Praca Domowa Termodynamika i Fizyka Statystyczna R 2021/2022

Kacper Cybiński

31 marca 2022

1 Zadanie 4

Pewnien układ fizyczny może znajdować się w jednym z N stanów, prawdopodobieństwa których są dane przez $p_i(i = 1, 2, \ldots, N)$, przy czym $\sum_i p_i = 1$. Dodatkowo, o układzie tym wiadomo, że średnia pewnej wielkości ekstensywnej a dana przez $< a >= \sum_i p_i a_i$ jest ustalona i wynosi a_0. Pokaż, że entropia Gibbsa w takim układzie ($S_G = -k \sum_i p_i \log p_i$) jest maksymalizowana przez rozkład

$$p_j = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta a_j}$$

gdzie $Z(\beta) = \sum_j e^{-\beta a_j}, a_j$ jest wartością wielkości aw j-tym stanie a β jest pewną stałą. Pokaż nastepnie, że

$$a_0 = \left(\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right)_{a_1,\ldots,a_N}$$

oraz że $S_G = k\beta a_0 + k \log Z$. Wskazówka: użyj metody mnożników Langrange'a.

2 Rozwiązanie

Wiemy, że $\sum p_i = 1$ oraz, że $\sum p_i a_i = a_0$. Z równań tych wynika, że mamy dwa więzy i funkcja więzów ma postać:

$$G = \begin{bmatrix} \sum p_i - 1 \\ \sum p_i a_i - a_0 \end{bmatrix}$$

Natomiast entropia Gibbsa dana jest wzorem $S_G = -k \sum p_i \log p_i$. W celu wyznaczanie rozkładu maksymalizującego entropię skorzystać można z metody mnożników Lagrange'a. Rozkład ten wyznaczyć można z układu równań spełnionych dla każdego $i = 1, 2, 3, \ldots, N$ postaci:

$$\frac{\partial S_G}{\partial p_i} - \lambda_1 \frac{\partial G_1}{\partial p_i} - \lambda_2 \frac{\partial G_2}{\partial p_i} = 0$$

Podstawiając jawnie wzory dostajemy układ równań postaci:

$$k(\log p_i + 1) + \lambda_1 + \lambda_2 a_i = 0$$

A stąd:

$$p_i = \exp\left(-\frac{\lambda_1 + \lambda_2 a_i}{k} - 1\right)$$

Podstawmy teraz prawdopodobieństwa do warunku na unormowanie prawdopodobieństw:

$$\sum p_i = 1 \Rightarrow \sum \exp\left(-\frac{\lambda_1 + \lambda_2 a_i}{k} - 1\right) = 1$$

$$\sum \exp(-\beta a_i) = Z(\beta) = \exp\left(\frac{\lambda_1}{k} + 1\right)$$

gdzie $\beta = \frac{\lambda_2}{k}$. A zatem prawdopodobieństwo dane jest wzorem:

$$p_i = \frac{\exp\left(-\beta a_i\right)}{\exp\left(\frac{\lambda_1}{k}\right)} = \frac{\exp\left(-\beta a_i\right)}{Z(\beta)}$$

Sprawdźmy jeszcze, czy faktycznie jest to maksimum. Korzystając ponownie z metody mnożników Lagrange'a tak będzie gdy spełniony będzie warunek:

$$S''_G - \Lambda G'' < 0$$

Zauważmy, że $G'' = 0$, natomiast S''_G jest macierzą N na N mającej wyrazy tylko na diagonalii postaci $-\frac{k}{p_i}$. Jako że k i p_i są większe od 0 , to wszystkie wyrazy diagonalne są mniejsze od 0 . Tak więc wyrażenie:

$$S''_G - \Lambda G'' < 0$$

Czyli S_G nie ma żadnego minimum, a zatem znalezione ekstremum funkcji jest także jego maksimum, co należało udowodnić. Przejdźmy teraz do pokazania, że $a_0 = -\frac{\partial \log(Z)}{\partial \beta}$.

$$-\frac{\partial \log(Z)}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$-\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z}\sum\left(-a_i \exp\left(-\beta a_i\right)\right) = \sum a_i \frac{\exp\left(-\beta a_i\right)}{Z} = \sum a_i p_i = a_0$$

Czyli faktycznie prawdziwa jest tożsamość:

$$a_0 = -\frac{\partial \log(Z)}{\partial \beta}$$

Na koniec pokażmy, że $S_G = k\beta a_0 + k\log(Z)$:

$$S_G = -k\sum p_i \log p_i = -k\sum \frac{\exp\left(-\beta a_i\right)}{Z(\beta)} \log\left(\frac{\exp\left(-\beta a_i\right)}{Z(\beta)}\right)$$

$$S_G = -k\sum \frac{\exp\left(-\beta a_i\right)}{Z(\beta)} \left(\log\left(\exp\left(-\beta a_i\right)\right) - \log(Z(\beta))\right)$$

$$S_G = k\sum \frac{\exp\left(-\beta a_i\right)}{Z(\beta)} \left(\beta a_i + \log(Z(\beta))\right) = k\left(\sum p_i \beta a_i + \sum p_i \log(Z(\beta))\right)$$

$$S_G = k\beta a_0 + k\log(Z(\beta))$$

Co należało udowodnić.