

Белгілеулер және тұрақтылар

N — бөлшектер саны; ν — зат мөлшері;

$n = N/V$ — сандық концентрация;

p — қысым, ал фазалық есептердегі p — импульс;

$\beta = 1/(k_B T)$. C_V — бүкіл жүйенің,

$C_{V,m}$ — бір мольдің жылусыйымдылығы.

Барлық логарифмдер — натурал логарифмдер.

$k_B = 1.380649 \times 10^{-23}$ J/K;

$N_A = 6.02214076 \times 10^{23}$ mol⁻¹;

$R = N_A k_B = 8.314462618$ J/(mol K).

$h = 6.62607015 \times 10^{-34}$ J s;

$\hbar = h/(2\pi)$;

$c = 2.99792458 \times 10^8$ m/s;

1 eV = $1.602176634 \times 10^{-19}$ J.

Статистикалық энтропия және оның максимумы

Статистикалық энтропияның анықтамасы.

Шарты. Бір моль өзара әсерлеспейтін және статистикалық тәуелсіз орталықтың әрқайсысында энергиясы бірдей үш ішкі күй бар. Бастапқы ықтималдықтар $p_1 = 1/2$, $p_2 = p_3 = 1/4$. Осы ішкі күйлердің энтропиясын табыңыз. Үш күйдің барлығы қолжетімді болғанда энтропияның ең үлкен мәнін және бастапқы мәнден айырмасын есептеңіз.

Модель. Тек ішкі күйлердің энтропиясын есептейміз; ілгерілемелі қозғалыс үлесі қарастырылмайды. Деңгейлер энергиясы бірдей болғандықтан, ықтималдықтарды өзгерту орташа ішкі энергияны өзгертпейді. Орталықтардың саны $N = N_A$.

1. Бір орталықтың Гиббс энтропиясын табу.

$$s = -k_B \sum_{i=1}^3 p_i \ln p_i = -k_B \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + 2 \cdot \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} \right) = \frac{3}{2} k_B \ln 2.$$

2. Энтропияның аддитивтілігін қолдану. Тәуелсіз орталықтар үшін бірлескен ықтималдықтар көбейеді, ал олардың логарифмдері қосылады. Сондықтан

$$S = Ns = \frac{3}{2} R \ln 2 = 8.64472 \text{ J/K}.$$

3. Максимумды табу. Шектеу: $p_1 + p_2 + p_3 = 1$. Лагранж функциясын енгіземіз:

$$\mathcal{L} = - \sum_i p_i \ln p_i + \lambda \left(\sum_i p_i - 1 \right).$$

Туындыны нөлге теңестіру

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_i} = -(\ln p_i + 1) + \lambda = 0$$

барлық p_i бірдей екенін береді. Нормалаудан $p_i = 1/3$. Энтропия ықтималдықтар бойынша ойыс функция болғандықтан, табылған нүкте — максимум.

$$S_{\max} = R \ln 3 = 9.13437 \text{ J/K}.$$

4. Айырманы есептеу.

$$\Delta S = S_{\max} - S = R \left(\ln 3 - \frac{3}{2} \ln 2 \right) = 0.489651 \text{ J/K}.$$

Жауабы. $S = 8.645 \text{ J/K}$; $S_{\max} = 9.134 \text{ J/K}$; $\Delta S = 0.4897 \text{ J/K}$.

Түсіндіру. Бірдей энергиялы қолжетімді күйлер тең ықтималды болғанда энтропия ең үлкен. Егер күйлердің энергиялары әртүрлі және орташа энергия бекітілген болса, тек нормалау шартын қолдану жеткіліксіз: қосымша энергетикалық шектеу канондық таралуға әкеледі.