

# Όμοια σωματίδια σε ένα σύστημα

Εντοπισμένα → Διακρίσιμα

$$Z_N = (Z_1)^N \quad \text{και} \quad F = -Nk_B T \ln(Z_1)$$

Μονοατομικό αέριο

$$S^{\text{ΔΙΑΚ}} = Nk \left\{ \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right\}$$

Μη εντοπισμένα → Μη διακρίσιμα

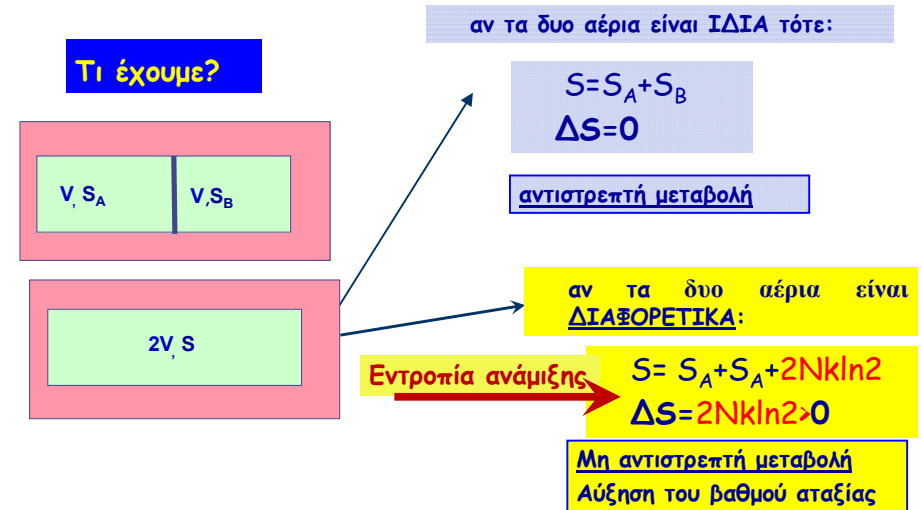
$$Z_N = \frac{(Z_1)^N}{N!} \quad \text{και} \quad F = -Nk_B T \{ \ln(Z_1) - \ln(N) + 1 \}$$

$$S^{\text{MH\_ΔΙΑΚ}} = Nk \left\{ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right\}$$

σφάνεια 1

## 5.4. Παράδοξο Gibbs-Εντροπία ανάμιξης

Ανάμιξη δυο αερίων με την ίδια θερμοκρασία και πυκνότητα



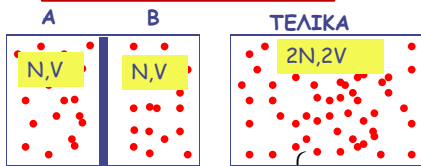
Βίγκα Ελένη (<http://users.auth.gr/vinga>)

Στατιστική Φυσική

Διαφάνεια 2

### i. Θεωρώ ότι τα μόρια είναι Διακρίσιμα

#### i. ΙΔΙΟ ΑΕΡΙΟ



Η ΟΛΙΚΗ εντροπία αρχικά

$$S_{\text{αρχ}} = S_A(N, V) + S_B(N, V) = 2S_A = 2S_B$$

$$S_{\text{αρχικά}}^{\text{ΔΙΑΚ}} = 2Nk \left\{ \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right\}$$

Η εντροπία τελικά (μετά)

$$S_{\text{τελ}} = S_A(2N, 2V)$$

$$S_{\text{μετά}}^{\text{ΔΙΑΚ}} = 2Nk \left\{ \ln 2V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right\}$$

Η μεταβολή της εντροπίας λόγω της ανάμιξης των αερίων είναι:

$$\Delta S^{\text{ΔΙΑΚ}} = S_{\text{τελ}}^{\text{ΔΙΑΚ}} - S_{\text{αρχ}}^{\text{ΔΙΑΚ}} = 2Nk \ln 2 > 0$$

**ΛΑΘΟΣ**

καθώς η διαδικασία αυτή είναι **αντιστρεπτή**

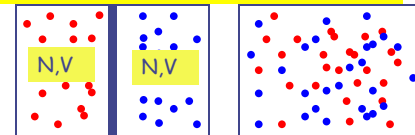
3

### i. Διακρίσιμα μόρια

Η ΟΛΙΚΗ εντροπία αρχικά

$$S_{\text{αρχ}} = S_A(N, V) + S_B(N, V)$$

#### ii. ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ



$$S_{\text{αρχικά}}^{\text{ΔΙΑΚ}} = 2Nk \left\{ \ln V + \frac{3}{2} \ln T + C + \frac{3}{2} \right\}$$

Η εντροπία τελικά (μετα την αφαίρεση του χωρίσματος)

$$S_{\text{τελ}} = S_A(N, 2V) + S_B(N, 2V)$$

$$S_{\text{μετά}}^{\text{ΔΙΑΚ}} = 2Nk \left\{ \ln 2V + \frac{3}{2} \ln T + C + \frac{3}{2} \right\}$$

Η μεταβολή της εντροπίας λόγω της ανάμιξης των αερίων είναι:

$$\Delta S^{\text{ΔΙΑΚ}} = S_{\text{τελ}}^{\text{ΔΙΑΚ}} - S_{\text{αρχ}}^{\text{ΔΙΑΚ}} = 2Nk \ln 2 > 0$$

διαδικασία μη αντιστρεπτή

$\Delta S > 0$



Βίγκα Ελένη (<http://users.auth.gr/vinga>)

Στατιστική Φυσική

Διαφάνεια 4

## Θεωρώ ότι τα μόρια είναι μη- διακρίσιμα

### i. ΙΔΙΟ ΑΕΡΙΟ

πριν την ανάμιξη

$$S^{\text{MH-ΔΙΑΚ}} = Nk \left\{ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right\}$$

$$S_{\text{αρχικά}}^{\text{MH-ΔΙΑΚ}} = 2S_A = 2S_B = 2 * Nk \left\{ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + c \right\}$$

μετά την ανάμιξη

$$S_{\text{τελικά}}^{\text{MH-ΔΙΑΚ}} = (2N)k \left\{ \ln \frac{2V}{2N} + \frac{3}{2} \ln T + c \right\} = 2Nk \left\{ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + c \right\}$$

$$\Delta S = S_{\text{τελική}}^{\text{MH-ΔΙΑΚ}} - S_{\text{αρχικά}}^{\text{MH-ΔΙΑΚ}}$$

$$\Delta S = 0 \quad \checkmark$$

Για δυο παρόμοια αέρια η μεταβολή της εντροπίας ανάμιξης είναι μηδέν

### ii. ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ

$$\Delta S = 2Nk \ln 2 > 0 \quad \checkmark$$

Εντροπία ανάμιξης δυο διαφορετικών αερίων

## Παράδοξο Gibbs

ΠΟΥ ΜΑΣ ΟΔΗΓΟΥΝ ΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ?

Αν θεωρήσω τα σωματίδια ΔΙΑΚΡΙΣΙΜΑ,

Τότε υπολογίζω αύξηση της εντροπίας κατά την ανάμιξη, ανεξάρτητα αν έχω ανάμιξη διαφορετικών ή ιδίων αερίων



$$\Delta S = Nk \ln 2 \neq 0$$

Το παράδοξο του Gibbs

και οι θερμοδυναμικές του συνέπειες ήταν το βασικό πρόβλημα της κλασσικής στατιστικής φυσικής στις αρχές του αιώνα.

ΠΟΥ ΟΦΕΙΛΕΤΑΙ?????

Στο ότι στην κλασσική στατιστική τα σωματίδια θεωρούνται διακρίσιμα. Επιλύθηκε αργότερα με την ανακάλυψη της κβαντομηχανικής (όπου τα σωματίδια είναι πλήρως μη-διακρίσιμα)