

Paradoja de Gibbs

9 de septiembre de 2026

Enunciado del problema

Se tienen dos gases ideales diferentes en un recipiente aislado a la misma P y T pero separados por una pared diatérmica. Inicialmente el sistema está en equilibrio termodinámico. En un instante dado se quita la pared. Calcule la variación total de entropía como función n_1 y n_2 , los números de moles de cada uno de los gases. ¿Es éste proceso reversible? ¿Qué sucedería si en realidad se tratara del mismo gas a ambos lados del tabique?

Consideraciones iniciales

Antes de sacar la barrera tenemos equilibrio termodinámico para ambos gases ideales a presión P y temperatura T , por lo que

$$PV_1 = n_1RT, \quad PV_2 = n_2RT. \quad (1)$$

Sumando ambas ecuaciones y dividiendo por cada una de ellas, vemos que esto garantiza que las densidades y los volúmenes están relacionadas de la siguiente manera:

$$\frac{V_1 + V_2}{V_1} = \frac{n_1 + n_2}{n_1}, \quad \frac{V_1 + V_2}{V_2} = \frac{n_1 + n_2}{n_2}. \quad (2)$$

Ahora bien, como son gases ideales lo más práctico es usar la fórmula que teníamos para la correspondiente variación de la entropía,

$$\Delta S = nc_v \log \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \log \left(\frac{V_f}{V_i} \right). \quad (3)$$

Usando que la temperatura se mantiene constante en una expansión libre de un gas ideal obtenemos

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \log \log \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + n_2 R \log \log \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \\ &= n_1 R \log \left(\frac{n_1 + n_2}{n_1} \right) + n_2 R \log \left(\frac{n_1 + n_2}{n_2} \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Dado que $n_1 + n_2 > n_1$ y $n_1 + n_2 > n_2$, concluimos que $\Delta S > 0$, lo esperable para un proceso reversible.

Sin embargo, el problema plantea la siguiente duda: tiene sentido el resultado para el caso en el que tenemos el mismo gas a ambos lados de la separación? Esperamos que la entropía aumente o que se mantenga igual?

Extensividad de la entropía

La fórmula más sencilla que podemos imaginar que sea consistente con la diferencia de entropía (a T constante) dada por (3) viene dada por

$$S(n, V) = nR \log \left(\frac{V}{V_{\text{ref}}} \right) + s_0, \quad (5)$$

para alguna constante $s_0 = S(n, V_{\text{ref}})$. Sin embargo, no es difícil convencerse que esto no cumple la hipótesis de extensividad! En otras palabras, para $\lambda > 0$ y con esta definición obtenemos

$$S(\lambda n, \lambda V) = \lambda n R \log \left(\frac{\lambda V}{V_{\text{ref}}} \right) + s_0 \neq \lambda S(n, V). \quad (6)$$

Esto se puede resolver notando que en la Eq. (3) hemos pensado hasta ahora que n permanecía constante, por lo que no podemos distinguir tan fácil cómo varía S cuando V permanece constante pero n no. Proponemos entonces una fórmula más general:

$$S(n, V) = nR \log \left(\frac{V}{V_{\text{ref}}} \right) + s_0(n). \quad (7)$$

Imponiendo $S(\lambda n, \lambda V) = \lambda S(n, V)$ encontramos entonces que necesariamente

$$s_0(n) = \lambda^{-1} s_0(\lambda n) + nR \log \lambda. \quad (8)$$

Esto tiene que valer para cualquier constante multiplicativa, por lo que puede resolverse eligiendo por ejemplo $\lambda = 1/n$. Esto nos dice que

$$s_0(n) = n s_0(1) - nR \log n. \quad (9)$$

Ahora sí, $s_0(1)$ es realmente una constante. Concluimos que para un gas ideal y a temperatura constante,

$$S(n, V) = nR \log \left(\frac{V}{n V_{\text{ref}}} \right) + n s_0(1). \quad (10)$$

Propuesta: repitan esta cuenta para el caso en el que T no es constante. Esto lleva a la denominada fórmula de Sackur-Tetrode.

La diferencia entre gases iguales y gases distintos

Usando el resultado anterior, la entropía inicial es simplemente la suma de las de los dos gases. Sean estos iguales o no, obtenemos

$$S_i = n_1 R \log \left(\frac{V_1}{n_1 V_{\text{ref}}} \right) + n_2 R \log \left(\frac{V_2}{n_2 V_{\text{ref}}} \right) + (n_1 + n_2) s_0(1). \quad (11)$$

La entropía final, en cambio, sí depende de si los gases son distintos o no. En el primer caso, tenemos

$$S_f^{\text{distintos}} = n_1 R \log \left(\frac{V_1 + V_2}{n_1 V_{\text{ref}}} \right) + n_2 R \log \left(\frac{V_1 + V_2}{n_2 V_{\text{ref}}} \right) + (n_1 + n_2) s_0(1). \quad (12)$$

La variación de la entropía da entonces

$$\begin{aligned} \Delta S^{\text{distintos}} &= S_f^{\text{distintos}} - S_i = n_1 R \log \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + n_2 R \log \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \\ &= n_1 R \log \left(\frac{n_1 + n_2}{n_1} \right) + n_2 R \log \left(\frac{n_1 + n_2}{n_2} \right) > 0. \end{aligned} \quad (13)$$

El hecho de que la variación sea positiva es consistente con el hecho de que cada gas realiza, por separado, una expansión libre.

En cambio, si se trata del mismo gas, en el estado final debemos pensar que tiene $n_1 + n_2$ moles de partículas, lo que lleva a

$$S_f^{\text{iguales}} = (n_1 + n_2)R \log \left[\frac{V_1 + V_2}{(n_1 + n_2)V_{\text{ref}}} \right] + (n_1 + n_2)s_0(1), \quad (14)$$

lo que lleva a

$$\begin{aligned} \Delta S^{\text{iguales}} &= S_f^{\text{iguales}} - S_i = n_1 R \log \left(\frac{V_1 + V_2}{n_1 + n_2} \frac{n_1}{V_1} \right) + n_2 R \log \left(\frac{V_1 + V_2}{n_1 + n_2} \frac{n_2}{V_2} \right) \\ &= n_1 R \log(1) + n_2 R \log(1) = 0, \end{aligned} \quad (15)$$

donde hemos usado que las relaciones de la Eq. (2). Pero entonces, cuándo uno tiene en cuenta correctamente la extensividad de la entropía y el gas es el mismo, la entropía no cambia!

La entropía como variable termodinámica

En algún lado se rompe la intuición que mencionamos en clase: que, incluso cuando el gas es el mismo, la entropía debería aumentar porque hay más *microestados* posibles sin la separación. El ejemplo que charlamos fue que está la posibilidad de que en lo que era el volumen V_1 haya más partículas que las que había originalmente, o sea, más que n_1 moles, y que por lo tanto del lado de V_2 haya menos que n_2 moles.

El problema es que lo que estamos pensando puede suceder, obviamente, pero no corresponde a un estado de equilibrio termodinámico. Una manera de pensar esto es la siguiente. El equilibrio termodinámico se define en términos de variables como la cantidad total de partículas o su densidad, la temperatura, la presión y el volumen. Como la entropía es una variable de estado, dos estados termodinámicos en los que todas estas variables termodinámicas coincidan tendrán la misma entropía. Ahora bien, consideremos el caso de los dos gases iguales. En el estado inicial, tenemos temperatura T , presión P , cantidad total de partículas $n_1 + n_2$, y el volumen total es $V_1 + V_2$. Las densidades a ambos lados de la separación n_1/V_1 y n_2/V_2 , que en realidad son la misma gracias a las condiciones de equilibrio de la Eq. (1). En el estado final, la temperatura y la presión no cambiaron. El volumen total $V_1 + V_2$ y la cantidad total de moles de partículas $n_1 + n_2$ tampoco. Lo único que podría cambiar es la densidad, pero, usando nuevamente (1) tenemos

$$\frac{n_1 + n_2}{V_1 + V_2} = \frac{n_1}{V_1} = \frac{n_2}{V_2}. \quad (16)$$

Entonces, nada cambia! A nivel termodinámico, asumiendo el equilibrio, estamos promediando en el tiempo, y esto nos permite ignorar las fluctuaciones que mencionábamos antes. Esto explica por qué es razonable que no cambie la entropía del sistema.

En algún lado se rompe la intuición que mencionamos en clase: que, incluso cuando el gas es el mismo, la entropía debería aumentar porque hay más *microestados* posibles sin la separación. El ejemplo que charlamos fue que está la posibilidad de que en lo que era el volumen V_1 haya más partículas que las que había originalmente, o sea, más que n_1 moles, y que por lo tanto del lado de V_2 haya menos que n_2 moles.

El problema es que lo que estamos pensando puede suceder, obviamente, pero no corresponde a un cambio de estado termodinámico macroscópicamente distinguible. Una manera de pensar esto es la siguiente. El equilibrio termodinámico se define en términos de variables como la cantidad total de partículas o su densidad, la temperatura, la presión y el volumen. Como la entropía es una variable de estado, dos estados en los que todas estas variables coincidan serán termodinámicamente indistinguibles, por lo que deberán tener la misma entropía.

Ahora bien, consideremos el caso de los dos gases iguales. En el estado inicial, tenemos temperatura T , presión P , cantidad total de partículas $n_1 + n_2$, y el volumen total es $V_1 + V_2$. Las densidades a ambos lados de la separación, n_1/V_1 y n_2/V_2 , son en realidad la misma gracias a las condiciones de equilibrio de la Eq. (1). En el estado final, la temperatura y la presión no cambiaron. El volumen total $V_1 + V_2$ y la cantidad total de moles de partículas $n_1 + n_2$ tampoco. Lo único que podría cambiar es la densidad, pero, usando nuevamente (1), tenemos

$$\frac{n_1 + n_2}{V_1 + V_2} = \frac{n_1}{V_1} = \frac{n_2}{V_2}. \quad (17)$$

Entonces, nada cambia.

A nivel termodinámico, las posibles fluctuaciones en el número de partículas de cada región no representan nuevos estados macroscópicos: la descripción termodinámica no distingue distintas distribuciones microscópica de las partículas dentro del sistema. Por lo tanto, y para dos porciones del mismo gas que inicialmente se encuentran en equilibrio, resulta razonable identificar el estado antes y después de retirar la separación como el mismo estado termodinámico. Esto explica por qué es razonable que la entropía no cambie.