frac{3}{2}}}{N} \right] + cte \right)$$

Después

$$S_{II} = k_B N \left(2 \log \left[\frac{2VT^{\frac{3}{2}}}{2N} \right] + cte \right)$$

Por lo tanto

$$\Delta S_{II} = 0$$