

# Termodynamika R 2021/2022

Kacper Cybiński

21 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  $\sim 45$  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".

# Wykład 1

## Wstęp, Ergodyczność

### 1.1 Problem wielu ciał

Dla problemu 3 ciał pierwsze znalezione stabilne rozwiązanie zostało opisane przez Lagrange'a. Jest to ruch po okręgu, a w  $\sim 1990$  opisano też stabilną orbitę po ósemce.

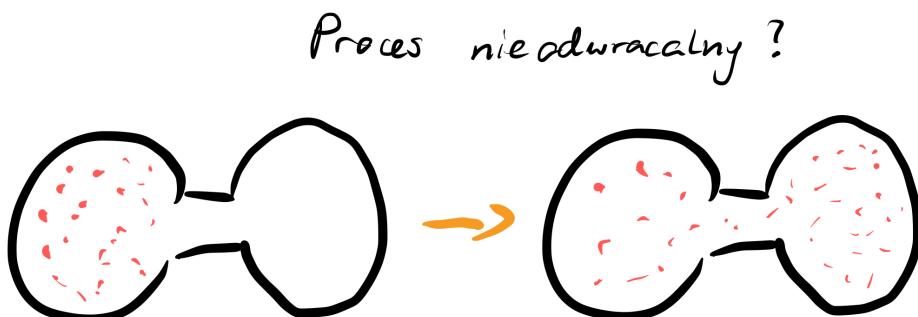
Historia superkomputerów:

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

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

**Demon Laplace'a:** Laplace mówił, że symulacja, która by знаła położenia i pędy wszystkich cząstek by znała 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 właściwości 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](#) :

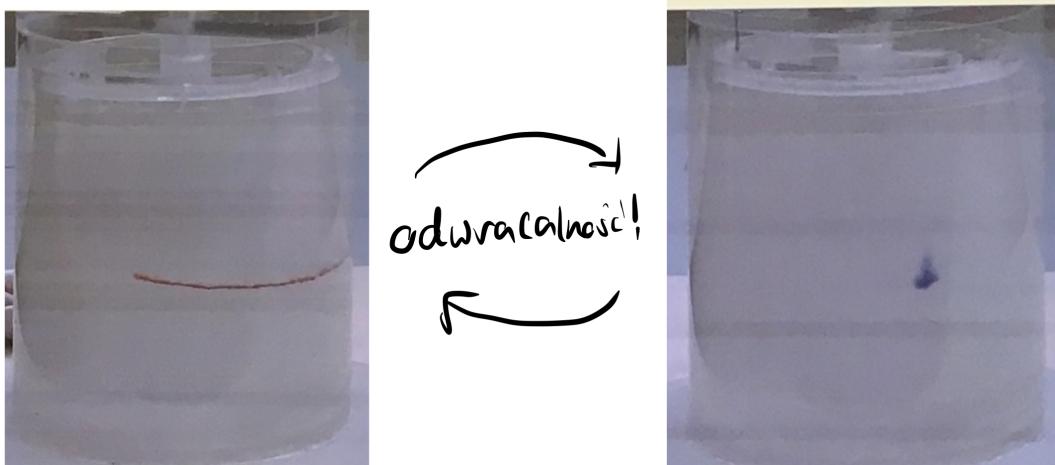
$$m \frac{dv}{dt} = F$$

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

- [odwracalność kinematyczna](#) :

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

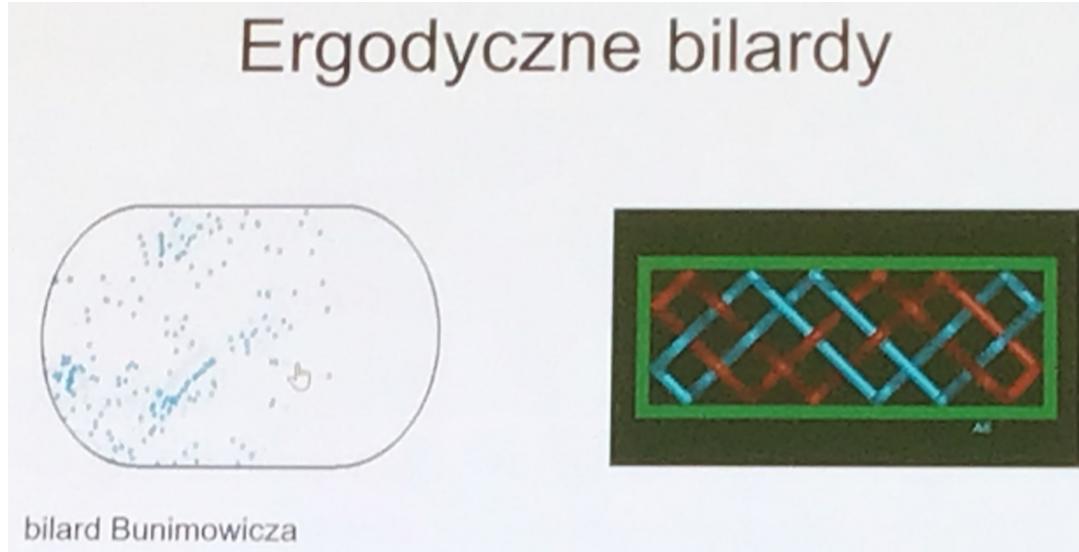
Gdzie  $\gamma$  jest współczynnikiem oporu. Ta odwracalność jest symetryczna względem przekształcenia  $F \rightarrow -F$ ,  $v \rightarrow -v$ . Ten rodzaj odwracalności zachodzi w lepkich cieczach. Symetryczny względem zmiany kierunku siły i prędkości, ale z czasem nieodwracalnym.



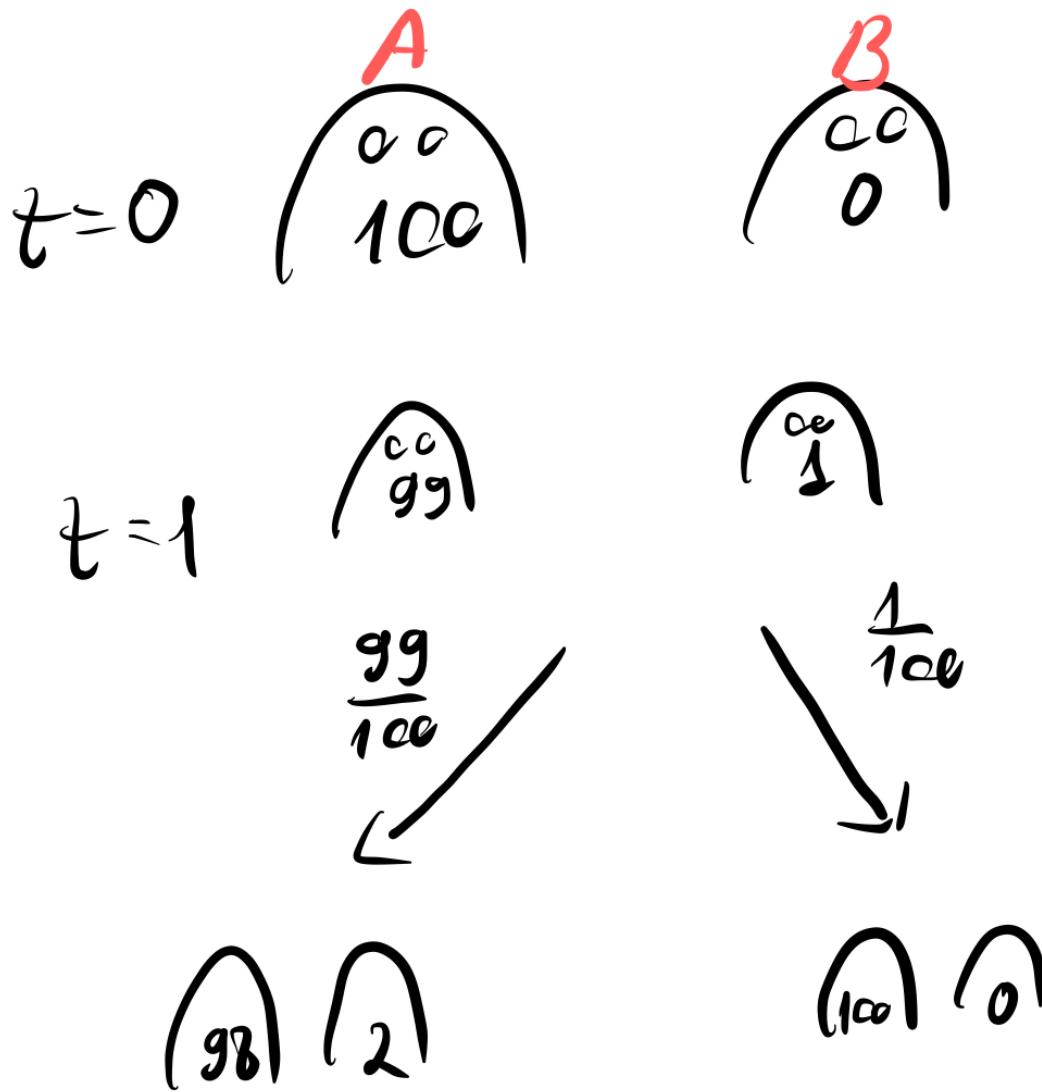
Rysunek 1.2: Demonstracja odwracalności kinematycznej. Działa to tylko dla **lepkiej cieczy**

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 bu-nimowicza** (Patrz Rysunek 1.3). Układ ergodyczny to taki, który po odpowiednio dużym czasie osiąga stan równowagi.

## 1.3 Model Ehrenfestów



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



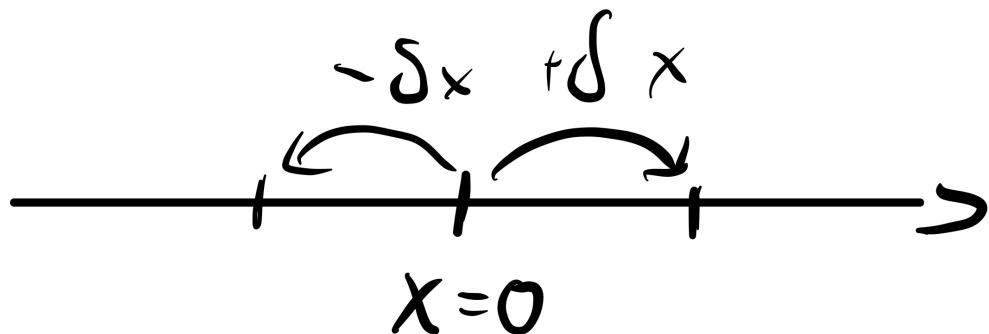
Rysunek 1.4: Demonstracja **Modelu Ehrenfestów**. Bierzemy dwa psy i liczymy sobie  $\langle n_a(t) \rangle$ . W tym celu patrzymy sobie na [ansambl](#) (zespół) dwójkę psów.

# Wykład 2

## Ruchy Browna, Równanie Master

### 2.1 Ruch cząstek - Ruchy Browna

Wprowadzamy sobie jak propaguje się cząstka w cieczy w czasie.



Rysunek 2.1: Położenie cząstki

Skoki o  $\delta x$  następują co  $\delta t$  i mamy:

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

$$\begin{aligned} x(n) &= x(n-1) + \Delta x \\ \langle x(n) \rangle &= \langle x(n-1) \rangle = \langle x(n-2) \rangle \dots = \langle x(0) \rangle = 0 \end{aligned}$$

Wynika, że:

$$\begin{aligned} x(n)^2 &= (x(n-1) + \Delta x)^2 = x^2(n-1) + 2x(n-1)\Delta x + (\Delta x)^2 \\ \langle x^2(n) \rangle &= \langle x^2(n-1) \rangle + 2 \langle x(n-1)\Delta x \rangle + \langle (\Delta x)^2 \rangle \end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned} \langle x^2(n) \rangle &= \langle x^2(n-1) + (\delta x)^2 \rangle \\ \langle x^2(n) \rangle &= n(\delta x)^2 + \langle x^2(0) \rangle \end{aligned}$$

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:

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

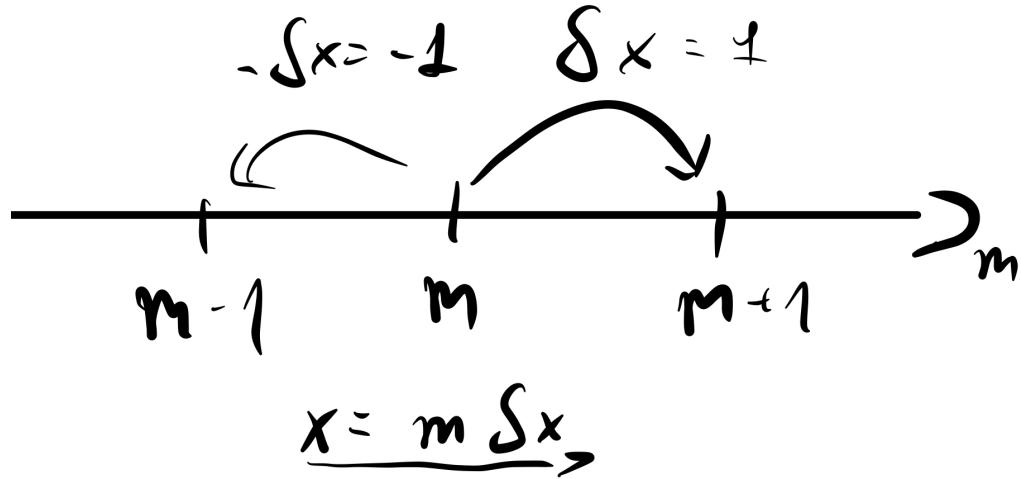
gdzie  $L$  - odległość.

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:

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

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

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

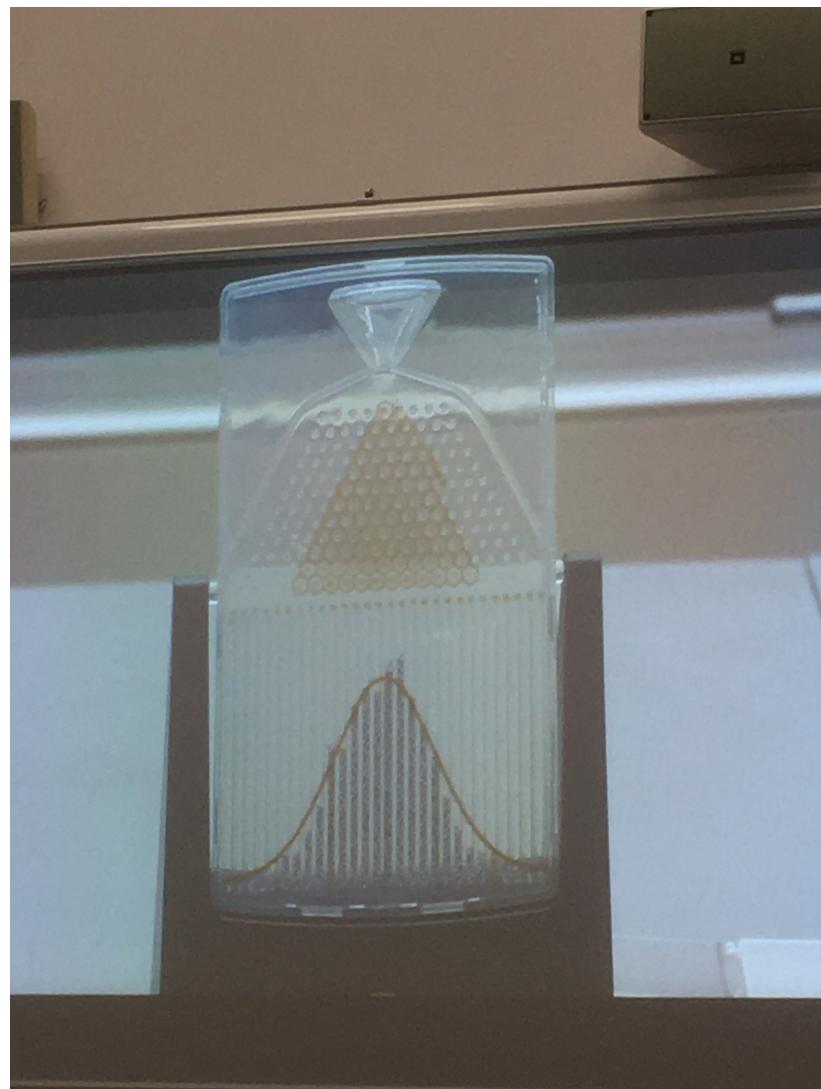
Teaser na przyszłość, dyfuzja z dodatkowym członem od pola siły.

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



Rysunek 2.3: Jeden mol innych rzeczy

S



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

## 2.4 Wracamy do Modelu Erhnferstów

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

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

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

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:

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

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

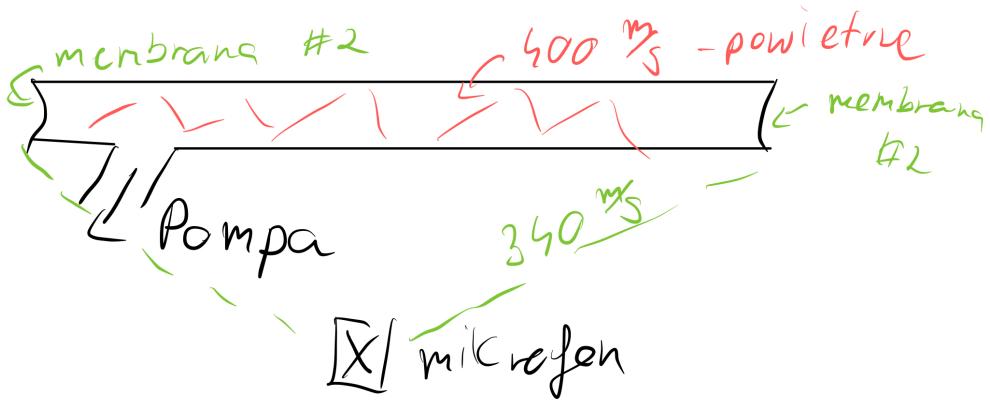
$$p^{eq}(n+1) = a \frac{N}{n+1} \left[ \frac{(N-1)!N}{n!(N-1-n)!(n+1)} + \frac{(N-1)!}{(n-2)!(N-n)!(n+1)} - \frac{(N-1)!}{(n-2)!(N-n)!(n+1)} \right]$$

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

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

# Wykład 3

## Definicja stanu, Entropia



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:

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

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

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 makrostanowi<sup>1</sup> będzie odpowiadać wiele mikrostanów<sup>2</sup>. W szczególności:

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

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

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

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?

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

Czyli zbadamy sobie zależność:

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

<sup>1</sup>  $n$  pcheł na Azorze

<sup>2</sup> Dokładniej  $\binom{N}{n}$

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

<sup>4</sup>  $= a$

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

Gdzie bierzemy:

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

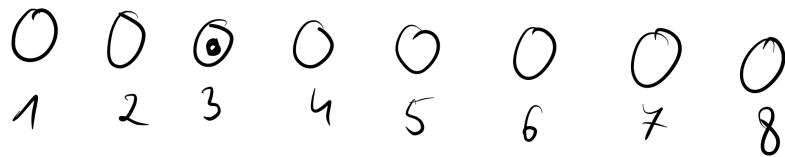
I teraz przejdziemy do granicy  $N \rightarrow \infty, \tau \rightarrow 0$ :

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

Co daje nam zanik wykładniczy:

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

### Mierzenie informacji

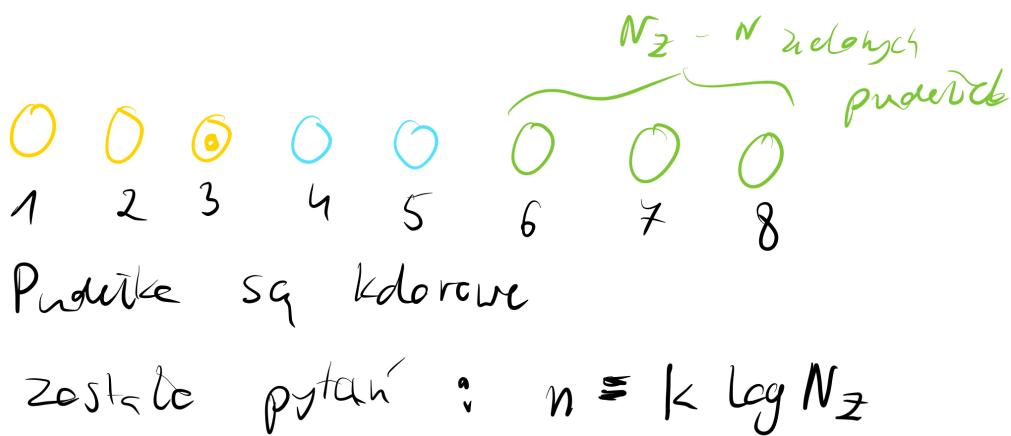


} pytania wskazują na potoczenie monety w  $2^3$  pudełach

Rysunek 3.2: Osiem identycznych pudełek.

Jak widać na Rysunku 3.2, nasza Informacja to będzie:

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



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**

<sup>5</sup>Względna nadwyżka

# Wykład 4

## Entropia Gibbsa i Boltzmanna

**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)

**Wzór Boltzmanna**

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

### 4.1 Psy Ehrenfersta

#### 4.1.1 Wzrost Entropii

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

---

<sup>1</sup>Prawdopodobieństwo wystąpienia mikrostanu

<sup>2</sup>Liczba mikrostanów

<sup>3</sup>Wszystkie 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 Boltzmana**:

$$S_B = k \log G_m \quad (4.1)$$

Oraz wzór na **Entropię Gibbsa**

$$S_G = -k \sum_i p_i {}^8 \log p_i \quad (4.2)$$

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 Jensenego 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:

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

<sup>8</sup>Wymierny stopień obsadzeni różnych makrostanów

<sup>8</sup>Entropia Boltzmana odpowiadająca makrostanom M

<sup>8</sup>Średnia entropia Boltzmana

<sup>8</sup>Tu 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:

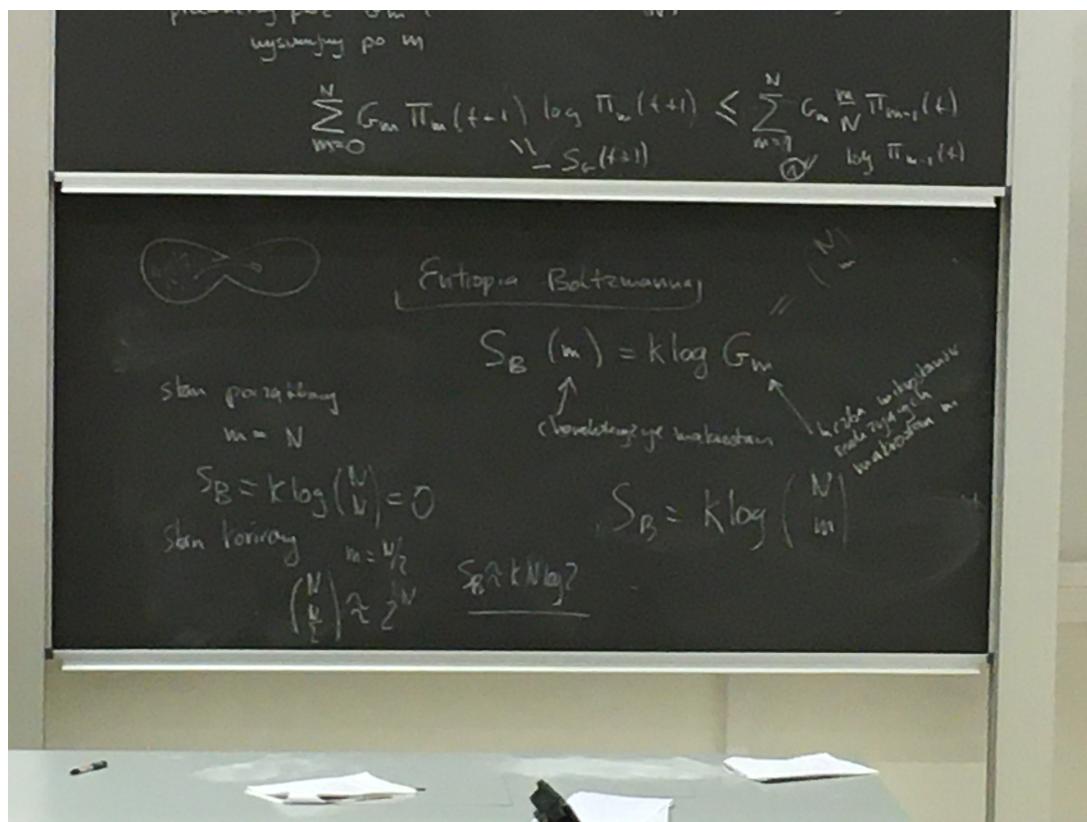
$$\begin{aligned} N1 + N2 &= \sum_{n=0}^{N-1} \pi_n \log \pi_n \left( \binom{N-1}{n} + \binom{N-1}{n-1} \right) + \pi_N \log \pi_N + \pi_0 \log \pi_0 \\ &= \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} \pi_n(t) \log \pi_n(t) = -S_G(t)^9 \end{aligned}$$

Czyli:

$$S_G(t+1) \geq S_G(t) \quad (4.3)$$

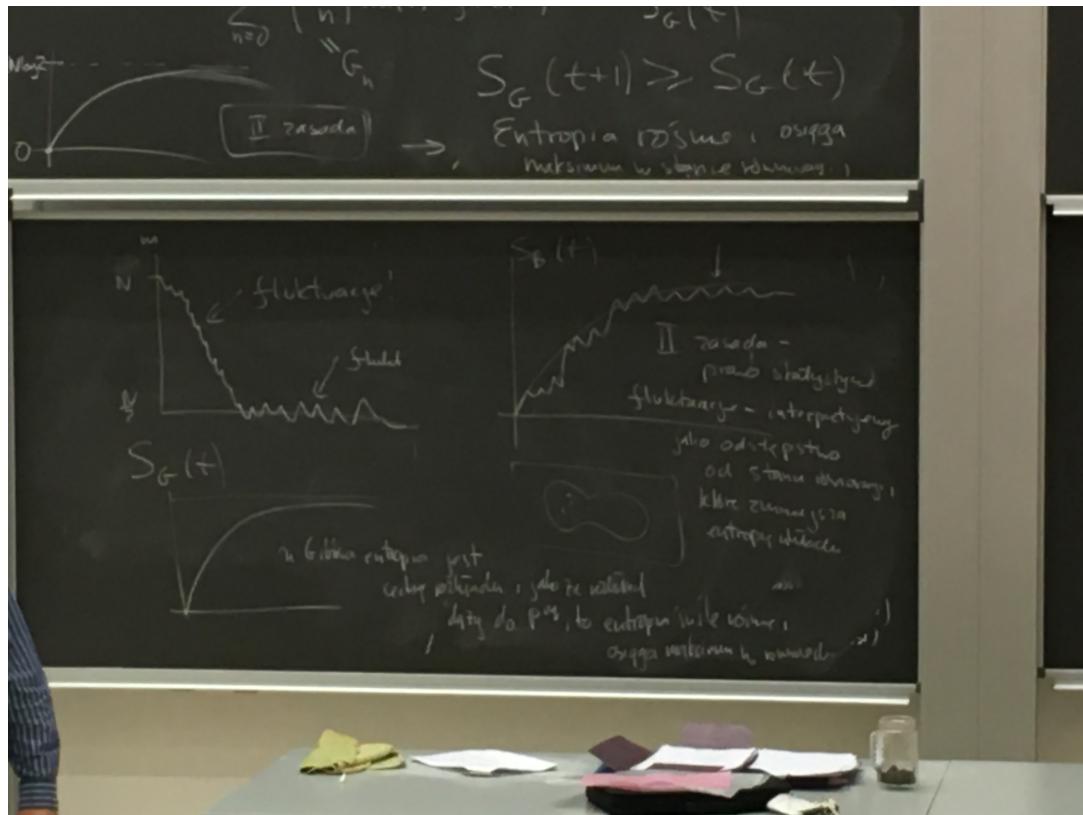
Czyli Entropia rośnie i osiąga maksimum w stanie równowagi <- [Druga Zasada Termodynamiki](#)  
A teraz co się dzieje w Entropią Boltzmanna? TL;DR -> Dla niej jest to tylko statystycznie, bo są fluktuacje które mogą być duże.

Przepisz ze zdjęcia



Rysunek 4.1: Przepisz to

<sup>9</sup>Entropia 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 rośnie<sup>10</sup>
- 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*

<sup>10</sup>Z dokładnością do fluktuacji

# Wykład 5

## Granica Termodynamiczna, Maksymalizacja Entropii

### 5.1 Przeniosło Time

Psy 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  $p(0) = \frac{1}{2^N}$ ,  $p(\frac{N}{2}) = \frac{1}{2^N} \binom{N}{\frac{N}{2}}$ :

$$T_0 = \frac{1}{p(0)} = 2^N = 2^20000 \approx (2^{10})^2000 \approx (10^3)^2000 - \text{absurdalnie duża liczba}$$

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 kształt bardzo cienkiego Gaussa, o szerokości  $\sqrt{4N}$   
Side note: 1 Angstrom  $\text{\AA} = 10^{-10}$

### 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:

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

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

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

$$- V(1-\varrho) \log V - V(1-\varrho) \log(1-\varrho) - \log \sqrt{2\pi V(1-\varrho)}$$

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

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

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:

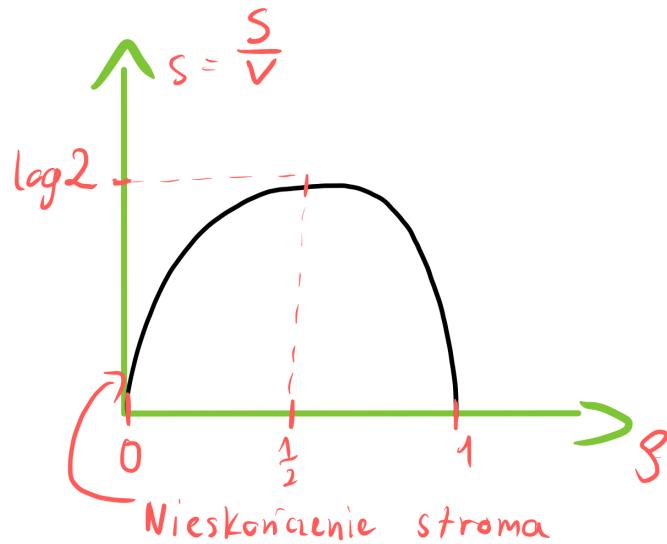
$$f(x) = -x \log x - (1-x) \log(1-x)$$

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

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

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

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

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

---

<sup>1</sup> $\varrho = \frac{N}{V}$ ,  $N = \varrho V$ ,  $(V - N) = V(1 - \varrho)$

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:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{d\varrho_L} &= -k \frac{V}{2} \log \left\{ \frac{\varrho_L(1-2\varrho+\varrho_L)}{(1-\varrho_L)(2\varrho-\varrho_L)} \right\} = 0 \\ \varrho_L(1-2\varrho+\varrho_L) &= (1-\varrho_L)(2\varrho-\varrho_L) \implies \\ \varrho_L &= \varrho_R = \varrho \end{aligned} \tag{5.1}$$

Teraz sprawdźmy ze wzoru na pochodną (5.1) co się 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  $\varrho_L = \varrho_R$

---

<sup>2</sup>Po dokładny rachunek patrz załącznik A.1

# Wykład 6

## Entropia Gazu doskonałego, Termometr

### 6.1 Przeniosło time

#### 6.1.1 Ad poprzedni wykład

Weźmy układ jednorodny, tj.  $\varrho = \frac{N}{V}$

Przypomnijmy, że entropia to:

$$S = \log \sum = -Vk[\varrho \ln(\varrho) + (1 - \varrho) \ln(1 - \varrho)]$$

Podzielmy układ na dwie części tak jak ostatnim razem, tj.

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

Daje to:

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

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

Wracamy też do wzoru wyprowadzonego na poprzednim układzie:

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

Wyciągamy teraz wniosek, że entropia będzie maksymalizowana, gdy  $\varrho_L = \varrho_R = \varrho$  i ma wartość  $\log \varrho$   
Wstaw zdjęcia slajdów Przeniosły

## 6.2 Wyprowadzenie wzoru na entropię gazu doskonałego

Weźmy sobie:

$$\begin{aligned} P(\text{mikrostan}) &= \frac{1}{E(E, N, V)} \\ H(\underbrace{x_1, x_2, \dots, x_n, p_1, p_2, \dots, p_n}_{\Gamma_n}) &= E = \text{const.} \\ \varrho(\Gamma_n) &= \frac{1}{\omega(E, N, V)^1} \delta(E - H(\Gamma_n, V)) \\ \omega(E, N, V) &= \int \delta(E - H(\Gamma_n, V)) d\Gamma_n \quad \text{gdzie:} \end{aligned}$$


---

$$\begin{aligned} d\Gamma_n &= \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{h^{3N^2} N!^3}, \quad \omega(E, N, V) = \frac{\partial \Omega}{\partial E} \\ \Omega(E) &= \int_{\epsilon < E} \omega(\epsilon, N, V) d\epsilon = \int_{H(\Gamma_N) < E} d\Gamma_N \\ H = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2) &= E \implies (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2) = (\sqrt{2mE})^2 \end{aligned}$$


---

I teraz patrzymy sobie na wymiar jednostkowy stałej Plankckiego (bo chcemy udowodnić, że tylko jak ona tam jest to działa). Stała Plancka to  $h = \frac{E}{\nu} \left[ \frac{J}{1/s} = J \cdot s \right]$  i analogicznie iloczyn  $p \cdot q = [kg \cdot \frac{m}{s} \cdot m = J \cdot s]$

Idąc dalej w tym wyprowadzeniu mamy:

$$\begin{aligned} \Omega(E, N, V) &= \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} (2mE)^{3N/2} \frac{V^N}{h^{3N} N!} \\ \omega &= \frac{\partial \Omega}{\partial E} = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)! h^{3N} N!} \frac{V^N}{2} \frac{3N}{2} E^{\frac{3N}{2}-1} \\ k^5 \ln(\omega) &= Nk \left\{ \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{E}{N}\right) + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{4\pi m}{4h^2}\right) \right\} \end{aligned}$$

Korzystamy teraz ze wzoru Stirlinga i dostajemy Entropię:

$$S(E, V, N) = Nk \left[ \ln\left(\frac{V}{2}\right) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{E}{N}\right) + S_0^5 \right] \quad (6.1)$$

Teraz spójrzmy sobie na pochodną Entropii:

$$dS(E, V, N) = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} dN$$

Gdzie znaleziona tu wielkość  $T$  znaleziona z równania  $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$  to **Temperatura absolutna** - w skali Kelvina

**Przeniosło poleca rozdział o historii Termodynamiki z książki prof. Wróblewskiego + wklej tu coś ze slajdów od Przeniosły**

<sup>2</sup>Liczba konfiguracji

<sup>3</sup>Stała Plancka

<sup>4</sup>Jest to istotne o tyle, że w tym  $N!$  siedzi nasze przekonanie fundamentalne, że te cząstki są **nierozróżnialne** i dopiero jak przez to podzielimy, to wzór na Entropię się zgodzi.

<sup>4</sup>Stała Boltzmanna

<sup>6</sup>Ten czynnik przez lata umykał a jest esencją zrozumienia dziedziny

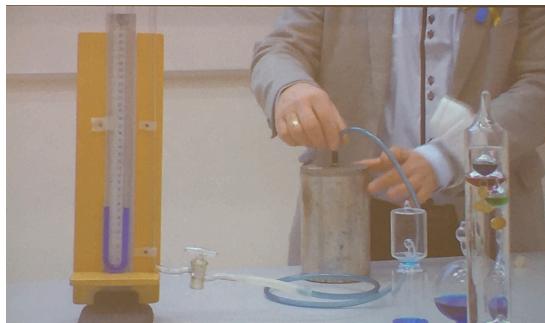
### Zerowa zasada termodynamiki

Jeśli układy A i B mogące ze sobą wymieniać ciepło są ze sobą w równowadze termicznej, i to samo jest prawdą dla układów B i C, to układy A i C również są ze sobą w równowadze termicznej. [Wikipedia](#)

## 6.3 Pokazy

### 6.3.1 Termometr

Z zerowej zasady termodynamiki wynika zasada działania termometru. Pierwszy termometr, który bierzemy pod uwagę, to [Termometr gazowy](#), patrz Rys. 6.1.



(a) Przed ogrzaniem



(b) Po ogrzaniu

Rysunek 6.1: Termometr gazowy (tradycyjny) - rozszerzanie się parów gazu pod wpływem temperatury powoduje zmianę poziomu cieczy w pojemniku, co przekładamy na odczyt temperatury

#### Wstaw slajdy z prezentacji Przeniosły

Działają te termometry poprzez mierzenie w jakiś sposób zmiany objętości gazu który jest w układzie zamkniętym

Dobrym ciałem/zjawiskiem wzorcowym do cechowania termometru **Nie jest** temperatura przejścia fazowego woda-lód, ani woda-gaz. Za to dobrym punktem **Jest** tzw. **Punkt potrójny**, gdzie łączą się wszystkie przejścia fazowe. Dla wody jest to 273.17K.

Pokaz punktu potrójnego na bazie Bromu. Na Rys. 6.2a widać stan bańki z Bromem tuż po wyjęciu z zamrażarki, obecne są tylko pary Bromu (żółta para) i ciało stałe, a po ogrzewaniu pojawia się też i ciecz z topiącego się ciała stałego (Rys. 6.2b). Wtedy Brom jest w okolicy swojego punktu potrójnego

Żeby skala była dobra, to współczynnik termometryczny musi być liniową funkcją temperatury. Czyli np taka woda w zakresie 0 – 8 stopni Celsiusza by się nie nadawała, bo ma w 4 stopniach maksimum gęstości.

Co ciekawe dla żelaza również nie jest to monotoniczna zależność gęstości od temperatury, bo jak się grzeje, to zachodzi przejście fazowe ok 500 stopni, i ma dziwny przebieg przez to.

Doświadczenie z kulką: Jak grzaliśmy otwór, to kula wciąż przechodzi, ponieważ jak temperatura rośnie, to rosną średnie odległości między atomami w obręczy, czyli otwór się **powiększa**.



(a) Przed ogrzaniem



(b) Po ogrzaniu

Rysunek 6.2: Na Rys. 6.2a widać stan bańki z Bromem tuż po wyjęciu z zamrażarki, obecne są tylko pary Bromu (żółta para) i ciało stałe, a po ogrzewaniu pojawią się też i ciecz z topiącego się ciała stałego (Rys. 6.2b). Wtedy Brom jest w okolicy swojego punktu potrójnego

# Wykład 7

Kij wie jaki temat

# Spis treści

<b>1 Wstęp, Ergodyczność</b>	<b>2</b>
1.1 Problem wielu ciał . . . . .	2
1.2 Pokazy . . . . .	3
1.2.1 Cylindry z ulepkiem cukru . . . . .	3
1.3 Model Ehrenfestów . . . . .	3
<b>2 Ruchy Browna, Równanie Master</b>	<b>5</b>
2.1 Ruch cząstek - Ruchy Browna . . . . .	5
2.2 Równanie Master . . . . .	6
2.3 Demonstracje . . . . .	7
2.4 Wracamy do Modelu Ehrenferstów . . . . .	10
<b>3 Definicja stanu, Entropia</b>	<b>11</b>
<b>4 Entropia Gibbsa i Boltzmana</b>	<b>15</b>
4.1 Psy Ehrenfersta . . . . .	15
4.1.1 Wzrost Entropii . . . . .	15
<b>5 Granica Termodynamiczna, Maksymalizacja Entropii</b>	<b>19</b>
5.1 Przeniosło Time . . . . .	19
5.2 Granica Termodynamiczna . . . . .	19
5.3 Maksymalizacja Entropii . . . . .	20
<b>6 Entropia Gazu doskonałego, Termometr</b>	<b>22</b>
6.1 Przeniosło time . . . . .	22
6.1.1 Ad poprzedni wykład . . . . .	22
6.2 Wyprowadzenie wzoru na entropię gazu doskonałego . . . . .	23
6.3 Pokazy . . . . .	24
6.3.1 Termometr . . . . .	24
<b>7 Kij wie jaki temat</b>	<b>26</b>
<b>A Długaśne wyprowadzenia wzorów</b>	<b>32</b>
A.1 Lecture 5 . . . . .	32
<b>B Przydatne wzorki</b>	<b>34</b>

# Spis rysunków

1.1	Proces nieodwracalny? . . . . .	2
1.2	Demonstracja odwracalności kinematycznej. Działa to tylko dla <b>lepkiej cieczy</b> . . . . .	3
1.3	Demonstracja <b>Bilardu Bumimowicza</b> . Po prawej bilard prostokątny - Nie Ergodynamiczny, ponieważ po odpowiednio długim czasie nie uśrednia się rozkład cząstek - Nie osiąga równowagi. . . . .	4
1.4	Demonstracja <b>Modelu Ehrenfestów</b> . Bierzemy dwa psy i liczymy sobie $\langle n_a(t) \rangle$ . W tym celu patrzymy sobie na <b>ansambl</b> (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 <b>Rozkład Gaussa</b> 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	<b>Przepisz to</b> . . . . .	17
4.2	<b>Przepisz to</b> . . . . .	18
5.1	Wykres entropii na jednostkę objętości w funkcji gęstości pcheł na Azorze . . . . .	20
6.1	Termometr gazowy (tradycyjny) - rozszerzanie się parów gazu pod wpływem temperatury powoduje zmianę poziomu cieczy w pojemniku, co przekładamy na odczyt temperatury . . . . .	24
6.2	Na Rys. 6.2a widać stan bańki z Bromem tuż po wyjęciu z zamrażarki, obecne są tylko pary Bromu (żółta para) i ciało stałe, a po ogrzewaniu pojawia się też i ciecz z topiącego się ciała stałego (Rys. 6.2b). Wtedy Brom jest w okolicy swojego punktu potrójnego . . . . .	25
A.1	Wyprowadzenie wzoru na maksymalizację entropii . . . . .	32
A.2	Wyprowadzenie wzoru na maksymalizację entropii cz.2 . . . . .	33

# Indeks

ansambl, 4

Demon Laplace'a, 2

Druga Zasada Termodynamiki, 17

Entropia, 16

Boltzmann, 16

Gibbsa, 16

Informacyjna Shannona, 14

ergodyczność, 3

Fizyka statystyczna, 2

Granica Termodynamiczna, 19

Informacja Shannona, 14

Makrostan, 12

Mierzenie informacji, 13

Mikrostan, 12

odwracalność, 3

dynamiczna, 3

kinematyczna, 3

Problem wielu ciał, 2

Punkt potrójny, 24

Rozkład

Cauchy'ego, 34

Gaussa, 9

Maxwella, 34

Ruch Browna, 6

Równanie

Master, 6, 16

Temperatura absolutna, 23

Termometr, 24

gazowy, 24

warunek równowagi

szczegółowej, 12



## Załączniki

# Dodatek A

## Długaśne wyprowadzenia wzorów

### A.1 Lecture 5

$$\begin{aligned}
 \log \sum_i p_i^N &= N \log N - N \\
 &= \frac{N}{2} \log \frac{N}{2} - \frac{N}{2} - \left( \frac{N}{2} s_L \right) \log \left( \frac{N}{2} s_L \right) + \frac{N}{2} s_L - \frac{N}{2} (1-s_L) \log \left[ \frac{N}{2} (1-s_L) \right] + \frac{N}{2} (1-s_L) \\
 &+ \frac{N}{2} \log \frac{N}{2} - \frac{N}{2} - \frac{N}{2} s_P \log \left( \frac{N}{2} s_P \right) + \frac{N}{2} s_P - \frac{N}{2} (1-s_P) \log \left[ \frac{N}{2} (1-s_P) \right] + \frac{N}{2} (1-s_P) \\
 &= \frac{N}{2} \log \frac{N}{2} - s_L \frac{N}{2} \log \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \log (s_L) - \frac{N}{2} (1-s_L) \log \frac{N}{2} - \frac{N}{2} (1-s_L) \log (1-s_L) \\
 &= \log \left( \frac{N}{2} \right) \left[ \frac{N}{2} - s_L \frac{N}{2} - \frac{N}{2} + s_L \frac{N}{2} \right] = 0 \quad \frac{N}{2} (-s_L \log s_L) - \frac{N}{2} (1-s_L) \log (1-s_L) = \textcircled{1} \\
 &\quad \frac{N}{2} \left[ -s_P \log (s_P) - (1-s_P) \log (1-s_P) \right] \quad \textcircled{2} \\
 S &= -k \sum_i \left\{ -s_L \log (s_L) - (1-s_L) \log (1-s_L) - s_P \log (s_P) - (1-s_P) \log (1-s_P) \right\}
 \end{aligned}$$

Załącznik A.1: Wyprowadzenie wzoru na maksymalizację entropii

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

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

## Dodatek B

### Przydatne wzorki

#### Wzór Stirlinga

$$\log m! \approx \frac{1}{2} \log 2\Pi + (m+1) \log m - m \dots \quad (\text{B.1})$$

#### Entropia

- $G_m$  - liczba mikrostanów odpowiadających makrostanom  $m$ ,  $G_m = \binom{N}{m}$
- $P_m(t)$  - prawdopodobieństwo makrostanu ( $m$  pcheł na Azorze)
- $p_i(t)$  - prawdopodobieństwo mikrostanu,  $p_i(t) = \frac{P_m(t)}{G_m(t)}$ <sup>1</sup>

#### Entropia Boltzmanna

$$S_B = k \log G_m \quad (\text{B.2})$$

#### Entropia Gibbsa

$$S_G = -k \sum_i p_i^2 \log p_i \quad (\text{B.3})$$

#### Rozkłady

##### Rozkład Cauchy'ego

$$P_x = \frac{1}{\pi\gamma} \left[ \frac{\gamma^2}{(x-x_0)^2 + \gamma^2} \right] \quad (\text{B.4})$$

- $P_x$  - Rozkład gęstości prawdopodobieństwa
- $\gamma$  - Parametr skali (np. na ćwiczeniach odległość działa od ekranu)
- $x_0$  - przesunięcie peaku względem środka U.W.

##### Rozkład Maxwell'a

$$P(v) = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}mv^2} \quad (\text{B.5})$$

$$P(E) = 2\sqrt{\frac{E}{\pi}} \left( \frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E}{kT}} \quad (\text{B.6})$$

- $P(v)$  - Rozkład Maxwell'a w funkcji prędkości cząsteczek
- $P(v)$  - Rozkład Maxwell'a w funkcji Energii cząsteczek
- $\gamma$  - Parametr skali (np. na ćwiczeniach odległość działa od ekranu)
- $x_0$  - przesunięcie peaku względem środka U.W.

<sup>1</sup> Wszystkie mikrostany odpowiadające makrostanom  $m(i)$  są równoprawdopodobne.

<sup>2</sup> Prawdopodobieństwo wystąpienia mikrostanu