Termodinamika (napredno) - Entropija

Duje Jerić-Miloš

11. rujna 2024.

1 Logaritam

Kada imamo izraz oblika $10^3 = 10 \cdot 10 \cdot 10$, 3 zovemo *eksponent* (ili *potencija*), a 10 zovemo *bazom* tog eksponenta. Sama operacija se zove potenciranje (eng. *exponentiation*) te govori koliko puta množimo bazu samu sa sobom. Logaritmiranje je "obrnuta" (točni izraz je *inverzna*) operacija od potenciranja, što ima sljedeće značenje. Odaberimo prvo bazu, npr. 10, onda potenciranje eksponentom 3 daje 1000, drugim riječima potenciranje (baze 10) šalje broj 3 u 1000. Ovo možemo još zapisati i kao $exp_{10}(3) = 1000$, gdje je $exp_{10}(x) = 10^x$ tzv. eksponencijalna funkcija (po bazi 10).

Logaritam (po bazi 10) radi obrnuto, on šalje 1000 u 3. Dakle, $log_{10}(1000) = 3$. Za još jedan primjer, uzmimo bazu 2. U tom slučaju $2^4 = 16$, stoga potenciranje brojem 4 daje 16, odnosno $exp_2(4) = 16$ pa logaritam od 16 (po bazi 2) mora biti 4, odnosno $log_2(16) = 4$. Općenito, $log_b(x)$ je potencija na koju moramo dignuti bazu b da bismo dobili broj x.

Primijetimo da eksponenti zadovoljavaju sljedeća svojstva:

- $b^{x+y} = b^x \cdot b^y$, tj. $exp_b(x + y) = exp_b(x)exp_b(y)$
- $(b^x)^y = b^{x \cdot y}$
- $b^0 = 1$ (ovo možemo uzeti kao definiciju)

To nije teško vidjeti. Primjerice, $10^{3+2} = 10^5 = (10 \cdot 10 \cdot 10) \cdot (10 \cdot 10) = 10^3 \cdot 10^2$. S druge strane, $(10^3)^2 = (10 \cdot 10 \cdot 10)^2 = (10 \cdot 10 \cdot 10) \cdot (10 \cdot 10 \cdot 10) = 10^6 = 10^{3 \cdot 2}$.

S druge strane, logaritam zadovoljava potpuno analogna svojstva:

- $log_b(x \cdot y) = log_b x + log_b y$
- $log_b(x) = log_b(a)log_a(x)$. Ovo možemo preokrenuti u $log_a(x) = \frac{log_b(x)}{log_b(a)}$, što je formula za promjenu baze logaritma (dovoljno je znati računati logaritam samo po jednoj bazi b, ova formula daje logaritam po bilo kojoj drugoj bazi).
- $log_b(1) = 0$

Naime, kako potenciranje pretvara zbrajanje u množenje, tj. $exp(x+y) = exp(x)exp(y)$, onda logaritmiranje (inverzna operacija) mora pretvarati množenje u zbrajanje, odnosno $log_b(x \cdot y) = log_b x + log_b y$. Dalje, kako $(b^k)^l = b^{k \cdot l}$, vidimo da potencija koja šalje b u x, tj. $log_b(x)$ mora biti jednaka umnošku potencija $log_b(a)$ (koja šalje šalje b u a) i $log_a(x)$ (koja šalje a u x). Konačno, $log_b(1) = 0$ je jasno iz $b^0 = 1$, tj. $exp_b(0) = 1$.

Naiđemo na poteškoću kada pokušamo pronaći logaritam po bazi 10 od 1001. To nije 3 (jer $10^3 = 1000$), ali je možda neki broj blizu 3 (možda 3.0004 ili nešto slično). Problem je ovdje što ne znamo što točno $10^{3.0004}$ znači pa ne možemo provjeriti je li to stvarno blizu broju 1001.

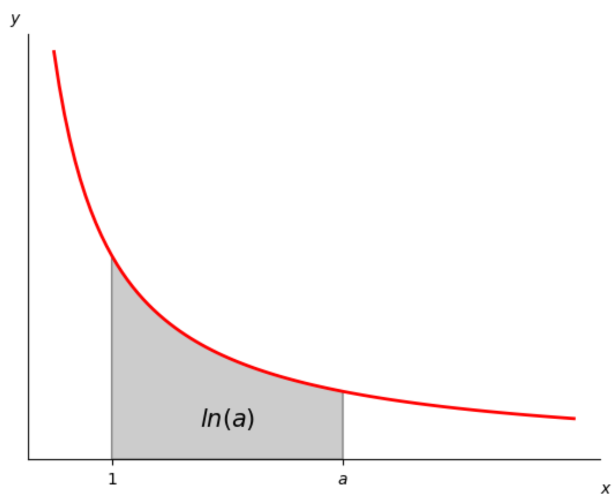
U svakom slučaju, kada riješimo ove probleme[1], imamo pojam logaritma (po bazi $b > 0$) za svaki pozitivni realni broj x: $log_b x$ je eksponent na koji mo-

[1]Objasnimo ukratko što sve treba napraviti. Uvedimo prvo pojam korijena. Neka je $x > 0$ neki pozitivan broj. Koristimo oznaku $\sqrt[5]{x}$ za broj kojeg treba sa samim sobom pomnožiti 5 puta da bismo dobili x (tzv. peti korijen). Primjerice, peti korijen od 32 je 2 jer $2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 = 32$. S druge strane, treći korijen od 27 je 3 jer $3 \cdot 3 \cdot 3 = 27$. Najčešće se koristi pak drugi korijen, kojeg zapisujemo samo kao $\sqrt{x}$ (a ne kao $\sqrt[2]{x}$) i često samo zovemo korijen. Primjerice, korijen od 4 je 2 jer $2 \cdot 2 = 4$, korijen od 9 je 3 jer $3 \cdot 3 = 9$, a korijen od 25 je 5 jer $5 \cdot 5 = 25$. Može se pokazati da za svaki pozitivni realni broj x postoji njegov k-ti korijen (za bilo koji prirodni broj k). Primjerice, korijen od 2 je neki broj blizu 1.4142 jer $1.4142 \cdot 1.4142 = 1.99996164$, što je jako blizu 2. Problem je jedino što često taj broj neće imati konačni broj decimala. Primjerice, prvih 11 decimala korijena od 2 je 1.41421356237 - ni ovo nije točno korijen broja dva jer ima još decimala nakon toga (koje možemo izračunati tako da tražimo broj čiji je kvadrat najbliži broju 2). Korijeni negativnih brojeva ne moraju postojati (postoje doduše tzv. kompleksni brojevi koji nam omogućuju da pričamo čak i o takvim objektima). Naime, broj pomnožen sa samim sobom uvijek pozitivan (ili 0, ako je riječ o 0), stoga ne postoji npr. realni broj x koji bi pomnožen sa samim sobom dao -2.

Konačno, možemo definirati izraze oblika $10^{3.0004}$. Ideja je zapisati $3.0004 = \frac{30004}{10000}$ i onda definirati $10^{\frac{30004}{10000}} = \sqrt[10000]{10^{30004}}$. Naime, s ovom definicijom vrijedi da $(10^5)^{\frac{1}{5}} = \sqrt[5]{10^5} = 10 = 10^{\frac{5}{5}}$. Dakle, i dalje vrijedi svojstvo eksponenta da $b^{n*m} = (b^n)^m$. Štoviše, sada čak možemo govoriti i o brojevima tipa $10^{\sqrt{2}}$. Naime, samo izračunamo približnu vrijednost ramo dignuti broj b da bismo dobili x. Napomenimo da je logaritam $log_b(x)$ definiran samo za **pozitivne** brojeve x jer ne možemo dignuti pozitivni broj b na neku potenciju i dobiti negativni broj x.

Mi ćemo logaritam ipak definirati na drugi način. Definirat ćemo samo logaritam po jednoj specifičnoj bazi, koji zovemo *prirodni logaritam*.

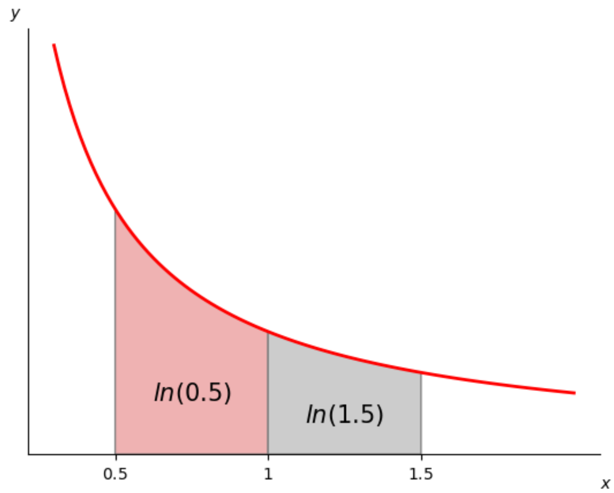
Za početak, promotrimo funkciju koja šalje broj x u njegovu recipročnu vrijednost $1/x$. Prirodni logaritam $ln(a)$ je površina ispod grafa funkcije $1/x$ mjerena od 1 do a:



Zapravo, preciznije bi bilo reći da je to "usmjerena površina" ispod grafa funkcije (ili Riemannov integral). Naime, ako "usmjerenu površinu" ispod grafa funkcije mjerimo od 1 do 2 [udesno, put pozitivnih brojeva], dobijemo pozitivan broj (površinu), ali ako je mjerimo od 2 do 1 [ulijevo], dobijemo negativan broj (- površina). Dakle, logaritam broja 0.5 je negativan jer mjerimo površinu od 1 do 0.5 [ulijevo], ali logaritam broja 1.5 je pozitivan. Općenito, za bilo koji broj $0 < a < 1$ je logaritam negativan.

---

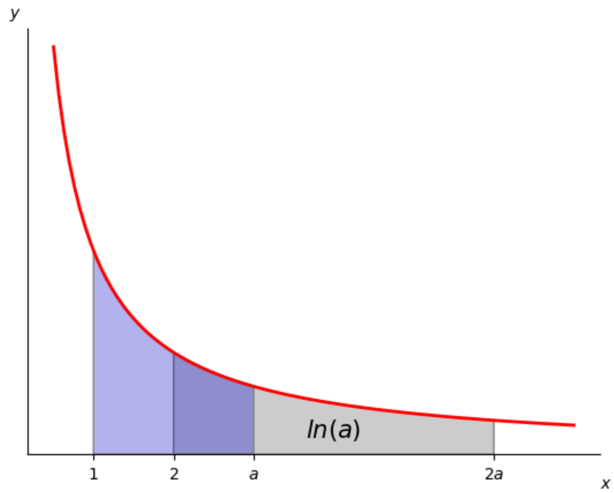
broja $\sqrt{2} = 1.4142...$ i koristimo tu približnu vrijednost; dakle $10^{1.4142}$. Ovo nije točno broj $10^{\sqrt{2}}$, ali ako treba točnije, samo izračunamo još više decimala broja $\sqrt{2}$ i koristimo taj još točniji izraz. Nadalje, možemo definirati i npr. $x^{-17} = \frac{1}{x^{17}}$ jer onda imamo da $x^{-17} \cdot x^{17} = 1 = x^0 = x^{-17+17}$ pa i dalje vrijedi svojstvo eksponenta $b^{x+y} = b^x \cdot b^y$. Ukratko, ako je $b >$ neki pozitivni broj, onda možemo govoriti o b^x za bilo koji realni (pozitivni ili negativni) broj x.



Primijetimo da, kako raste a, tako mora rasti i vrijednost logaritma $log(a)$ (površina), a zbog činjenice da je logaritam rastući ne može se dogoditi da je isti logaritam pridružen dvama različitim brojevima. Dakle, možemo reći da je svakom pozitivnom broju pridružen njegov "matematički pseudonim" (vrijednost prirodnog logaritma).

Konačno, valjalo bi pokazati da ovako definirani logaritam zadovoljava svojstvo $ln(ab) = ln(a) + ln(b)$. Objašnjenje s jako lijepom animacijom se može pronaći u videu `https://www.youtube.com/watch?v=G0Fa5Zl-Z3c`), ali ukratko imamo sljedeći argument.

Ako suzimo ravninu u y smjeru za neki faktor, npr. 2, a rastegnemo je u x smjeru za isti faktor, oblik samog grafa je neizmjenjen. Zaista, graf predstavlja točke u ravnini oblika $(x, \frac{1}{x})$ za neki broj x. Opisana transformacija odgovara preslikavanju $x \mapsto 2x$ i $y \mapsto \frac{1}{2}y$. Dakle, graf odlazi u $(2x, \frac{1}{2}\frac{1}{x}) = (2x, \frac{1}{2x})$, što opet leži na grafu funkcije. Dakle, područje od 1 do a ispod grafa funkcije se opet preslikava u neko drugo područje ispod grafa funkcije i to na sljedeći način. Točka $(1, 1)$ na grafu funkcije za $x = 1$ pod gornjom transformacijom ide u točku $(2, 1/2)$ (koja je opet na grafu). S druge strane, točka $(a, 1/a)$ za $x = a$ ide u $(2a, 1/2a)$. Kako transformacija skuplja i širi prostor za isti faktor, površina izvornog područja od 1 do a (ovo je samo $ln(a)$) jednaka je površini transformiranog područja (područje od 2 do $2a$).



Slika 1: Početno područje od 1 do a (plavo) se preslikava u područje od 2 do 2a (sivo). Da smo proširili i skupili nekim drugim faktorom b, preslikalo bi se u područje od b do ab. Kada skupljamo i širimo područje za isti faktor, površina područja se ne mijenja, stoga je površina transformiranog područja od 2 do $2a$ jednaka površini izvornog područja od 1 do a, tj. jednaka je $ln(a)$.

Konačno, očito je površina područja od 1 do $2a$ jednaka zbroju površine od 1 do 2 i površine od 2 do $2a$. Po definiciji logaritma ovo znači da $ln(2a) = ln(2)+ln(a)$. Naravno, 2 smo uzeli samo kao konkretni primjer, da smo uzeli proizvoljni faktor b, dobili bismo $ln(b) + ln(a) = ln(ab)$.

Očito je površina od 1 do 1 jednaka 0, tj. očito imamo $ln(1) = 0$. Baza prirodnog logaritma se zapisuje slovom e. Drugim riječima, e je jedinstveni realni broj za kojeg $ln(e) = 1$. Može se pokazati da je e iracionalan i da iznosi otprilike 2.718 (ovo su samo prve tri decimale). Primijetimo da onda imamo $ln(e^3) = ln(e \cdot e \cdot e) = ln(e) + ln(e) + ln(e) = 1 + 1 + 1 = 3$. Dakle, $ln(x)$ nam zaista govori na koji eksponent moramo dignuti e da bismo dobili broj x.

Logaritam raste neomeđeno - možemo ga učiniti koliko hoćemo velikim ako broj a učinimo dovoljno velikim (ali broj a mora biti *baš* velik - $ln(1\,000\,000)$ je tek otprilike 13.8). Ovo je lagano vidjeti iz svojstva logaritma jer $ln(e^2) = ln(e) + ln(e) = 2$. Isto tako i $ln(e^{100}) = 100$. Dakle, ako e dignemo na dovoljno veliku potenciju, možemo dobiti koliko hoćemo veliki logaritam.

Isto primijetimo da $ln(1/a) = -ln(a)$ jer $ln(a) + ln(1/a) = ln(a \cdot 1/a) =$

$ln(1) = 0$. Dakle, logaritam isto tako raste neomeđeno kako se a približava nuli jer ako jedinicu podijelimo na dovoljno veliki broj dijelova, možemo dobiti koliko hoćemo negativni logaritam, npr. $ln(\frac{1}{e^{100}}) = -ln(e^{100}) = -100$.

Ključno svojstvo logaritma, to da $ln(ab) = ln(a)+ln(b)$, je u vrijeme prije digitalnih računala bilo izuzetno bitno. Naime, zbrajanje brojeva je lagano, ali množenje je teško. Ta formula nam garantira da, ukoliko znamo kojem broju je pridružen koji logaritam, možemo pretvoriti množenje u zbrajanje. U ovu svrhu ljudi su pisali čitave knjige koje su samo sadržavale brojčane vrijednosti prirodnog logaritma $ln(x)$ za različite brojeve x. Sada možemo množiti tako da (u knjizi, tj. tablici logaritama) pronađemo vrijednosti logaritma za naša dva broja, zbrojimo te vrijednosti te pronađemo kojem broju dobiveni zbroj odgovara. Primjerice, $231 \cdot 317$ dobijemo tako da pronađemo $ln(231) = 5.442$, $ln(317) = 5.759$ - treba imati na umu da ovo nisu točne vrijednosti, dakle gubimo na preciznosti. Onda $5.442 + 5.759 = 11.201$. Konačno, moramo pronaći broj koji za logaritam ima 11.201. Ovo je opet uz pomoć tablice lagano, uostalom odgovor mora biti $e^{11.201}$, što je približno 73204.61. Stvarni rezultat je $231 \cdot 317 = 73227$ (što bismo dobili da smo koristili preciznije vrijednosti logaritma). Matematičkim žargonom, logaritam ln predstavlja *izomorfizam* između (pozitivnih) brojeva s operacijom množenja i (pozitivnih i negativnih) brojeva s operacijom zbrajanja. Ovo možemo sažeto iskazati sljedećim dijagramom:

$$\begin{array}{ccc} Num^2 & \xrightarrow{\times} & Num \\ {\scriptstyle ln^2}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle ln} \\ LogT^2 & \xrightarrow{+} & LogT \end{array}$$

Slika 2: Num je skup pozitivnih brojeva (to su izvorni brojevi koje želimo pomnožiti), a $LogT$ je skup pozitivnih i negativnih brojeva koji predstavljaju pseudonime izvornih brojeva (to je tablica logaritama, tj. *log table*). Num^2 je skup parova pozitivnih brojeva, a množenje $\times$ uzima par i preslika ga u umnožak $(x, y) \mapsto x \cdot y$. $LogT^2$ je isto tako skup parova u tablici logaritama, a zbrajanje $+$ uzme par i preslika ga u zbroj $(x, y) \mapsto x + y$. Izomorfizam ln transformira brojeve iz izvornog oblika u logaritamski $x \mapsto ln(x)$, a izomorfizam ln^2 radi isto na parovima $(x, y) \mapsto (ln(x), ln(y))$. Množenje obavimo tako da brojeve prvo transformiramo u logaritamski oblik, potom obavimo zbrajanje te zbroj transformiramo natrag u izvorni oblik. Na dijagramu dakle ne slijedimo direktni put $Num^2 \xrightarrow{\times} Num$ koji predstavlja direktno množenje dvaju brojeva, već pratimo zaobilaznicu $Num^2 \xrightarrow{ln^2} LogT^2 \xrightarrow{+} LogT \xrightarrow{exp} Num$. Prisjetimo se da je ovdje $exp(x) = e^x$ inverz logaritma $ln(x)$ te kao strelica ide u suprotnom smjeru.

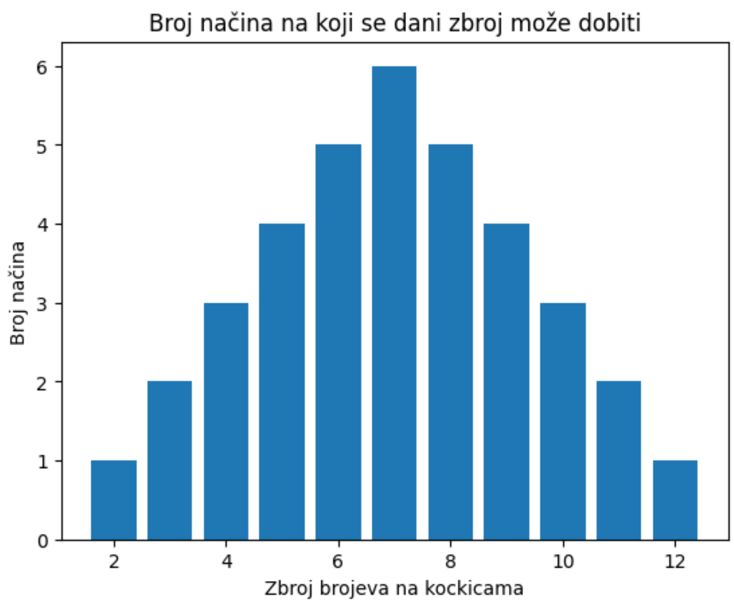
2 Vjerojatnost i srednja vrijednost

Pretpostavimo da bacamo kockicu sa 6 mogućih vrijednosti (1,2,3,4,5,6) i da je svaka vrijednost na kockici jednako vjerojatna. U tom slučaju, svaka vrijednost na kockici se postiže s **vjerojatnosti** 1/6 jer je svaka vrijednost samo jedna mogućnost od njih 6 jednako vjerojatnih.

Srednju vrijednost dobijemo tako da napravimo puno bacanja, zbrojimo sve rezultate i podijelimo s brojem bacanja (slično kao kada računamo prosjek ocjena). Za kockicu očekujemo srednju vrijednost $(1+2+3+4+5+6)/6 = 21/6 = 3.5$. Zašto? Za veliki broj bacanja očekujemo više manje isti broj jedinica, dvica, trica, itd. Dakle, za npr. 6 milijuna bacanja očekujemo otprilike milijun jedinica, toliko dvica, toliko trica, itd. Dakle, ukupni zbroj svih rezultata koje smo dobili je $1\,000\,000 \cdot 1 + 1\,000\,000 \cdot 2 + 1\,000\,000 \cdot 3...$ Ovo daje $(1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6) \cdot 1\,000\,000 = 21 \cdot 1\,000\,000$. Podijelimo li s brojem bacanja imamo $(21 \cdot 1\,000\,000)/6\,000\,000 = 21/6 = 3.5$.

Općenito, ako broj bacanja (ono što je maloprije bilo 6 000 000) označimo s N, onda zbog jednake vjerojatnosti očekujemo $N/6$ jedinica, dvica, trica, itd. Dakle, očekujemo $1 \cdot N/6 + 2 \cdot N/6 + \ldots$. Podijelimo li s brojem bacanja, dobijemo $1 \cdot 1/6 + 2 \cdot 1/6 + \ldots$.

Pretpostavimo da sada imamo dvije kockice i da je rezultat jednog bacanja zbroj brojeva na kockicama (kao kada igramo društvene igre). U ovom slučaju svaki rezultat (zbroj vrijednosti tih dviju kockica) **nije** jednako vjerojatan. Prvo primijetimo da možemo dobiti samo vrijednosti 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12. Svaka od tih vrijednosti nije jednako vjerojatna jer, npr. 2 možemo dobiti samo ako na obje kockice dobijemo 1, a 12 samo ako na obje kockice dobijemo 6. S druge strane, 6 možemo dobiti na 5 načina: $(1,5),(2,4),(3,3),(4,2),(5,1)$. 8 isto tako možemo dobiti na pet načina: $(2,6),(3,5),(4,4),(5,3),(6,2)$. 7 dobijemo na najviše načina: $(1,6),(2,5),(3,4),(4,3),(5,2),(6,1)$. Dakle puno ćemo više puta dobiti vrijednost koja je "negdje u sredini" (6, 7, 8), nego ekstremne vrijednost 1 i 12.



Iako zbrojevi vrijednosti nisu svi jednako vjerojatni, svaka zasebna mogućnost (konfiguracija) koju kockice mogu poprimiti jest. Primjerice, $(1,5)$ (prva kockica je 1, a druga 5) se događa s istom vjerojatnosti kao $(3,6)$. Ukupno tih mogućnosti imamo $6 \cdot 6 = 36$ jer za svaku mogućnost na jednoj kockici imamo točno 6 mogućnosti na drugoj - npr. $(1,1),(1,2),(1,3),(1,4),(1,5),(1,6)$. Dakle, svaka zasebna mogućnost se javlja s vjerojatnosti 1/36.

Iz ovoga vidimo da se broj 2 javlja s vjerojatnosti 1/36 jer se postiže samo kao (1,1), što je samo jedna mogućnost od njih ukupno 36 koje su jednako vjerojatne. S druge strane, 7 se javlja s vjerojatnosti 6/36 jer 7 možemo dobiti na 6 jednako vjerojatnih načina.

> Općenito, ako se rezultat x može javiti na k mogućih načina od njih ukupno N jednako vjerojatnih, onda je vjerojatnost rezultata x jednaka $\frac{k}{N}$.

Srednja vrijednost koju očekujemo nakon puno bacanja (npr. 36 milijuna) je 7. Zašto? Svaki ishod (a,b) će se javiti otprilike milijun puta. Dakle, rezultat 2 se javlja otprilike milijun puta, rezultat 3 otprilike dva milijuna, a 7 se javlja otprilike 6 milijuna puta itd. Srednja vrijednost je onda $(1\ 000\ 000 \cdot 1 + 2\ 000\ 000 \cdot 3 + ...)/36\ 000\ 000$.

Skratimo li suvišne nule, imamo $(1 \cdot 2 + 2 \cdot 3 + 3 \cdot 4 + 4 \cdot 5 + 5 \cdot 6 + 6 \cdot 7 + 5 \cdot 8 + 4 \cdot 9 + 3 \cdot 10 + 2 \cdot 11 + 1 \cdot 12)/36$. Ovo postane $252/36 = 7$.

Primijetimo da svaki mogući rezultat (zbroj brojeva na kockicama) množimo s brojem koji nam govori na koliko načina se taj rezultat može ostvariti. Kada podijelimo s brojem bacanja, vidimo da svaki rezultat množimo s vjerojatnošću tog rezultata: $2 \cdot 1/36 + 3 \cdot 2/36 + ... = 7$

> Općenito, ako imamo ishode $x_1, x_2, x_3...$ (u našem slučaju suma brojeva kada bacamo dvije kockice), a x_1 se javlja s vjerojatnosti p_1, x_2 s vjerojatnosti p_2, itd. onda je srednja (očekivana) vrijednost $p_1x_1 + p_2x_2 + p_3x_3 + ...$

Primjerice, ako sustav možemo naći u stanju s ukupnom energijom E_1 s vjerojatnosti p_1 ili u stanju s ukupnom energijom E_2 s vjerojatnosti p_2, itd. onda je srednjena ukupna energija, odnosno **unutrašnja energija** dana izrazom $U = p_1E_1 + p_2E_2 + p_3E_3 + ...$

3 Gustoća vjerojatnosti

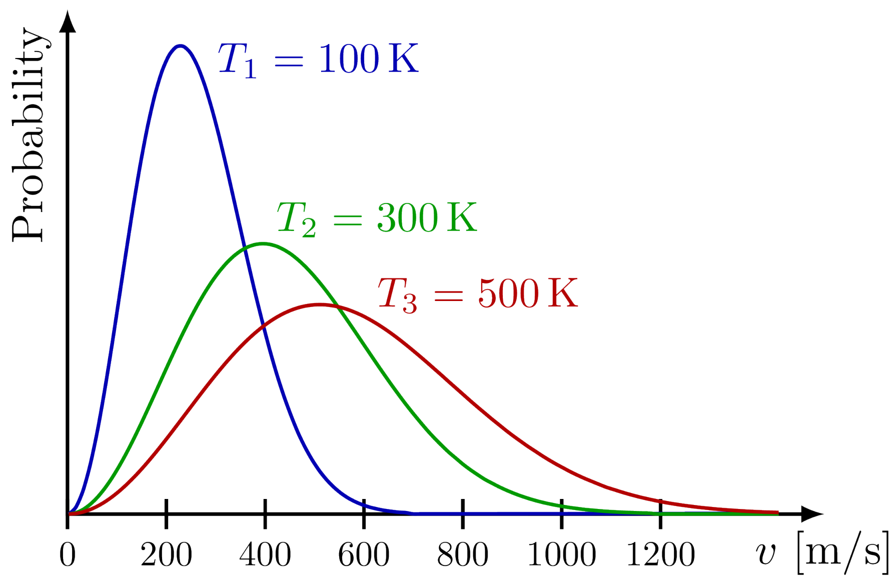
Kada imamo diskretne vrijednosti kao u slučaju kockice, svaka zasebna vrijednost koja se može postići ima neku pridruženu vjerojatnost. U slučaju da imamo kontinuum vrijednosti, kao npr. u slučaju gađanja mete, možemo jedino govoriti o vjerojatnosti da ćemo pogoditi neko područje na meti. Što je područje manje, to je i vjerojatnost manja. Zapravo, vjerojatnost da ćemo pogoditi bilo koju konkretnu točku je 0 (jer je točka beskonačno mala - nema dimenzije, tj. ne zauzima nikakvu površinu).

U ovom slučaju nije korisno govoriti o vjerojatnosti da ćemo pogoditi danu točku (jer je to 0), ali možemo podijeliti metu na vrlo sitne komadiće (po mogućnosti jednakih veličina) i izračunati vjerojatnost za svaki komadić -to je neki mali broj δp. Recimo da je svaki komadić površine δA (neki vrlo mali broj). Jasno je da je zbog njihove veličine vjerojatnost za svaki komadić δp vrlo mala, ali možemo promatrati vjerojatnost po jedinici površine $\frac{\delta p}{\delta A}$, koja je razumno velika (dijelimo dva mala broja).

U slučaju da nam je rezultat točka u trodimenzionalnom prostoru (a ne na dvodimenzionalnoj meti), onda bi svako trodimenzionalno područje imalo pridruženu vjerojatnost, a dijelili bismo vjerojatnost komadića δp s volumenom komadića δV. Kako je ovo analogno situaciji u kojoj dijelimo masu komadića s njegovim volumenom, količnik $\rho = \frac{\delta p}{\delta V}$ zovemo *gustoćom vjerojatnosti*. Naravno, isti naziv koristimo i za dvodimenzionalni slučaj (gađanje mete) te za jednodimenzionalni slučaj kada točke leže na pravcu (onda govorimo o vjerojatnosti da rezultat upada u neki interval na pravcu).

Gustoća vjerojatnosti u nekoj točki nije nužno 0, a možemo je pronaći tako da promatramo vrijednost količnika $\frac{\delta p}{\delta V}$ za sve manje i manje komadiće koji se sužavaju prema toj točki (matematički, ovo je tzv. *Radon-Nikodymovljeva* derivacija).

U statističkoj fizici obično govorimo o distribuciji položaja i brzina za čestice nekog sustava. Primjerice, u termodinamičkoj ravnoteži (na 3 različite temperature) imamo sljedeću gustoću vjerojatnosti za brzine:



Ako nam je zadana gustoća vjerojatnosti, vjerojatnost da će točka upasti u neko područje izračunamo tako da to područje isjeckamo na male komadiće na kojima je gustoća vjerojatnosti približno konstantna, potom izračunamo vjerojatnost na svakom komadiću $\delta p = \rho \delta V$ te pozbrajamo sve vjerojatnost (računamo vjerojatnost da će točka upasti u prvi komadić ili u drugi komadić ili u treći...) $\delta p_1 + \delta p_2 ... = \rho_1 \delta V + \rho_2 \delta V + ...$ Ako treba izračunati srednju vrijednost neke varijable u unutar zadanog područja, samo područje isjeckamo na toliko male komadiće da je varijabla približno konstantna na svakom i izračunamo kao prije $u_1 \delta p_1 + u_2 \delta p_2 ... = u_1 \rho_1 \delta V + u_2 \rho_2 \delta V + ...$, gdje je u_1 vrijednost varijable na prvom području, u_2 na drugom itd.

Ako imamo dvije kružnice, a jedna je dvaput većeg radijusa od druge, onda ta kružnica ima i dvaput veći opseg od druge. Da je radijus bio triput veći, i opseg bi bio triput veći. Ovo nam govori da je opseg kružnice linearno proporcionalan radijusu. Faktor proporcionalnosti je tzv. broj τ (broj tau), no češšće se koristi $\pi = \frac{\tau}{2}$ (broj pi). Dakle, opseg kružnice je $O = \tau \cdot r = 2\pi r$. Može se pokazati da je površina kruga unutar kružnice pak $A = \pi r^2$. Dakle, površina jediničnog kruga ($r = 1$) je $A = \pi$.

Koristeći teoriju vjerojatnosti možemo izračunati broj π. Zaista, uzmimo kvadrat stranice duljine 2 i upišimo u njega kružnicu promjera 2 (tj. radijusa $r = 1$). Površina kvadrata je 4, a kruga je π. Ako nasumično odabiremo točku unutar kvadrata (i ako su pritom sve točke jednako vjerojatne), onda je vjerojatnost da ćemo odabrati točku koja leži unutar nekog područja koje je unutar kvadrata jednaka udjelu površine tog područja. Primjerice ako podijelimo kvadrat na dva jednaka dijela, svaki dio će imati površinu 2 (cijeli kvadrat ima površinu 4), a naravno udio površine svakog dijela je $\frac{2}{4} = \frac{1}{2} = 50\%$. Dakle, vjerojatnost da će točka upasti u jedan od ta dva dijela je naravno samo 1/2. Vjerojatnost da će točka upasti unutar kružnice je stoga $\frac{\pi}{4}$. S druge strane, vjerojatnost možemo izračunati tako da napravimo vrlo velik broj bacanja i izbrojimo koliko ih upada unutar kružnice (broj pogodaka). Udio bacanja koji upada u kružnicu će biti vrlo blizu stvarnoj vjerojatnosti (bit će tim bliže što je broj bacanja veći). Dakle, za vrlo veliki broj bacanja imamo $\frac{\pi}{4} \approx \frac{\text{broj pogodaka}}{\text{ukupni broj bacanja}}$, tj. $\pi \approx 4 \cdot \frac{\text{broj pogodaka}}{\text{ukupni broj bacanja}}$ Ovo je primjer tzv. *Monte Carlo simulacije*[2]

4 Entropija

Ugrubo, entropija je mjera srednjeg "iznenađenja". Moramo prvo objasniti što mislimo pod "iznenađenje distribucije vjerojatnosti". Recimo da imamo različite ishode s vjerojatnostima p_1, p_2... Ishod koji je malo vjerojatan ima malu vjerojatnost p (nešto oko 0) pa će nas puno iznenaditi ako se taj ishod javi. Promotrimo sada $ln(p)$. Za ishode koji su malo vjerojatni p je blizu 0, a $ln(p)$ je jako negativan. Uzmimo dakle $-ln(p)$, što je za ishode koji su malo vjerojatni vrlo veliki (pozitivni) broj - ovo možemo uzeti kao mjeru iznenađenja. Srednje iznenađenje, odnosno **entropija** bi dakle bila $S = -(p_1 ln(p_1) + p_2 ln(p_2) + ...)$

Ako pak imamo kontinuum vrijednosti, odnosno gustoću vjerojatnosti ρ, definicija je skoro pa ista. U ovom slučaju iznenađenje mjeri $-ln(\rho)$ pa ako podijelimo područje na male komadiće i usrednjimo, dobijemo $S = -(ln(\rho_1)\rho_1\delta V + ln(\rho_2)\rho_2\delta V + ...)$

Fizičari u definiciji entropije koriste prirodni logaritam ln, ali programeri koriste logaritam po bazi 2 (jer je onda lakše računati u binarnom sustavu). Baza logaritma nije pretjerano važna - bitno je samo da imamo nešto što se ponaša kao logaritam.

Recimo da imamo dva sustava - jedan opisan distribucijom vjerojatnosti p, a drugi distribucijom vjerojatnosti q. Sustavi su statistički neovisni ako is-

[2]Monte Carlo je predio Monaca u kojem se nalazi poznati casino. Naziv vjerojatno dolazi od asocijacije casino-igre na sreću-vjerojatnost

hodi u jednom sustavu ne utječu na drugi. U tom slučaju je npr. vjerojatnost da će se u prvom sustavu dogoditi ishod 2, a u drugom ishod 3 jednaka $p_2 \cdot q_3$. Kompozitni sustav (u kojem promatramo oba podsustava p i q istovremeno) dakle ima distribuciju vjerojatnosti $p_i q_j$ (gdje i označava ishod prvog sustava, a j drugog sustava). Prisjetimo se da logaritam pretvara množenje u zbrajanje, $ln(p_2 q_3) = ln(p_2) + ln(q_3)$ i da se sigurno neki ishod mora dogoditi, tj. $p_1 + p_2 + p_3 + ... = 100\% = 1$ (isto tako i $q_1 + q_2 + q_3 + ... = 1$). Dakle, entropija kompozitnog sustava $S = -(p_1 q_1 ln(p_1 q_1) + p_2 q_1 ln(p_2 q_1) + ... + p_1 q_2 ln(p_1 q_2) + ...)$ jednaka je zbroju entropija pojedinačnih podsustava: $S = S_p + S_q$.

Termodinamiku sada možemo iskazati na sljedeći način. Ako imamo sustav nekih zadanih čestica čiji su položaji i brzine distribuirane po gustoći vjerojatnosti ρ, onda izračunamo entropiju kao $S = -(\rho_1 ln(\rho_1) + \rho_2 ln(\rho_2) + ...)$. Imamo i neke veličine kao npr. unutrašnju energiju koje dobijemo kao srednju vrijednost neke opservable (u ovom slučaju energije) $U = E_1 \rho_1 \delta V + E_2 \rho_2 \delta V + ...$ Obično držimo neke od veličina na zadanoj vrijednosti. Primjerice, ako držimo unutrašnju energiju na nekoj zadanoj vrijednosti, govorimo o *kanonskom ansamblu*. Termodinamička ravnoteža je sada okarakterizirana distribucijom vjerojatnosti za koju je entropija maksimalna. - izraz za ovu distribuciju (tzv. Gibbsova distribucija) se može lijepo matematički izvesti (vidi `https://en.wikipedia.org/wiki/Maximum_entropy_probability_distribution`), ali izvod zahtijeva dosta matematike i sve to nam na ovoj razini i nije previše važno.

Navedimo samo da oblik ravnotežne distribucije ovisi o nekim parametrima (ako npr. držimo 3 veličine na zadanoj vrijednosti, imat ćemo 3 parametra). U slučaju kanonskog ansambla (gdje fiksiramo samo unutrašnju energiju) imamo dakle samo jedan parametar (ispostavi se da je to temperatura - prisjetimo se distribucije brzina). Dakle mijenjanje tih parametara može promijeniti konkretnu ravnotežnu distribuciju s kojom radimo pa samim time i vrijednost entropije.

Recimo da imamo dva sustava u termodinamičkoj ravnoteži, koji su opisani nekim veličinama $a, b, c...$ (konkretno o čemu je riječ sada nije bitno, ali na umu možemo držati temperaturu, tlak, volumen, entropiju, unutrašnju energiju...). Ako stavimo ta dva sustava u kontakt, moramo pričekati da kompozitni sustav uđe u ravnotežu. Kompozitni sustav će isto biti opisan parametrima $a, b, c...$ no oni će sada imati drugu vrijednost u odnosu na podsustave (zamislimo dva tijela različitih temperatura koja smo stavili u kontakt - toplo tijelo će se ohladiti, a hladno zagrijati; ravnotežna temperatura kompozitnog sustava će biti negdje između temperatura podsustava). Osnovni princip termodinamike je sljedeći (drugi zakon termodinamike):

> Parametri $a, b, c...$ će za kompozitni sustav će za kompozitni sustav (u ravnoteži) poprimiti one vrijednosti koje maksimiziraju entropiju (kompozitnog sustava).

Drugim riječima, entropija izoliranog sustava uvijek raste. Što se tiče podkomponenti tog sustava, entropija neke podkomponente se može smanjiti, ali to znači da će se entropija neke druge komponente još više povećati (tako da se ukupna entropija kompozitnog sustava poveća).

Sustav koji je "uređen" ima malu entropiju - recimo da imamo čestice u nekoj kristalnoj rešetci (koje su stoga pravilno posložene i imaju točno određene položaje). U tom slučaju je entropija mala, jer kada izmjerimo položaje, nismo previše iznenađeni - čestice se nalaze na svojim odgovarajućim položajima. Ako pak imamo tekućinu, tu čestice nemaju točno predodređene položaje, stoga kada izmjerimo položaje smo više iznenađeni s rezultatom. Preciznije, recimo da imamo distribuciju vjerojatnosti p čiji je prvi ishod skoro 100% vjerojatan, a svi drugi su skoro 0% vjerojatni. Ova distribucija ima vrlo nisku entropiju (u prosjeku je iznenađenje malo - gotovo uvijek se postiže prvi ishod). Ako pak imamo distribuciju čiji su ishodi jednako vjerojatni, ona će imati visoku entropiju (iznenađenje je veliko jer svaki ishod ima neku malu vjerojatnost, a pritom se svi postižu otprilike jednak broj puta).

Konačno, temperaturu možemo sada objasniti koristeći samo pojam entropije i unutrašnje energije. Temperatura je faktor proporcionalnost između unutrašnje energije i entropije kada se entropija sustava poveća za neku vrijednost $\Delta U = T\Delta S$. Objasnimo ovo. Recimo da imamo dva sustava koja su u kontaktu. Kada kompozitni sustav uđe u ravnotežu, određena količina unutrašnje energije će prijeći sa jednog sustava na drugi. U to vrijeme će se entropija prvog sustava koji predaje energiju smanjiti (on postaje "uređeniji", tj. očekujemo manje brzine čestica, što znači užu distribuciju vjerojatnosti), a entropija drugog sustava (koji prima energiju) povećati. Jasno je da entropija drugog sustava mora više porasti nego što entropija prvog sustava padne. Dakle gledamo li po jedinici energije, imamo da je $\frac{\Delta S}{\Delta U}$ veći za drugi sustav nego za prvi. Ovo možemo shvatiti kao mjeru "ohlađenosti" tijela - tijelo koje prima energiju je hladnije od tijela koje predaje energiju. Dakle, mjeru zagrijanosti tijela (temperaturu) možemo definirati kao recipročnu vrijednost ohlađenosti: $T = \frac{\Delta U}{\Delta S}$.

Imajući ovaj primjer na umu, entropiju možemo i shvatiti kao mjeru raspoređenosti energije - kada je entropija kompozitnog sustava visoka, energija je ravnomjerno raspoređena.

Iz $\Delta U = T\Delta S$ vidimo da je $T\Delta S$ dio unutrašnje energije koji spontano prelazi s toplijeg tijela na hladnije, dakle pronašli smo izraz za toplinu $Q = T\Delta S$. Općenito, kada imamo i obavljeni rad (kada se volumen sustava mijenja), onda vrijedi $\Delta U = T\Delta S - p\Delta V$.

Kao što smo naveli, povećanjem unutrašnje energije - obično (barem u kanonskom ansamblu) povećavamo i broj dostupnih stanja (moguće položaje i brzine), odnosno širimo distribuciju vjerojatnosti pa se povećava i entropija sustava. Ovo znači da je obično $\frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta U}$ pozitivan (pa je i samim time temperatura pozitivna). Ponekad (u slučaju lasera, kada imamo energetsku inverziju) distribucija više nije standardna (Gibbsova) pa povećanje unutrašnje energije može i smanjiti broj dostupnih stanja. U tom slučaju možemo imati negativnu temperaturu u smislu gornje definicije.