

Termodynamika R 2021/2022

Kacper Cybiński

15 marca 2022

Organizacja wykładu

:

1. Dwa kolokwia - po 40 % pkt
2. Zadania domowe - 20 % pkt

Strona wykładu

Suma - 100 %. Zaliczenie ćwiczeń > 50%, Egzamin 100 %. Propozycja oceny w zakresie 3 – 4.5 Po 5 przychodzimy na ustny. Ustny też dla plebsu, nie tylko dla tych z 4.5 (*Patrz Pawełczyk*)
Egzamin i kolokwia mają 2 części:

- Test ABCD, 1 lub wielokrotnego wyboru ~ 45 min.
- Zadania - $\sim 3h$

Zadania domowe: Jak na elektro, ale tylko 3 zadania na tydzień. Na wykładzie czwartkowym losowanie zadania zbieranego. Jest jedno dodatkowe, trudniejsze, "Joker".

Lecture 1

1.1 Problem wielu cia&ł

Dla problemu 3 cia&ł pierwsze znalezione stabilne rozwi&azanie zostaó opisane przez Lagrange'a. Jest to ruch po okr&eugu, a w ~ 1990 opisano te&z stabiln&a orbit&e po ósemce.

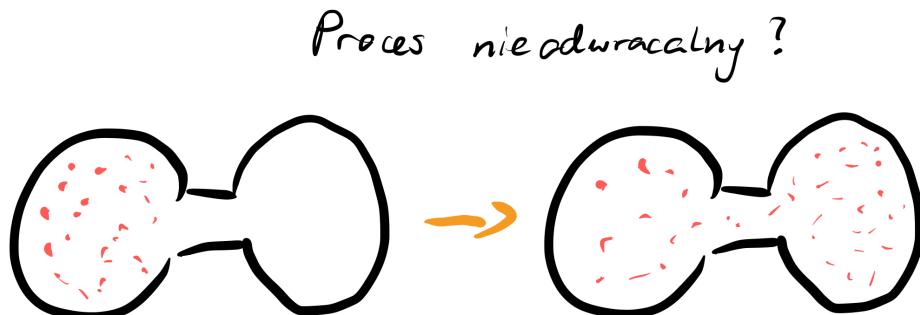
Historia superkomputerów:

- Anton (2008) - Daniel Shaw
 - Problem zwijania bia&łek
 - 10 ms zwijania - 5 min oblicze&n
 - $10^4 - 10^5$ atomów - 1 ms w 100 dni. Tj. 10 ns/dzie&n
- Summit (2018)
 - 27 tys. GPU + 9 tys. CPU.
 - $200 \cdot 10^6$ 32 ns/dzie&n

Dla skali -> kubek z herbatą ma $\sim 10^{25}$ atomów

Demon Laplace'a: Laplace mówi&l, że symulacja, która by zna&ła położenia i pędy wszystkich czastek by zna&ła przeszłość i przyszłość \rightarrow przeszłość i przyszłość by stała przed nią otworem. Jest to wizja świata skrajnie deterministycznego. Obecnie raczej upadłej. **Wniosek:** Kupując kefir nie obchodzi nas położenie wszystkich atomów, a właściwo&ci makroskopowe.

Fizyka statystyczna: Jest dziedziną zajmującą się przejściem z informacji mikroskopowej do informacji makroskopowej, która jest obiektem naszego zainteresowania.



Rysunek 1.1: Proces nieodwracalny?

1.2 Pokazy

1.2.1 Cylindry z ulepkiem cukru

Widzimy tu na demonstracji [odwracalność](#). Są dwa rodzaje:

- [odwracalność dynamiczna](#) :

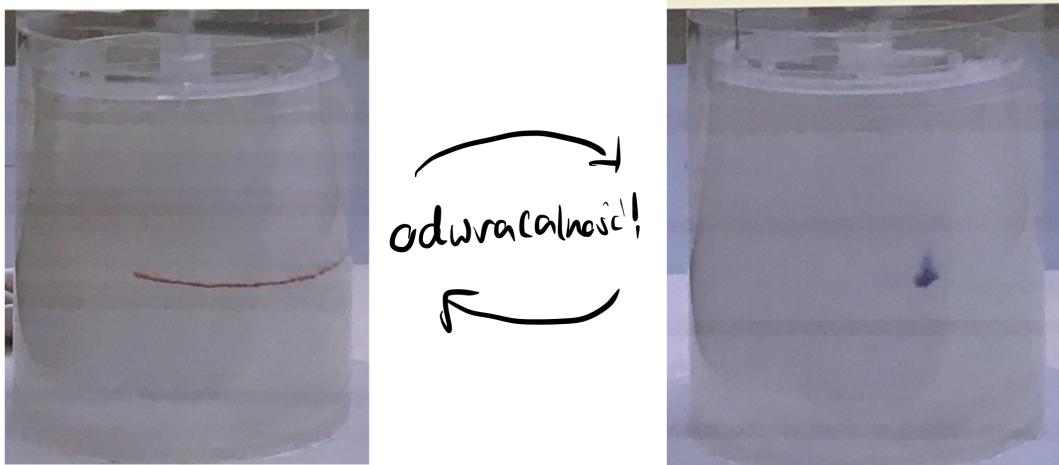
$$m \frac{dv}{dt} = F$$

Wynika ona z dynamiki Newtonowskiej, jest symetryczna względem transformacji $t \rightarrow -t$, $v \rightarrow -v$.

- [odwracalność kinematyczna](#) :

$$0 = m \frac{dv}{dt} = F - \gamma v \implies v = \frac{F}{\gamma}$$

Gdzie γ jest współczynnikiem oporu. Ta odwracalność jest symetryczna względem przekształcenia $F \rightarrow -F$, $v \rightarrow -v$. Ten rodzaj odwracalności zachodzi w lepkich cieczach. Symetryczny względem zmiany kierunku siły i prędkości, ale z czasem nieodwracalnym.



Rysunek 1.2: Demonstracja odwracalności kinematycznej. Działa to tylko dla **lepkiej cieczy**

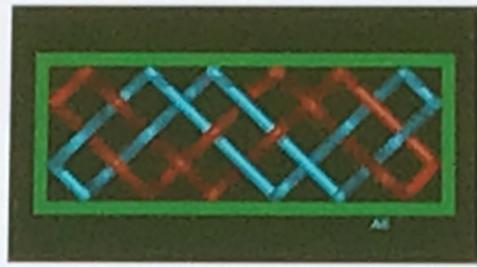
Kolejnym pojęciem które się pojawia jest [ergodyczność](#). Oznacza to, że średnia $\langle x \rangle$ z układu po czasie jest równa średniej po powierzchni. Przykładem takiego układu jest zasadniczo **Bilard bułimowicza** (Patrz Rysunek 1.3). Układ ergodyczny to taki, który po odpowiednio dużym czasie osiąga stan równowagi.

1.3 Model Ehrenfestów

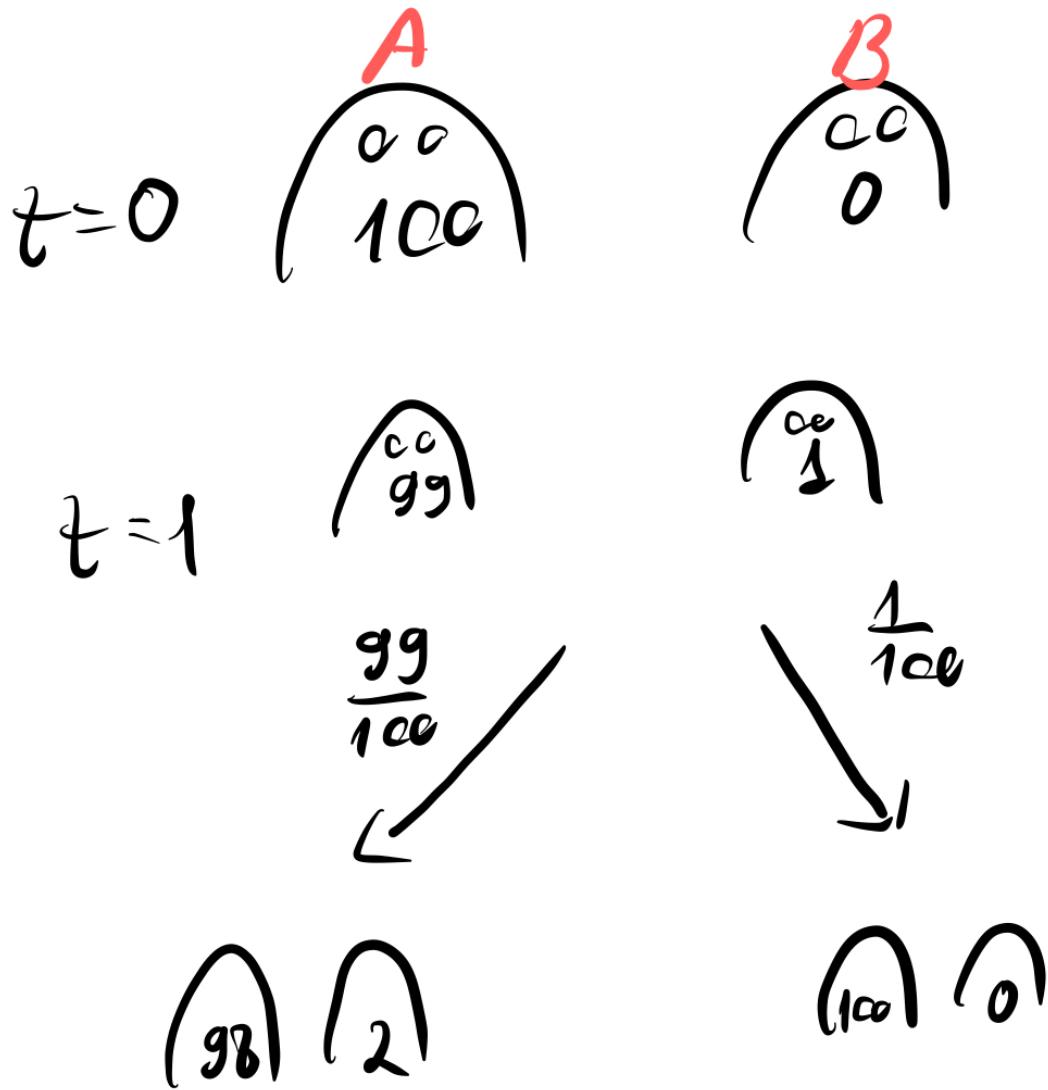
Ergodyczne bilardy



bilard Bunimowicza



Rysunek 1.3: Demonstracja **Bilardu Bunimowicza**. Po prawej bilard prostokątny - Nie Ergodyczny, ponieważ po odpowiednio długim czasie nie uśrednia się rozkład częstotliwości - Nie osiąga równowagi.

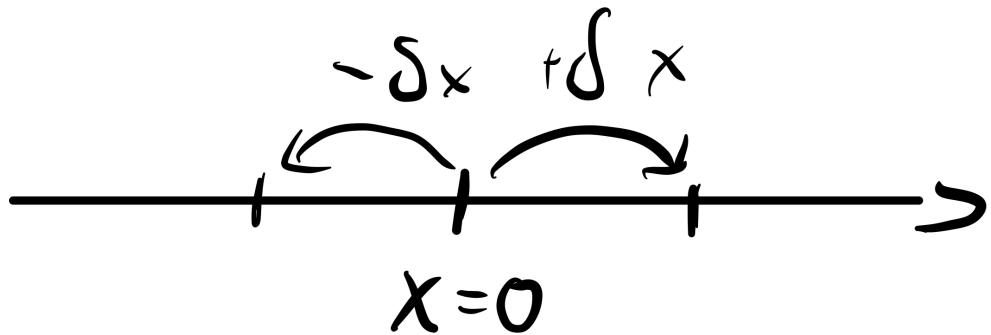


Rysunek 1.4: Demonstracja **Modelu Ehrenfestów**. Bierzemy dwa psy i liczymy sobie $\langle n_a(t) \rangle$. W tym celu patrzymy sobie na [ansambl](#) (zespół) dwójkę psów.

Lecture 2

2.1 Ruch cząstek - Ruchy Browna

Wprowadzamy sobie jak propaguje się cząstka w cieczy w czasie.



Rysunek 2.1: Położenie cząstki

Skoki o δx następują co δt i mamy:

$$\Delta x = \begin{cases} \delta x, & \frac{1}{2} \\ -\delta x, & \frac{1}{2} \end{cases}$$

$$x(n) = x(n-1) + \Delta x$$

$$\langle x(n) \rangle = \langle x(n-1) \rangle = \langle x(n-2) \rangle \dots = \langle x(0) \rangle = 0$$

Wynika, że:

$$x(n)^2 = (x(n-1) + \Delta x)^2 = x^2(n-1) + 2x(n-1)\Delta x + (\Delta x)^2$$

$$\langle x^2(n) \rangle = \langle x^2(n-1) \rangle + 2 \langle x(n-1)\Delta x \rangle + \langle (\Delta x)^2 \rangle$$

Gdzie wiemy, że $2 \langle x(n-1)\Delta x \rangle = 0$ bo kolejne skoki są niezależne, a $\langle (\Delta x)^2 \rangle = (\delta x)^2$
Czyli:

$$\langle x^2(n) \rangle = \langle x^2(n-1) + (\delta x)^2 \rangle$$

$$\langle x^2(n) \rangle = n(\delta x)^2 + \langle x^2(0) \rangle$$

Ale $\langle x^2(0) \rangle = 0$, więc widzimy, że:

$$\langle x(n) \rangle = 0, \quad \langle x^2(n) \rangle = n(\delta x)^2$$

Teraz oznaczmy sobie $n = \frac{T}{\delta t}$, a $\frac{(\delta x)^2}{2\delta t} = D$ - stała dyfuzji. Wtedy dostajemy ruch dyfuzyjny ([Ruch Browna](#)).

$$\langle x^2(n) \rangle = 2T \frac{(\delta x)^2}{2\delta t}$$

Dokładna definicja ruchu Browna to:

$$\text{ruch Browna} = \begin{cases} \langle x^2(n) \rangle = 2DT \\ \langle x(n) \rangle = 0 \end{cases} \quad \text{gdzie } x = vt, \quad t = \frac{L}{v}, \quad T = \frac{L^2}{2D}$$

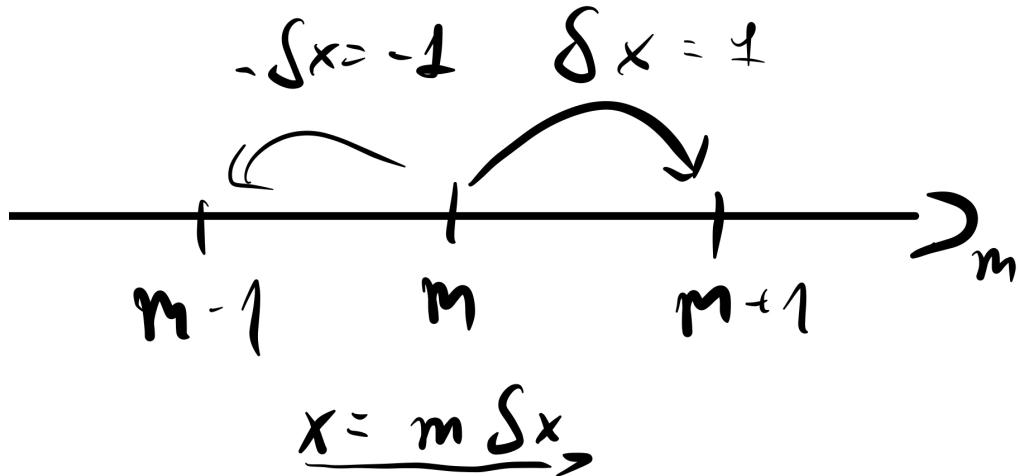
gdzie L - odległość.

Przykładowe wartości:

Bakteria - $L \sim 10^{-4}$ wtedy $D \sim 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ a czas dyfuzji $t = \frac{L^2}{2D} = 5 \cdot 10^{-4} \sim (0.5) \text{ ms}$ ale np z jednego końca auli na drugi szło by to miesiąc.

Takeaway - Zapachy nie transportują się dyfuzyjnie!

2.2 Równanie Master



$$x = m\delta x \rightarrow, t \pm 1 = t \pm \delta t$$

$$P(m, t+1) = \frac{1}{2}P(m+1, t) + \frac{1}{2}P(m-1, t)$$

$$P(m, t+1) - P(m, t) = \frac{1}{2}(P(x+\delta x, t) - 2P(x, t) + P(x-\delta x, t))$$

co jest drugą pochodną w punkcie x :

$$P(m, t+1) - P(m, t) = \frac{1}{2}\delta x \left(\frac{P(x+\delta x, t) - P(x, t)}{\delta x} - \frac{P(x, t) - P(x-\delta x, t)}{\delta x} \right)$$

$$P(m, t+1) - P(m, t) = \frac{1}{2}(\delta x)^2 \left(P' \left(x + \frac{\delta x}{2}, t \right) - P' \left(x - \frac{\delta x}{2}, t \right) \right)$$

co na mocy *central limit theorem* tłumaczy się na:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{P(x, t+\delta t) - P(x, t)}{\delta t} = \frac{(\delta x)^2}{\delta t} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}$$

$$\text{po przejściu do granic: } \delta t \rightarrow 0, \quad \delta x \rightarrow 0, \quad \frac{\delta x^2}{\delta t} = \text{const.}$$

Dostajemy równanie dyfuzji:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \quad (2.1)$$

Co dla

$$P(x, t=0) = \delta(x)$$

Daje nam rozkład prawdopodobieństwa występowania punktu w jakimś x przy dyfuzji wygląda:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (2.2)$$

Czyli rozkład Gaussa, widoczny na Rysunku 2.2.

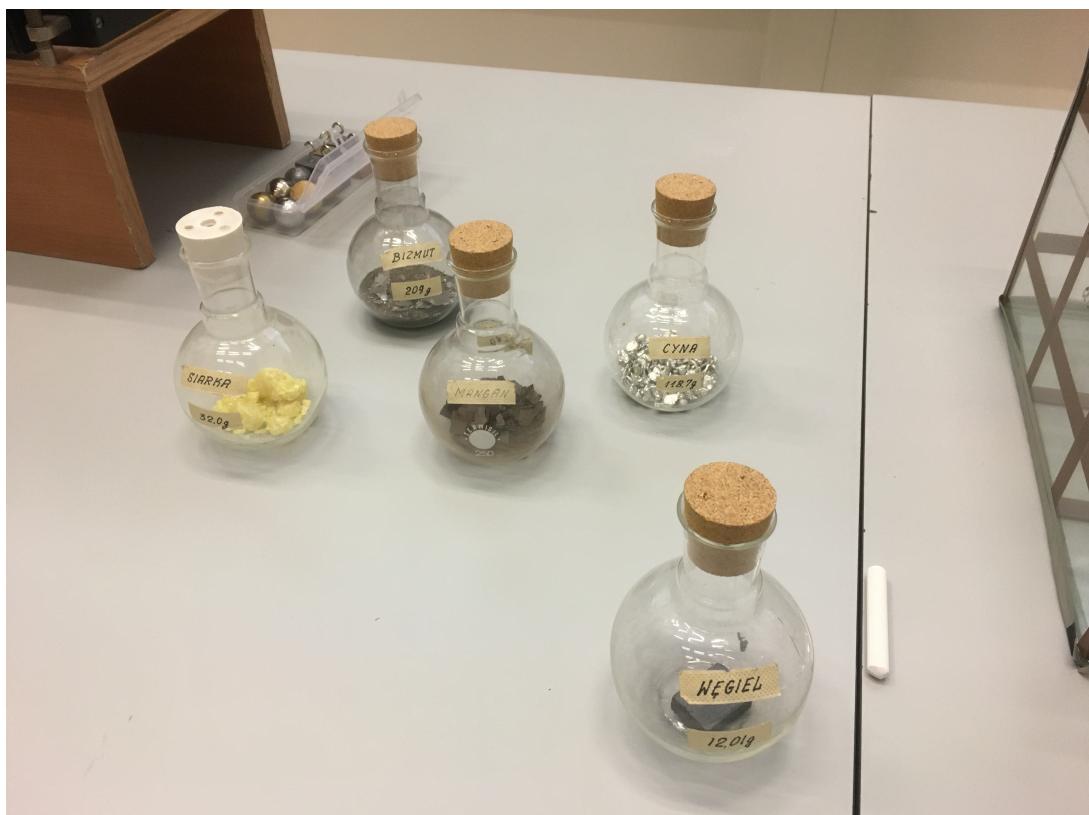
2.3 Demonstracje



Rysunek 2.2: Jeden mol powietrza

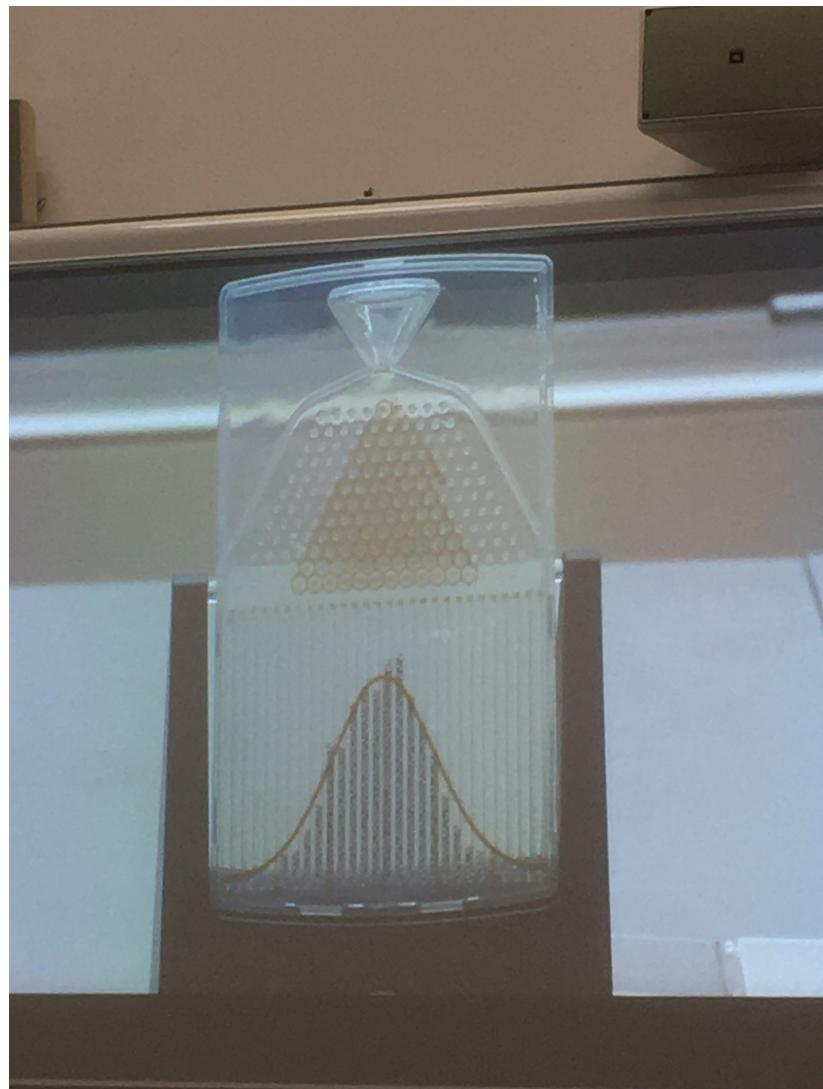
Teaser na przyszłość, dyfuzja z dodatkowym członem od pola siły.

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} - \frac{\partial F}{\partial \gamma} P \quad (2.3)$$



Rysunek 2.3: Jeden mol innych rzeczy

S



Rysunek 2.4: Przykładowy [Rozkład Gaussa](#) uzyskany ze spadających kulek

2.4 Wracamy do Modelu Erhnerstów

$$P(n, t+1) = \frac{n+1}{N} P(n+1, t) + \left(1 - \frac{n-1}{N}\right) P(n-1, t) \quad (2.4)$$

$$P(0, t+1) = \frac{1}{N} P(1, t) \quad (2.5)$$

$$P(N, t+1) = \left(1 - \frac{N-1}{N}\right) P(N-1, t) \quad (2.6)$$

Szukamy rozwiązania niezależnego od czasu - $p^{eq}(n)$. Z równania 2.5 wynika:

$$p^{eq}(0) = a, \quad p^{eq}(1) = Na, \quad p^{eq}(n) = \binom{N}{n} a$$

Udowodnijmy przez indukcję:

$$\begin{cases} p^{eq}(n-1) = a \binom{N}{n-1} \\ p^{eq}(n) = a \binom{N}{n} \end{cases}$$

Teraz biorąc równanie 2.4 wyżej:

$$p^{eq}(n+1) \frac{n+1}{N} = a \left[\binom{N}{n} \binom{N}{n-1} \frac{N-n+1}{N} \right]$$

Pamiętając o tożsamości:

$$\binom{N}{n} = \binom{N-1}{n} + \binom{N-1}{n-1} \quad \text{dostajemy:}$$

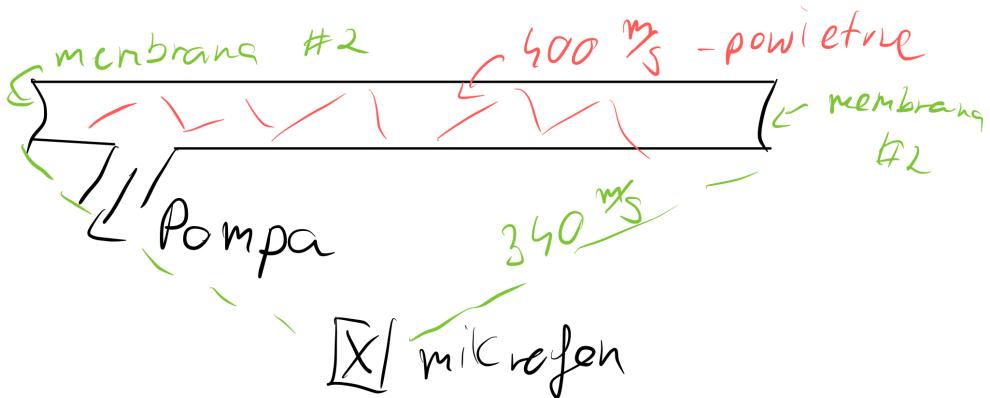
$$p^{eq}(n+1) = a \frac{N}{n+1} \left[\left\{ \binom{N-1}{n} + \binom{N-1}{n-1} \right\} - \left\{ \binom{N-1}{n-1} + \binom{N-1}{n-2} \right\} \cdot \frac{N-n+1}{N} \right]$$

$$p^{eq}(n+1) = a \frac{N}{n+1} \left[\frac{(N-1)!N}{n!(N-1-n)!(n+1)} + \frac{(N-1)!}{(n-2)!(N-n)!(n+1)} - \frac{(N-1)!}{(n-2)!(N-n)!(n+1)} \right]$$

$$p^{eq}(n+1) = a \binom{N}{n+1}$$

$$\implies p^{eq}(n) = a \binom{N}{n}$$

Lecture 3



Rysunek 3.1: Doświadczenie pokazujące jaka jest prędkość cząsteczek powietrza w temperaturze pokojowej, tj. 400 m/s.

Powrót do 2 psów: Na ostatnim wykładzie dostaliśmy równanie na równowagę. Wracamy do tego i idziemy dalej:

$$p^{eq}(n) = a \binom{N}{n}$$

Gdzie stała a jest równa:

$$\sum_0^N a \binom{N}{n} = 1$$

pamiętając o tym, że:

$$(a+b)^N = \sum_0^N \binom{N}{n} + a^n + b^n \quad \text{co po wstawieniu } a = b = 1$$

$$2^N = \sum_0^N \binom{N}{n} \implies a = \frac{1}{2^N}$$

Możemy sobie to rozumieć jako fakt, że p^{eq} odpowiada przyjęciu, że wszystkie możliwości są równe prawdopodobne.

Inaczej jeszcze patrząc na to; Wyobraźmy sobie, że każda pchła jest rozróżnialna i może być albo na Azorze albo na Burku. Wtedy takich możliwości jest 2^N i spośród nich $\binom{N}{n}$ z nich jest na Azorze.

Definicje stanów

Mikrostan - Informacja o położeniu każdej ze pcheł

Makrostan - Informacja ile jest pcheł na Azorze

Jednemu makrostanowi¹ będzie odpowiadać wiele mikrostanów². W szczególności:

- Makrostanowi ”wszystkie pchły na Azorze” odpowiada 1 mikrostan
- Makrostanowi $50\% - 50\%$ odpowiada $\binom{N}{N/2}$ mikrostanów,³ czyli prawie wszystkie z dokładnością do $\sim N$.

Teraz wyobraźmy sobie, że układ osiąga stan równowagi. Wyprowadzimy sobie tutaj [warunek równowagi szczegółowej](#):

$$\begin{aligned}
 p^{eq}(n)p(n \rightarrow n+1) &= p^{eq}(n+1)p(n+1 \rightarrow n) \\
 (1 - \frac{n}{N}) &= \frac{N-n}{N} \\
 p^{eq}(n+1) &= \frac{N-n}{n+1} \frac{N-(n-1)}{n} \\
 p^{eq}(n+1) &= \frac{(N-n)\dots N}{(n+1)n(n-1)\dots 1} p^{eq}(0)^4 \\
 p^{eq}(n+1) &= \frac{N!}{(N-n-1)!(n+1)!} a \\
 p^{eq}(n+1) &= \binom{N}{n+1} a \\
 p^{eq}(n) &= \binom{N}{n} a
 \end{aligned}$$

Teraz sprawdźmy, czy jesteśmy w stanie policzyć średnią liczbę pcheł na Azorze w funkcji czasu $\rightarrow \langle n(t) \rangle$, tj. ile średnio zmieni się n przy jednym skoku pchły?

$$\begin{cases} p = \frac{N-n}{N}, & \text{”} + 1 \text{”} \\ p = \frac{n}{N}, & \text{”} - 1 \text{”} \end{cases}$$

Czyli zbadamy sobie zależność:

$$\langle n(t+1) \rangle - \langle n(t) \rangle = 1 - \frac{2 \langle n(t) \rangle}{N}$$

¹ n pcheł na Azorze

² Dokładniej $\binom{N}{n}$

³ Z tym, że $\binom{N}{N/2} \approx \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} \approx \frac{N^N}{(N/2)^{N/2}(N/2)^{N/2}} = 2^N$

⁴ $= a$

$$\begin{aligned}\langle n(t+1) \rangle &= 1 - \frac{2\langle n \rangle}{N} + \langle n \rangle, \quad n = \frac{N}{2} + m \\ \langle n(t+1) \rangle &= \langle n(t) \rangle \left(1 - \frac{2}{N}\right) + 1 \\ \langle m(t+1) \rangle + \frac{N}{2} &= \left\langle \left(\frac{N}{2} + m\right) \left(1 - \frac{2}{N}\right) \right\rangle + 1 \\ \langle m(t+1) \rangle &= \left(1 - \frac{2}{N}\right) m(t) = \left(1 - \frac{2}{N}\right)^2 m(t-1) \\ \langle m(t) \rangle &= \left(1 - \frac{2}{N}\right)^t \frac{N}{2}\end{aligned}$$

Gdzie bierzemy:

- t - liczba kroków
- τ - czas między skokami
- $T = t\tau$ - czas
- $\frac{1}{N\tau} = \gamma = \text{const.}$ - ułamek pcheł, który przeskakuje w ciągu jednostki czasu.

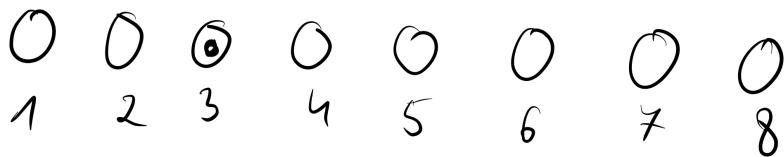
I teraz przejdziemy do granicy $N \rightarrow \infty, \tau \rightarrow 0$:

$$\langle f(t) \rangle = \left\langle \frac{2m(t)}{N} \right\rangle^5 = \left(\left(1 - \frac{2}{N}\right)^{-\frac{2}{N}} \right)^{-\frac{2T}{N\tau}}$$

Co daje nam zanik wykładniczy:

$$\langle f(t) \rangle = e^{-2T\gamma}$$

Mierzenie informacji

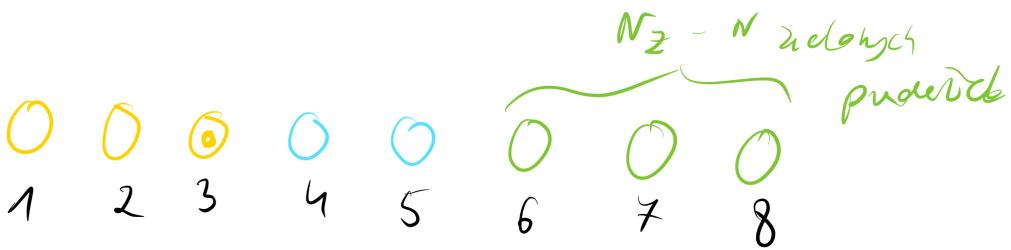


} pytania wskazują na potoczenie monety w 2^3 pudełach

Rysunek 3.2: Osiem identycznych pudełek.

Jak widać na Rysunku 3.2, nasza **Informacja** to będzie:

$$\begin{aligned}N &= 2^n \\ \log N &= n \log 2 \\ n &= \frac{\log N}{\log 2} = k \log N\end{aligned}$$



Pudełka są kolorowe

Zostać pytań : $n = k \log N_z$

Rysunek 3.3: Osiem kolorowych pudełek

Teraz jak widzimy na Rysunku 3.3, gdy pudełka mają dodatkową cechę rozróżniającą je, to zdobywając ją możemy zawęzić sobie pole wyboru. Teraz wyobrażamy sobie, że mamy szpiega, który nam ma powiedzieć w pudełku jakiego koloru jest moneta w tym układzie.

Bez kolorów mieliśmy do zadania $n = k \log N$ pytań, zaś wraz z kolorami mamy $n = k \log N_z$ pytań, czyli to jak dużo informacji dostarczył nam szpieg (ilu pytań nam oszczędził) wyrazi się jako: $I_z = k \log N - k \log N_z = -k \log\left(\frac{N_z}{N}\right)$. Gdzie $\frac{N_z}{N}$ jest jednocześnie procentem pudełek koloru który nam wskazał szpieg (tu: zielonych), jak i prawdopodobieństwem, że moneta jest w pudełku tego koloru. Ogólnie daje nam to:

$$I_i = -k \log p_i$$

Teraz średnią miarę tego naszego 'zdziwienia ilością informacji od szpiega' oznaczmy wzorem:

$$I = \sum_i -kp_i \log p_i$$

Jest to [Informacja Shannona](#). Inna nazwa to [Entropia Informacyjna Shannona](#).

Wnioski:

1. Dla rozkładu równowagowego (wszystkie zdarzenia równoprawdopodobne) $p_i = \frac{1}{N}$, N - liczba zdarzeń.

$$I = \sum_i -k \frac{1}{N} \log \frac{1}{N} = k \log N$$
2. Dla rozkładu maksymalnie nierównowagowego $p_1 = 1, p_2 = \dots = 0$. Wtedy $I = 0$.
3. Można pokazać, że rozkład równowagowy maksymalizuje Entropię. Jest to tzw twierdzenie Jensaena dla funkcji wklęszych. **Zdjęcie wklej**

⁵Względna nadwyżka

Lecture 4

4.1 Entropia wg Gibbsa i wg Boltzmannna

4.1.1 Wzór J.W.Gibbsa

$$S = -k \sum_i p_i^1 \log p_i$$

Joseph Willard Gibbs (1893 - 1903) *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (1907)

4.1.2 Wzór Boltzmannna

$$S = k \log W^2$$

4.2 Psy Ehrenfersta

4.2.1 Entropia Gibbsa

- G_m - liczba mikrostanów odpowiadających makrostanom m , $G_m = \binom{N}{m}$
- $P_m(t)$ - prawdopodobieństwo makrostanu (m pcheł na Azorze)
- $p_i(t)$ - prawdopodobieństwo mikrostanu, $p_i(t) = \frac{P_m(t)}{G_m(t)}$ ³

¹Prawdopodobieństwo wystąpienia mikrostanu

²Liczba mikrostanów

³Wszystkie mikrostany odpowiadające makrostanom $m(i)$ są równoprawdopodobne.

Entropia

$$\begin{aligned}
 S &= -k \sum_{i=1}^{2^N} p_i \log p_i = {}^4 - k \sum_m G_m \frac{P_m}{G_m} \log \frac{P_m}{G_m} \\
 S &= \underbrace{-k \sum_m P_m \log P_m}_5 + \underbrace{\sum_m P_m \overbrace{(k \log G_m)}^6}_7
 \end{aligned}$$

Czyli finalnie wzór na **Entropię Boltzmanna**:

$$S_B = k \log G_m$$

Teraz idziemy dalej, pokażemy, że Entropia wzrasta. Zdefiniujmy:

$\pi_m = \frac{P_m}{G_m}$ - prawdopodobieństwo wystąpienia mikrostanu odpowiadającego makrostanowi m . Czyli:
 $P_m = \pi_m G_m \implies$

$$S = - \sum_m \pi_m G_m \log \pi_m$$

Pokażemy, że:

$$\underbrace{- \sum \pi_m(t+1) G_m(t+1)}_{S(t+1)} \geq \underbrace{- \sum \pi_m(t) G_m \log \pi_m(t)}_{S(t)}$$

Teraz skorzystamy z twierdzenia Jensena i Równania Master:

Funkcja $\phi(x) = x \log x$ jest wypukła \implies

$$\phi\left(\sum_i \alpha_i x_i\right) \leq \sum_i \alpha_i q(x_i)$$

Równanie Master:

$$\begin{aligned}
 P_m(t+1) &= \frac{m+1}{N} P_{m+1}(t) + \left(1 - \frac{m-1}{N}\right) P_{m-1}(t) \\
 \pi_m(t+1) &= \frac{m+1}{N} \pi_{m+1}(t) \frac{G_{m+1}}{G_m} + \left(1 - \frac{m-1}{N}\right) \pi_{m-1}(t) \frac{G_{m-1}}{G_m} \\
 \pi_m(t+1) &= \underbrace{\frac{m}{N}}_{\alpha_1} \pi_{m-1}(t) + \underbrace{\left(1 - \frac{m}{N}\right)}_{\alpha_2} \pi_{m+1}(t) \\
 \alpha_1 + \alpha_2 &= 1, \quad \varphi(x) = x \log x \\
 \varphi(\alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2) &\leq \alpha_1 q(x_1) + \alpha_2 q(x_2) \\
 \pi_m(t+1) \log \pi_m(t+1) &\leq \frac{m}{N} \pi_{m-1}(t) \log \pi_{m-1}(t) + \left(1 - \frac{m}{N}\right) \pi_{m+1}(t) \log \pi_{m+1}(t)
 \end{aligned}$$

⁷Wymierny stopień obsadzeni różnych makrostanów

⁷Entropia Boltzmanna odpowiadająca makrostanom M

⁷Średnia entropia Boltzmanna

⁷Tu zmiana indeksu sumowania, na sumowanie po makrostanach a nie mikrostanach

Teraz przemnóżmy przez G_m i wysumujmy po m , daje nam to:

$$\underbrace{\sum_{m=0}^N \pi_m(t+1) G_m}_{-S_G(t+1)} \leq \underbrace{\sum_{m=0}^N G_m \frac{m}{N} \pi_{m-1}(t) \log \pi_{m-1}(t)}_{N1} + \underbrace{\sum_{m=0}^N G_m \left(1 - \frac{m}{N}\right) \pi_{m+1}(t) \log \pi_{m+1}(t)}_{N2}$$

$$N1 = \sum_{n=0}^{N-1} \binom{N-1}{n} \pi_n \log \pi_n, \quad N2 = \sum_{n=0}^{N-1} \binom{N-1}{n-1} \pi_n \log \pi_n$$

Czyli:

$$N1 + N2 = \sum_{n=0}^{N-1} \pi_n \log \pi_n \left(\binom{N-1}{n} + \binom{N-1}{n-1} \right) + \pi_N \log \pi_N + \pi_0 \log \pi_0$$

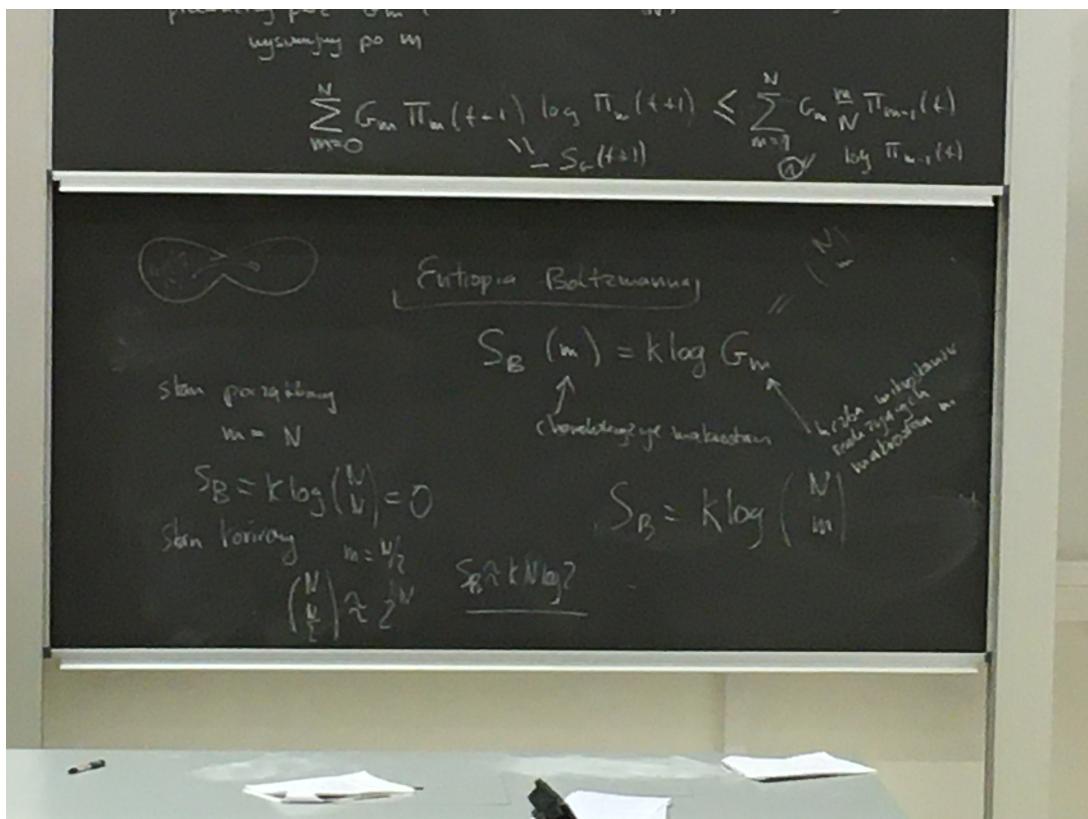
$$= \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} \pi_n(t) \log \pi_n(t) = -S_G(t)^8$$

Czyli:

$$S_G(t+1) \geq S_G(t)$$

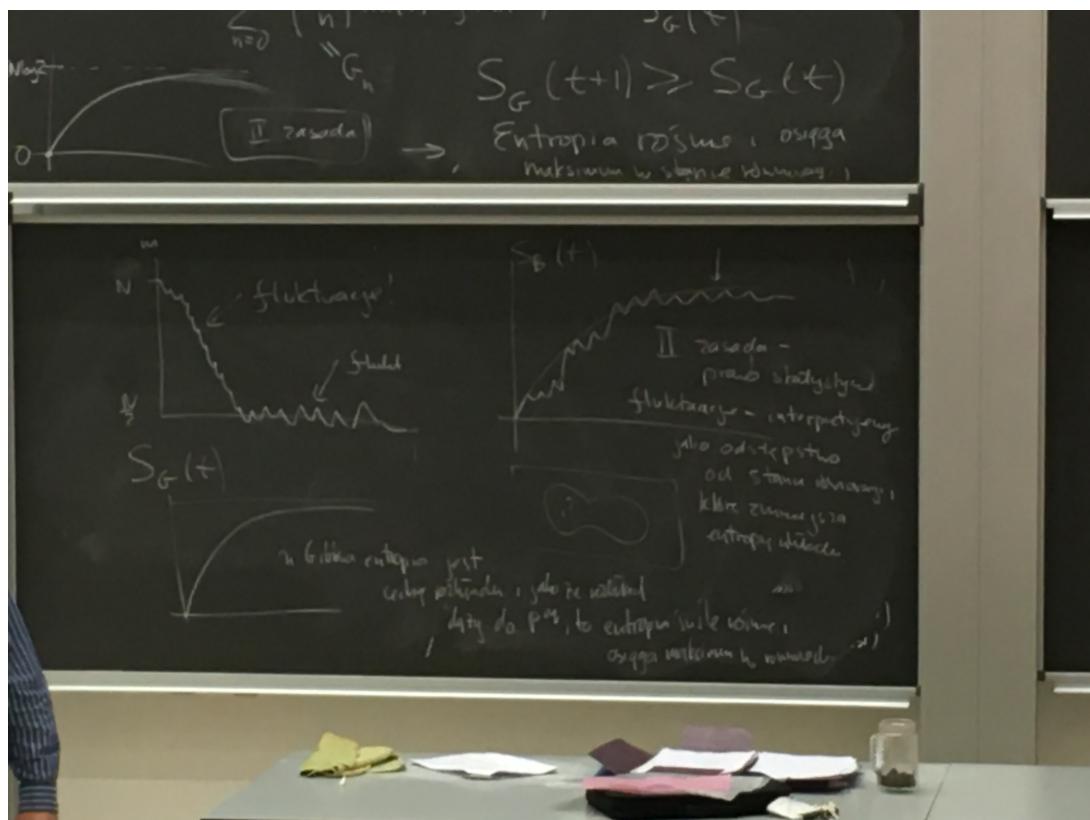
Czyli Entropia rośnie i osiąga maksimum w stanie równowagi <- [Druga Zasada Termodynamiki](#)
 A teraz co się dzieje w Entropią Boltzmanna? TL;DR -> Dla niej jest to tylko statystycznie, bo są fluktuacje które mogą być duże.

Przepisz ze zdjęcia



Rysunek 4.1: Przepisz to

⁸Entropia Gibbsa



Rysunek 4.2: Przepisz to

Główne postulaty fizyki Statystycznej: (By Boltzmann)

- W układzie makroskopowym procesy spontaniczne (dzierające się po usunięciu więzów) Przebiegają tak, że liczba mikrostanów odpowiadających danemu makrostanowi rośnie⁹
- Stanowi równowagi odpowiada makrostan, który realizuje największa liczba mikrostanów.
- Jeśli układ izolowany jest w stanie równowagi, to wszystkie stany można traktować jako równo prawdopodobne. <- postulat równych prawdopodobieństw *a priori*

⁹Z dokładnością do fluktuacji

Lecture 5

5.1 Przeniosło Time

Przy Erhenferstów once again:

Niech liczba pcheł $N = 20000$

Prawdopodobieństwo liczby n pcheł: $p(n) = \frac{1}{2^N} (Nn)$ Side note: $N! = N^N e^{-N} \sqrt{a\pi N}$, Czas dojścia do stanu $\approx \frac{1}{p(n)}$ Czyli w szczególności wiedząc, że $p(0) = \frac{1}{2^N}$, $p(\frac{N}{2}) = \frac{1}{2^N} \binom{N}{\frac{N}{2}}$:

$$T_0 = \frac{1}{p(0)} = 2^N = 2^2 0000 \approx (2^1 0)^2 000 \approx (10^3)^2 000 - \text{absurdalnie duża liczba}$$

Za to prawdopodobieństwo dojścia do stanu pół na pół:

$$p(N/2) = \frac{1}{2^N} \binom{N}{\frac{N}{2}} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{(\frac{N}{2})!(\frac{N}{2})!} \approx \frac{2}{\sqrt{2\pi N}}$$

Czyli czas dojścia:

$$T_{\frac{N}{2}} \approx \frac{1}{p(N/2)} = \frac{\sqrt{2\pi}\sqrt{N}}{2} = 100\sqrt{\pi} \approx 177 \text{ s}$$

Rozkład stanów prawdopodobnych ma ształt bardzo cienkiego Gaussa **Przepisz ze zdjęcia z tel.**
Side note: 1 Angstrom **Znajdź symbol** = 10^{-10}

5.2 Granica Termodynamiczna

Weźmy:

- Komórki o objętości $V_0 = 1$
- V - komórek = liczba komórek = objętość w tej jednostce

Teraz wprowadźmy nowe pojęcie:

Granica Termodynamiczna

Granica termodynamiczna, tj:

$$N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \quad \frac{N}{V} = \varrho = \text{const.}$$

Teraz:

$$\Sigma = \binom{V}{N} = \frac{V!}{N!(V-N)!} = ^1$$

¹ $\varrho = \frac{N}{V}$, $N = \varrho V$, $(V-N) = V(1-\varrho)$

$$\Sigma = \frac{V!}{(\varrho V)!(V(1-\varrho))!}$$

$$S = k \log \Sigma = k(V \log V + \log(\sqrt{2\pi V}) - \varrho V \log(\varrho V) - \log(\sqrt{2\pi \varrho V})) - V(1-\varrho) \log V - V(1-\varrho) \log(1-\varrho) - \log \sqrt{2\pi V(1-\varrho)}$$

$$S = k[V \log V - \varrho V \log(\varrho V) - V(1-\varrho) \log V - V(1-\varrho) \log(1-\varrho)]$$

$$S = V k[-\varrho \log \varrho - (1-\varrho) \log(1-\varrho)]$$

Wniosek - Entropia jest funkcja Ekstensywną (skaluje się z liczbą częstek), $S(\alpha N) = \alpha S(N)$
Teraz niech $S = f(x)$ i rozpiszmy ją jako:

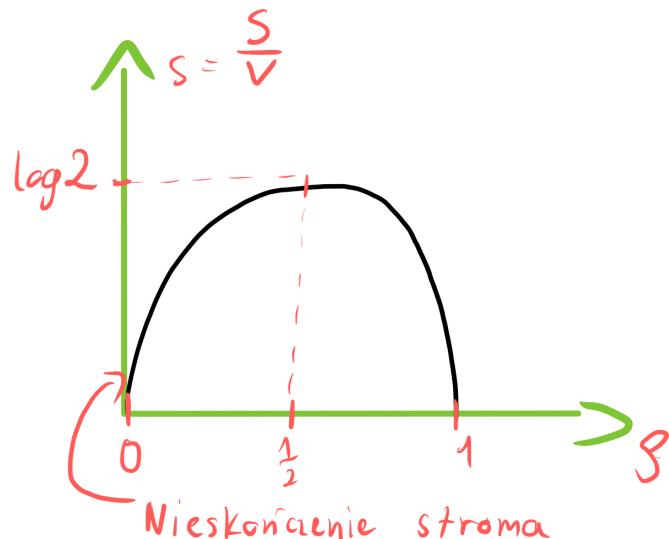
$$f(x) = -x \log x - (1-x) \log(1-x)$$

Wtedy jej pochodna to

$$f'(x) = -\log x + \log(1-x) + \frac{1-x}{1-x} = -\log x + \log(1-x) = 0$$

Czyli musi zachodzić $f'(x) = \log x = \log(1-x) \implies x = \frac{1}{2}$

Wynika z tego, że



Rysunek 5.1: Wykres entropii na jednostkę objętości w funkcji gęstości pcheł na Azorze

5.3 Maksymalizacja Entropii

Teraz dzielimy sobie układ na dwie objętości: $V/2$ i $V/2$. Teraz niech N_L - liczba z lewej, N_P - liczba z prawej. Wtedy:

$$\varrho_L = \frac{N_L}{V/2}$$

$$N_L = \frac{V}{2} \varrho_L$$

$$\varrho_P = \frac{N_P}{V/2}$$

$$N_P = \frac{V}{2} \varrho_P$$

Daje to:

$$\begin{aligned} N_L + N_P &= N \\ \frac{V}{2}\varrho_L + \frac{V}{2}\varrho_P &= V\varrho \\ \varrho_L + \varrho_P &= 2\varrho \end{aligned}$$

Weźmy:

$$\log \Sigma = \log \binom{V/2}{N_L} \binom{V/2}{N_P} = \log \frac{\frac{V}{2}}{(\frac{V}{2}\varrho_L)!(\frac{V}{2}(1-\varrho_L))!} \frac{\frac{V}{2}}{(\frac{V}{2}\varrho_P)!(\frac{V}{2}(1-\varrho_P))!} = \dots^2 = 0$$

Czyli wiemy, że:

$$No.1 = \frac{V}{2}(-\varrho_L \log \varrho_L - \frac{V}{2}(1 - \varrho_L \log(1 - \varrho_L))), \quad No.2 = \frac{V}{2}(-\varrho_P \log \varrho_P - (1 - \varrho_P \log(1 - \varrho_P)))$$

Czyli:

$$S = k \frac{V}{2} [\varrho_L \log(\varrho_L) - (1 - \varrho_L) \log(1 - \varrho_L) - \varrho_P \log(\varrho_P) - (1 - \varrho_P) \log(1 - \varrho_P)]$$

Dalej daje to:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{d\varrho_L} &= -k \frac{V}{2} \log \left\{ \frac{\varrho_L(1-2\varrho+\varrho_L)}{(1-\varrho_L)(2\varrho-\varrho_L)} \right\} = 0 \implies \\ \varrho_L(1-2\varrho+\varrho_L) &= (1-\varrho_L)(2\varrho-\varrho_L) \implies \\ \varrho_L &= \varrho_R = \varrho \end{aligned}$$

Teraz sprawdźmy ze wzoru na pochodną Wstaw referencję $\frac{dS}{d\varrho_L}$ co sie stanie jak $\varrho_L = \varrho + \Delta\varrho$ i $\varrho_R = \varrho - \Delta\varrho$:

$$\frac{dS}{d\varrho_L} = -\frac{kV}{2} \log \left\{ \frac{(\varrho - \Delta\varrho)(1 - \varrho) - \Delta\varrho}{(\varrho + \Delta\varrho)(1 - \varrho) + \Delta\varrho} \right\}$$

Czyli wtedy entropia maleje.

Wniosek: Entropia (maksymalna liczba konfiguracji) jest maksymalizowana tylko i wyłącznie gdy $\varrho_L = \varrho_R$

²Po dokładny rachunek patrz załącznik A.1 [Dopisz referencje](#)

Spis treści

1		2
1.1	Problem wielu ciał	2
1.2	Pokazy	3
1.2.1	Cylindry z ulepkim cukru	3
1.3	Model Ehrenfestów	3
2		5
2.1	Ruch cząstek - Ruchy Browna	5
2.2	Równanie Master	6
2.3	Demonstracje	7
2.4	Wracamy do Modelu Ehrenferstów	10
3		11
4		15
4.1	Entropia wg Gibbsa i wg Boltzmanna	15
4.1.1	Wzór J.W.Gibbsa	15
4.1.2	Wzór Boltzmanna	15
4.2	Psy Ehrenfersta	15
4.2.1	Entropia Gibbsa	15
5		19
5.1	Przenosło Time	19
5.2	Granica Termodynamiczna	19
5.3	Maksymalizacja Entropii	20
A Długaśne wyprowadzenia wzorów		27
A.1	Lecture 1	27
A.2	Lecture 2	27
A.3	Lecture 3	27
A.4	Lecture 4	27
A.5	Lecture 5	27

Spis rysункów

1.1	Proces nieodwracalny?	2
1.2	Demonstracja odwracalności kinematycznej. Działa to tylko dla lepkiej cieczy	3
1.3	Demonstracja Bilardu Banimowicza . Po prawej bilard prostokątny - Nie Ergo- dyczny, ponieważ po odpowiednio długim czasie nie uśrednia się rozkład cząstek - Nie osiąga równowagi.	4
1.4	Demonstracja Modelu Ehrenfestów . Bierzemy dwa psy i liczymy sobie $\langle n_a(t) \rangle$. W tym celu patrzymy sobie na ansambl (zespół) dwójkę psów.	4
2.1	Położenie cząstki	5
2.2	Jeden mol powietrza	7
2.3	Jeden mol innych rzeczy	8
2.4	Przykładowy Rozkład Gaussa uzyskany ze spadających kulek	9
3.1	Doświadczenie pokazujące jaka jest prędkość cząsteczek powietrza w temperaturze pokojowej, tj. 400 m/s.	11
3.2	Osiem identycznych pudełek.	13
3.3	Osiem kolorowych pudełek	14
4.1	Przepisz to	17
4.2	Przepisz to	18
5.1	Wykres entropii na jednostkę objętości w funkcji gęstości pcheł na Azorze	20
A.1	Wyprowadzenie wzoru na maksymalizację entropii	27
A.2	Wyprowadzenie wzoru na maksymalizację entropii cz.2	28

Indeks

ansambl, 4

Demon Laplace'a, 2

Druga Zasada Termodynamiki, 17

Entropia, 16

Informacyjna Shannona, 14

ergodyczność, 3

Fizyka statystyczna, 2

Granica Termodynamiczna, 19

Informacja, 13

Informacja Shannona, 14

Makrostan, 12

Mierzenie informacji, 13

Mikrostan, 12

odwracalność, 3

dynamiczna, 3

kinematyczna, 3

Problem wielu ciał, 2

Rozkład Gaussa, 9

Ruch Browna, 6

warunek równowagi

szczegółowej, 12

Załączniki

Dodatek A

Długaśne wyprowadzenia wzorów

Dopisz komendy na to

A.1 Lecture 1

A.2 Lecture 2

A.3 Lecture 3

A.4 Lecture 4

A.5 Lecture 5

The image shows a handwritten derivation of the entropy formula. It starts with the inequality $\log \sum = \log N \leq N \log N - N$. This is followed by two separate derivations:

Derivation 1 (left side):
$$\begin{aligned} &= \sum \log \frac{\lambda}{N} - \sum -\left(\frac{\lambda}{N} s_L\right) \log\left(\frac{\lambda}{N} s_L\right) + \sum s_L - \frac{\lambda}{N} (1-s_L) \log\left[\frac{\lambda}{N} (1-s_L)\right] + \frac{\lambda}{N} (\lambda - s_L) \quad \textcircled{1} \\ &+ \frac{\lambda}{N} \log \frac{\lambda}{N} - \sum -\frac{\lambda}{N} s_P \log\left(\frac{\lambda}{N} s_P\right) + \sum s_P - \frac{\lambda}{N} (1-s_P) \log\left[\frac{\lambda}{N} (1-s_P)\right] + \frac{\lambda}{N} (\lambda - s_P) \end{aligned}$$

Derivation 2 (right side):
$$\begin{aligned} &= \frac{\lambda}{N} \log \frac{\lambda}{N} - s_L \frac{\lambda}{N} \log \frac{\lambda}{N} - \lambda \frac{\lambda}{N} \log(s_L) - \frac{\lambda}{N} (1-s_L) \log \frac{\lambda}{N} - \frac{\lambda}{N} (1-s_L) \log(1-s_L) = \\ &= \log\left(\frac{\lambda}{N}\right) \left[\frac{\lambda}{N} - s_L \frac{\lambda}{N} - \frac{\lambda}{N} + s_L \frac{\lambda}{N} \right] = 0 \quad \frac{\lambda}{N} (-s_L \log s_L) - \frac{\lambda}{N} (1-s_L) \log(1-s_L) = \textcircled{1} \\ &\quad \frac{\lambda}{N} \left[-s_P \log(s_P) - (1-s_P) \log(1-s_P) \right] \quad \textcircled{2} \end{aligned}$$

Final result:
$$S = -k \sum \left\{ -s_L \log(s_L) - (1-s_L) \log(1-s_L) - s_P \log(s_P) - (1-s_P) \log(1-s_P) \right\}$$

Załącznik A.1: Wyprowadzenie wzoru na maksymalizację entropii

$$\begin{aligned}
 \frac{dS}{dS_L} &= -k \frac{1}{2} \left\{ \log \pi + \sqrt{-\log(1-\pi)} - \lambda + \log(2\pi - S_L) - \lambda + \log(1-2\pi + S_L) + \lambda \right\} = \\
 &= -k \frac{1}{2} \log \left\{ \frac{S_L(1-2\pi+S_L)}{(1-\pi)(2\pi-S_L)} \right\} = 0 \Rightarrow S_L(1-2\pi+S_L) = (1-\pi)(2\pi-S_L) \\
 \frac{S_L(1-2S_L+S_L)}{(1-\pi)(2S_L-S_L)} &= 1 \quad 2S_L - 2\pi S_L + S_L^2 = 2\pi - \pi - 2\pi S_L + S_L^2 \\
 2S_L &= 2\pi \Rightarrow S_L = S_P = \pi
 \end{aligned}$$

Załącznik A.2: Wyprowadzenie wzoru na maksymalizację entropii cz.2