Entropia Gibbsa

Wiemy już, że w przypadku układu składającego się z N cząstek i k komórek (pudełek lub poziomów energetycznych) liczba mikrostanów Ω realizujących makrostan Γ wynosi

$$\boxed{\Omega = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot \ \ldots \ \cdot N_k!}}$$

N - całkowita liczba cząstek w układzie ($N = \text{constans}$)

N_i - liczba cząstek w i-tej komórce ($N_i \leq N$)

k - liczba komórek

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot \ \dots \cdot N_k!}$$

$$ln\Omega = ln\left(\frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot \ \dots \cdot N_k!}\right)$$

$$ln\Omega = lnN! - \ln(N_1! \cdot N_2! \cdot \ \dots \cdot N_k!)$$

$$ln\Omega = lnN! - [lnN_1! + lnN_2! + \ \dots + lnN_k!]$$

Stosujemy **przybliżenie Stirlinga** dla każdego elementu powyższej sumy

$$\boxed{lnx! = xlnx - x}$$

$$ln\Omega = NlnN - N - [N_1 lnN_1 - N_1 + N_2 lnN_2 - N_2 + \ \dots + N_k\, lnN_k - N_k]$$

$$ln\Omega = NlnN - N - [N_1 lnN_1 + N_2 lnN_2 + \ldots + N_k\, lnN_k - N_1 - N_2 - \ldots - N_k]$$

$$ln\Omega = NlnN - N - [N_1 lnN_1 + N_2 lnN_2 + \ldots + N_k\, lnN_k - (N_1 + N_2 + \ldots + N_k)]$$

$$ln\Omega = NlnN - N - [N_1 lnN_1 + N_2 lnN_2 + \ldots + N_k\, lnN_k - N]$$

$$ln\Omega = NlnN - [N_1 lnN_1 + N_2 lnN_2 + \ldots + N_k\, lnN_k]$$

$$ln\Omega = NlnN - \sum_{i=1}^{k} N_i lnN_i$$

- Prawdopodobieństwo p_i znalezienia cząstki w i-tej komórce stanowi iloraz liczby cząstek N_i znajdujących się w tej komórce do całkowitej liczby cząstek N w układzie:

$$\boxed{p_i = \frac{N_i}{N}}$$

$$\boxed{p_i = \frac{N_i}{N}}$$

$$\downarrow$$

$$N_i = p_i N$$

$$ln\Omega = NlnN - \sum_{i=1}^{k} N_i lnN_i$$

$$ln\Omega = NlnN - \sum_{i=1}^{k} p_i N ln(p_i N)$$

$$ln\Omega = NlnN - \sum_{i=1}^{k} N p_i (lnp_i + lnN)$$

$$ln\Omega = NlnN - \sum_{i=1}^{k} (N p_i lnp_i + N p_i lnN)$$

$$ln\Omega = NlnN - \sum_{i=1}^{k} N p_i lnp_i - \sum_{i=1}^{k} N p_i lnN$$

$$ln\Omega = NlnN - N\sum_{i=1}^{k} p_i lnp_i - NlnN \sum_{i=1}^{k} p_i$$

- Suma prawdopodobieństw p_i $(i = 1,2,3,\ldots,k)$ jest zawsze unormowana do jedności

$$\sum_{i=1}^{k} p_i = 1$$

$$ln\Omega = NlnN - N\sum_{i=1}^{k} p_i lnp_i - NlnN$$

$$ln\Omega = -N\sum_{i=1}^{k} p_i lnp_i$$

Entropia wg **Boltzmanna**

$$\boxed{S = k_{\mathrm{B}} ln\Omega}$$

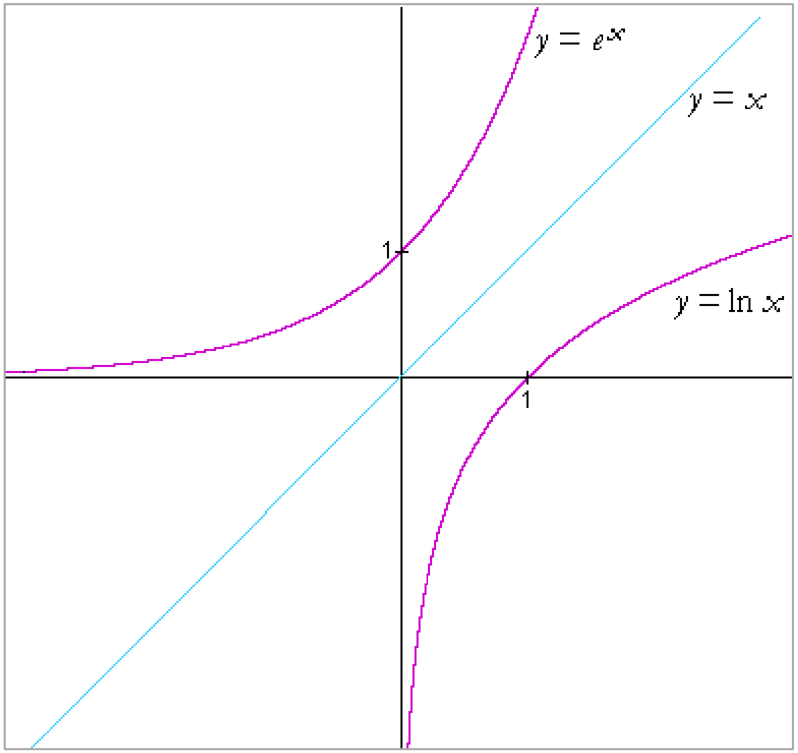
Entropia wg **Gibbsa**

$$\boxed{S = -k_B N\sum_{i=1}^{k} p_i lnp_i}$$

Entropia wg **Gibbsa**

$$S = -k_B N \sum_{i=1}^{k} p_i ln p_i$$

Wiemy, że $S \geq 0$, a więc dlaczego w powyższym równaniu pojawia się znak minus?



$0 \leq p_i \leq 1$ więc $ln p_i \leq 0$

Rachunek różniczkowy

(funkcja jednej zmiennej)

- Proszę obliczyć pochodną względem argumentu x

$$\frac{d}{dx}6 \qquad \frac{d}{dx}x \qquad \frac{d}{dx}x^3 \qquad \frac{d}{dx}3x^3 \qquad \frac{d}{dx}\frac{1}{x^3} \qquad \frac{d}{dx}e^x \qquad \frac{d}{dx}lnx$$

$$\boxed{\frac{d}{dx}[f(x) \pm g(x)] = \frac{d}{dx}f(x) \pm \frac{d}{dx}g(x)}$$

$$\boxed{\frac{d}{dx}f(x) \cdot g(x) = \frac{d}{dx}f(x) \cdot g(x) + f(x) \cdot \frac{d}{dx}g(x)}$$

- Proszę obliczyć pochodną względem argumentu x

$$\frac{d}{dx}3x+2 \qquad \frac{d}{dx}2x^3-e^x \qquad \frac{d}{dx}\frac{1}{x}+2e^x$$

- Proszę obliczyć pochodną względem argumentu x

$$\frac{d}{dx}lnx^3 \qquad \frac{d}{dx}ln\frac{1}{x}$$

- Proszę obliczyć pochodną względem argumentu x

$$\frac{d}{dx}e^x \cdot lnx \qquad \frac{d}{dx}x \cdot lnx \qquad \frac{d}{dx}2x \cdot e^x$$

$$\boxed{\frac{d}{dx}\frac{f(x)}{g(x)} = \frac{\frac{d}{dx}f(x)\cdot g(x) - f(x)\frac{d}{dx}\cdot g(x)}{g(x)^2}}$$

- Proszę obliczyć pochodną względem argumentu x

$$\frac{d}{dx}\frac{lnx}{x} \qquad\qquad \frac{d}{dx}\frac{lnx}{e^x}$$

$$\boxed{\frac{d}{dx}f\big(g(x)\big) = \frac{d}{dx}g(x)\cdot\frac{d}{dx}f\big(g(x)\big)}$$

- Proszę obliczyć pochodną względem argumentu x

$$\frac{d}{dx}ln(2x+1) \qquad \frac{d}{dx}(3x-2)^2 \qquad \frac{d}{dx}e^{2x+100}$$

Rachunek różniczkowy

(funkcja wielu zmiennych)

- Proszę obliczyć pochodne cząstkowe

$$\frac{\partial}{\partial x}(6xy+3) \qquad \frac{\partial}{\partial y}(6xy+3) \qquad \frac{\partial}{\partial x}(x^3y+y^2e^x) \qquad \frac{\partial}{\partial y}(x^3y+y^2e^x)$$

- Proszę obliczyć pochodne cząstkowe

$$\frac{\partial}{\partial x}(3+e^x+ylny+xy) \qquad \frac{\partial}{\partial y}(3+e^x+ylny+xy)$$