

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 ~ 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 ~ 1990 opisano też stabilną orbitę po ósemce.

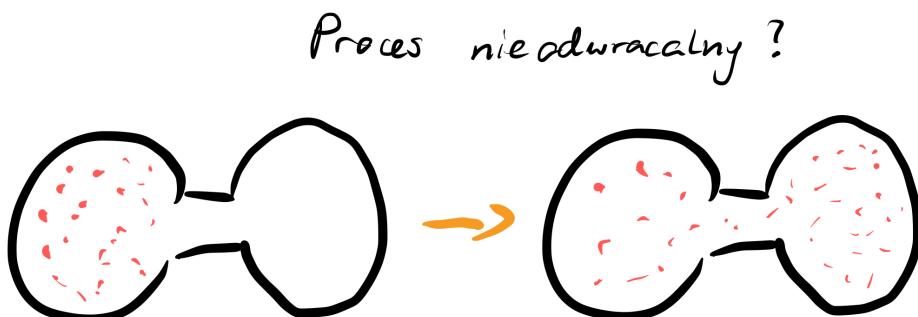
Historia superkomputerów:

- 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](#) :

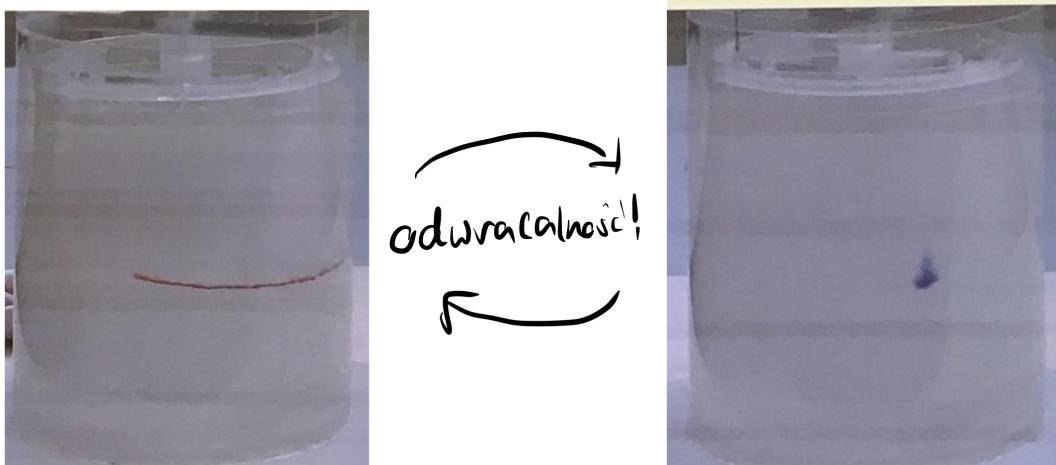
$$m \frac{dv}{dt} = F$$

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

- [odwracalność kinematyczna](#) :

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

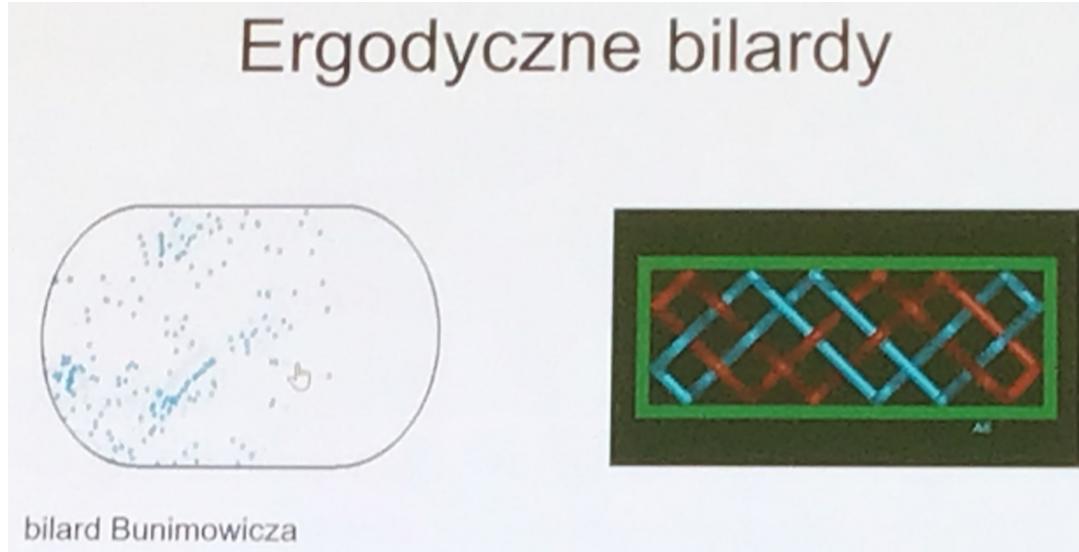
Gdzie γ jest współczynnikiem oporu. Ta odwracalność jest symetryczna względem przekształcenia $F \rightarrow -F$, $v \rightarrow -v$. Ten rodzaj odwracalności zachodzi w lepkich cieczach. Symetryczny względem zmiany kierunku siły i prędkości, ale z czasem nieodwracalnym.



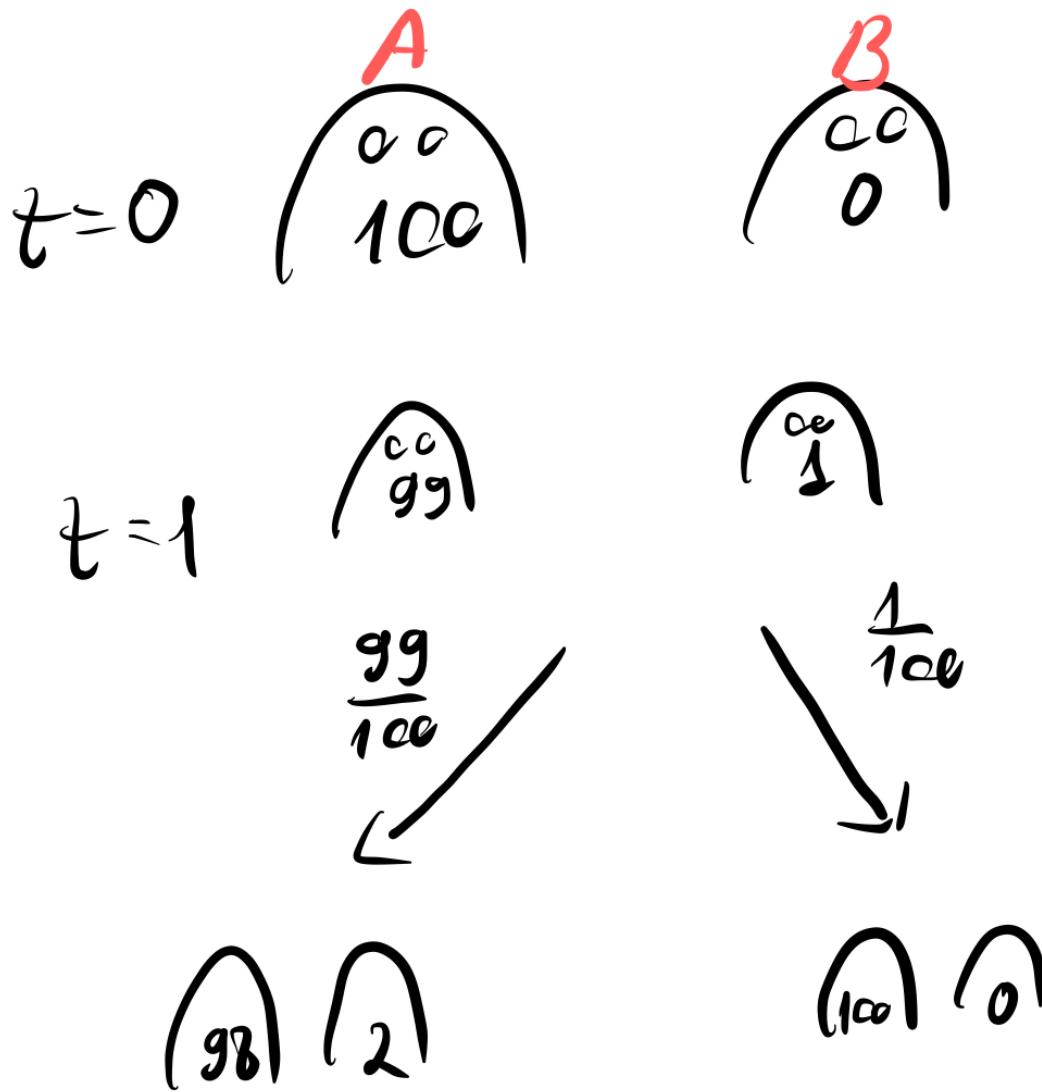
Rysunek 1.2: Demonstracja odwracalności kinematycznej. Działa to tylko dla **lepkiej cieczy**

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 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.



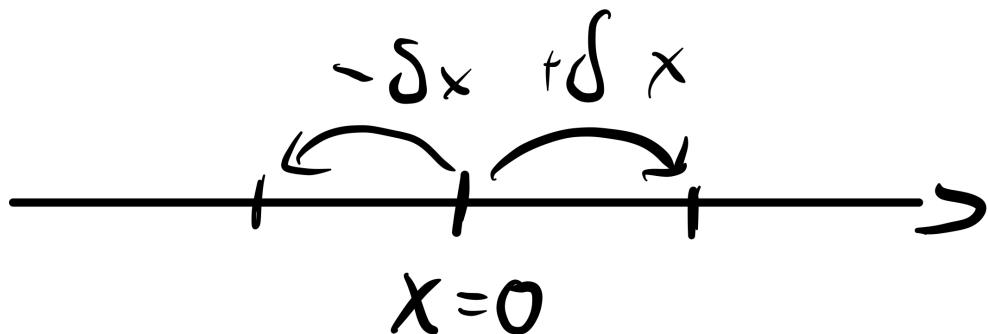
Rysunek 1.4: Demonstracja **Modelu Ehrenfestów**. Bierzemy dwa psy i liczymy sobie $\langle n_a(t) \rangle$. W tym celu patrzymy sobie na **ansambl** (zespół) dwójkę psów.

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 δx następują co δt i mamy:

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

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

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:

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

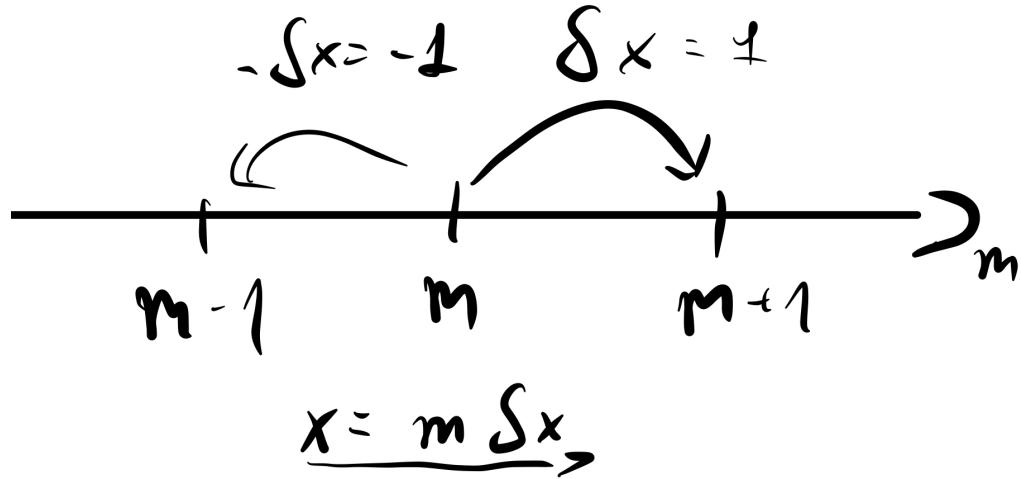
gdzie L - odległość.

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

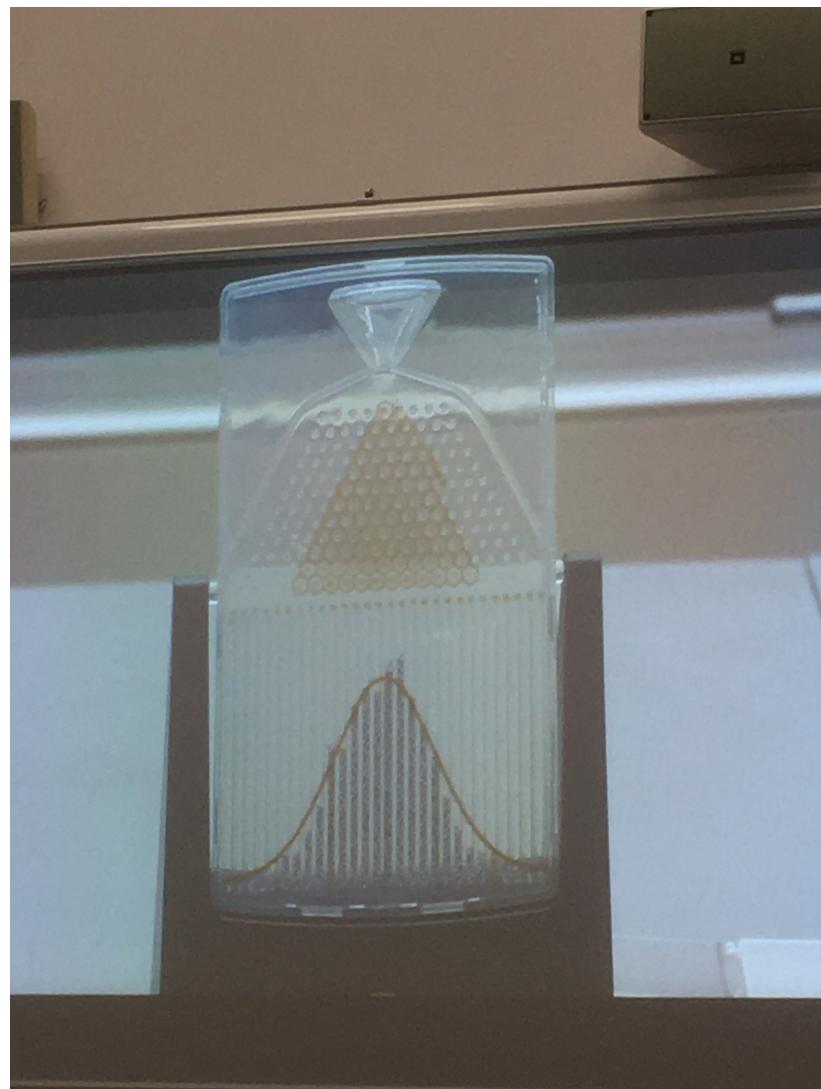
Teaser na przyszłość, dyfuzja z dodatkowym członem od pola siły.

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



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:

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

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

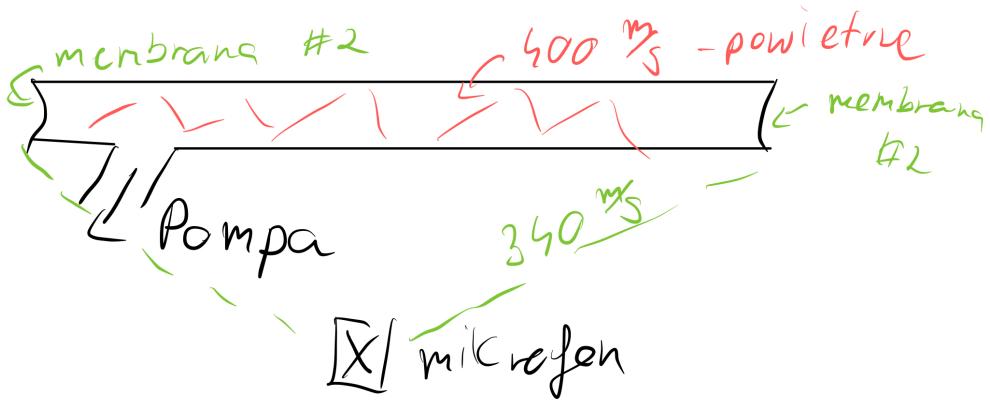
$$p^{eq}(n+1) = a \frac{N}{n+1} \left[\frac{(N-1)!N}{n!(N-1-n)!(n+1)} + \frac{(N-1)!}{(n-2)!(N-n)!(n+1)} - \frac{(N-1)!}{(n-2)!(N-n)!(n+1)} \right]$$

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

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

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 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](#):

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

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:

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

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.

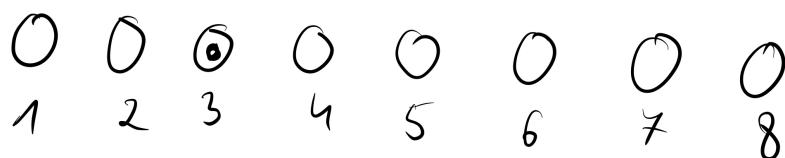
I teraz przejdziemy do granicy $N \rightarrow \infty, \tau \rightarrow 0$:

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

Co daje nam zanik wykładniczy:

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

Mierzenie informacji

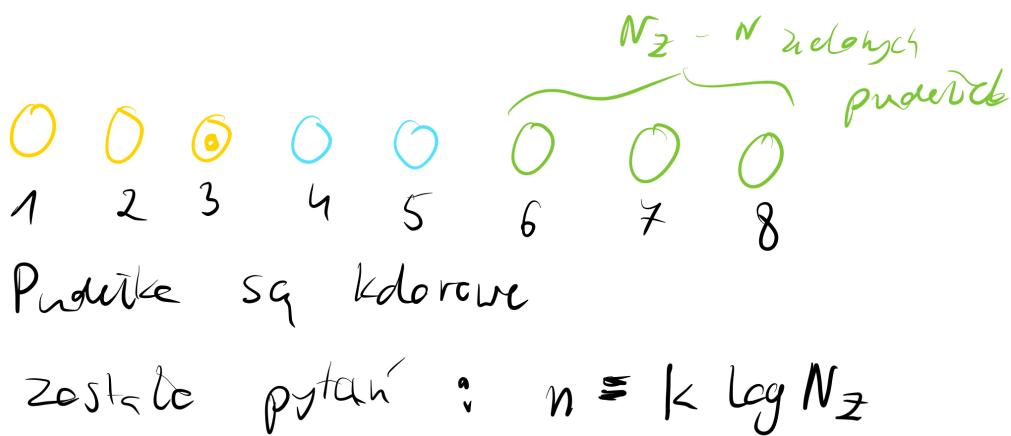


} pytania wskazują na potoczenie monety w 2^3 pudełach

Rysunek 3.2: Osiem identycznych pudełek.

Jak widać na Rysunku 3.2, nasza Informacja to będzie:

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



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' oznaczymy 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

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, $p_i(t) = \frac{P_m(t)}{G_m(t)}$ 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**:

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

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:

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

⁸Wymierny stopień obsadzeni różnych makrostanów

⁸Entropia Boltzmanna odpowiadająca makrostanom M

⁸Średnia entropia Boltzmanna

⁸Tu zmiana indeksu sumowania, na sumowanie po makrostanach a nie mikrostanach

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

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

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

Czyli:

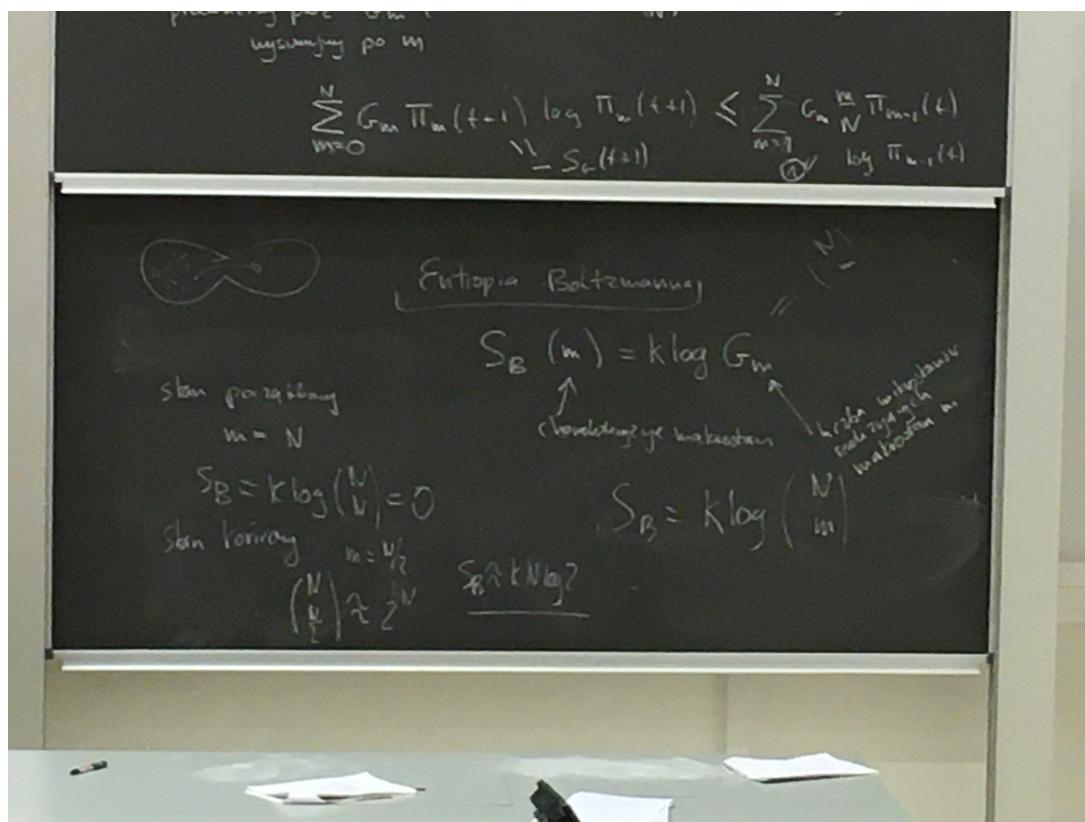
$$\begin{aligned} N1 + N2 &= \sum_{n=0}^{N-1} \pi_n \log \pi_n \left(\binom{N-1}{n} + \binom{N-1}{n-1} \right) + \pi_N \log \pi_N + \pi_0 \log \pi_0 \\ &= \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} \pi_n(t) \log \pi_n(t) = -S_G(t)^9 \end{aligned}$$

Czyli:

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

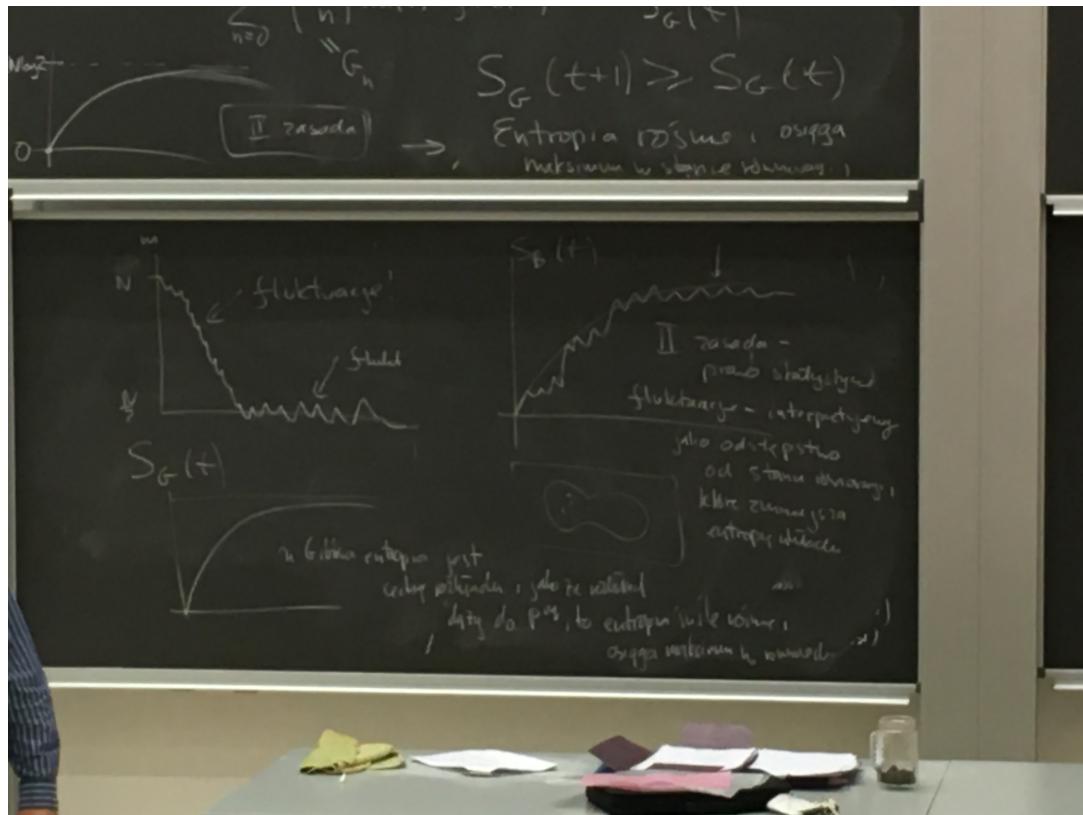
Czyli Entropia rośnie i osiąga maksimum w stanie równowagi <- [Druga Zasada Termodynamiki](#)
A teraz co się dzieje w Entropią Boltzmanna? TL;DR -> Dla niej jest to tylko statystycznie, bo są fluktuacje które mogą być duże.

Przepisz ze zdjęcia



Rysunek 4.1: Przepisz to

9 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 rośnie¹⁰
- 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*

¹⁰Z 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:

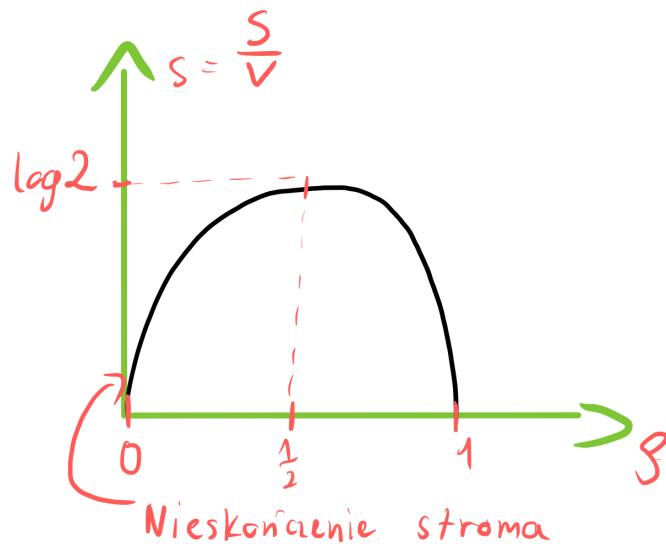
$$f(x) = -x \log x - (1-x) \log(1-x)$$

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:

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

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

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

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

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

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 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

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:

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

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

²Liczba konfiguracji

³Stała Plancka

⁴Jest 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.

⁴Stała Boltzmanna

⁶Ten czynnik przez lata umykał a jest esencją zrozumienia dziedziny

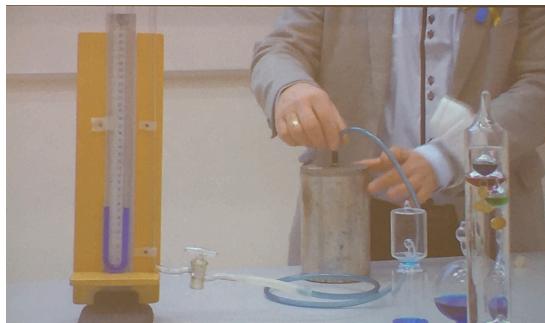
Zerowa zasada termodynamiki

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

Jachymski ma zastępstwo

Od Szymona

$$S = kN \left[\log \frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \frac{E}{N} \right)^{3/2} + \frac{5}{2} \right]$$

dla gazu doskonałego. Pudełko z gazem opisują dla nas 4 wartości: energia E , objętość V , liczba cząsteczek N i entropia S . Wypisaliśmy również wzór na temperaturę związany z entropią, ale nie był zaargumentowany.

Przedzielmy pudełko ścianką, która pozwala na przepływ energii. Ale liczba cząstek się nie zmienia. Pierwsza część w czasie $t = 0$ ma energię E'_1 a druga E'_2 , w stanie równowagi $t \rightarrow \infty$ mamy E_1, E_2 oraz cała energia jest zachowana $E_1 + E_2 = E'_1 + E'_2 = E$.

Entropia się jednak zwiększy. W stanie równowagi powinna być maksymalna. Co to znaczy, że entropia jest maksymalna?

$$\delta S = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \delta E_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \delta E_2,$$

Natomiast $\delta S_1 = -\delta S_2$. Co za tym idzie, $\partial/\partial E_1 = -\partial/\partial E_2$. Entropia ma się nie zmieniać, mamy więc wniosek

$$\frac{1}{T} := \frac{\partial S_1}{\partial E} = \frac{\partial S_2}{\partial E}$$

Weźmy wycinek z dochodzenia układu do położenia równowagi. W pewnym momencie będziemy mieli energie $E_1 + \Delta E$ i $E_2 - \Delta E$. Wówczas,

$$\Delta S = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \Delta E - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Delta E = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Delta E$$

$\Delta S > 0$, mamy więc dwa przypadki.

1. $\Delta E > 0$, $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} > 0$, wówczas $T_1 < T_2$
2. $\Delta E < 0$, wówczas $T_1 > T_2$.

Zatem widzimy, że przy tej definicji energia przepływa z układu o większej temperaturze do układu o mniejszej temperaturze. To jest to co byśmy chcieli.

Możemy więc teraz policzyć temperaturę gazu doskonałego. Niech $s = S/N$ i podobnie pozostałe wartości przeskalujmy przez liczbę cząstek.

$$s = k \left[\log v + \frac{3}{2} \log \varepsilon + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log \frac{4m\pi}{3h^2} \right]$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial \varepsilon} = \frac{3}{2} \frac{k}{\varepsilon}$$

Stąd otrzymujemy znane wzory na związek energii gazu z jego temperaturą.

$$\varepsilon = \frac{3}{2} kT$$

$$E = \frac{3}{2} NkT$$

Na ostatnim wykładzie pojawiła się Entropia gazu doskonałego:

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

Stan gazu jest opisywany czterema wartościami:

- Energią E
- Objętością V
- Ilością cząstek N
- Entropią S

Będziemy sobie teraz przedzielać pudełko ściankami o różnych właściwościach. Wypisaliśmy wzór Sackur-Tetrodre:

$$S = kN \left(\log \frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mE}{3h^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{5}{2} \right)$$

Przepisz z tych 10 min

7.1 Zależność od energii, entropii i temperatury

Teraz rozważmy sobie układ, pudełko zamknięte tłokiem o masie m , wysokości h , powierzchni A , w polu g . Wstaw rysunek. Zajdą zależności:

$$E = E_g + mgh$$

$$S = k \log \sum(E_g, V) = k \log \sum(E - mgh, Ah)$$

Stan równowagi osiągniemy, gdy $\frac{\partial S}{\partial h} = 0$:

$$\frac{\partial S}{\partial h} = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial h} = k \frac{\partial \log \Sigma}{\partial E_g} \frac{\partial E_g}{\partial h} + \frac{\partial \log \Sigma}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial h} = -kmg \frac{\partial \log \Sigma}{\partial E_g} + kA \frac{\partial \log \Sigma}{\partial V}$$

$$0 = -mg \left(\frac{\partial S}{\partial E_g} \right)_V + A \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E_g} \implies \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{mg}{AT} = \frac{p}{T}$$

Teraz rozważmy sobie układ, gdzie ścianka między pojemnikami z dwoma gazami jest ruchoma. Mamy więc więc pojemniki o objętościach V_1 i V_2 . Teraz szukając stanu równowagi dostajemy:

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial V_1} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial E_1} = 0 &\implies T_1 = T_2 \\ \frac{\partial S}{\partial V_1} &= \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_1} \\ \implies \frac{\partial S_1}{\partial V} &= \frac{\partial S_2}{\partial V}, \quad p_1 = p_2, \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}\end{aligned}$$

Spójrzmy teraz na małą zmianę Entropii:

$$\Delta S = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \Delta V - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \Delta V = \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \Delta V = \left(\frac{p_1 - p_2}{T} \right) \Delta V > 0$$

Czyli $\Delta V > 0 \implies p_1 > p_2$. Patrzymy teraz na entropię: $s = k(\log v + \dots) \implies \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{k}{v}$ Daje to: $p = \frac{kT}{v} \implies pV = NkT$

Wzór Clapeyrona

$$pV = NkT$$

Rozważamy teraz **ściankę adiabatyczną** (termos): [Rysunek](#) W tym przypadku mamy;

$$0 = \begin{cases} \Delta V \\ \Delta E \\ \Delta N \end{cases}$$

Czyli inaczej mówiąc wymiana ciepła z otoczeniem nie zachodzi.

7.2 Pokazy

Zależność ciśnienia od głębokości w cieczy

[Wstaw zdjęcie z ururką i balonem](#) Patrząc na doświadczenie widzimy, że rurka z cieczą jest z jednej strony otwarta, a z drugiej zamknięta balonikiem, który jest wsuwany wgłęb cylindra z wodą. Wzrost ciśnienia działającego na balon obserwujemy poprzez to, że poziom cieczy w rurce się zmienia wraz ze wsuwaniem balonika na głębokość

[Zdjęcie implozji puszki](#)

Pokazy z różnicą ciśnień (Efekt wysokogórski etc.) [Zdjęcia i film Zdjęcie z wodą wrzącą w temperaturze pokojowej w niskim ciśnieniu](#)

Pokaz z zamrażaniem lodu poprzez gwałtowne zmniejszenie ciśnienia w układzie z wodą Ciecz która jest pomiędzy wodą a pompą to kwas siarkowy, który jest silnie higroskopijny, więc dzięki temu odfiltrowujemy powietrze od wody i zyskujemy efekt obniżenia temperatury wody i zamarzania.

[Nurek Kartezjusza](#) [Zdjęcia](#)

W nurku jest stała ilość gazu zamknięta w szklanej bańce powietrza. Od dołu jest otwarta ta bańka, więc jest zatknięta wodą. Zwiększąc ciśnienie wody powietrze się spręża co raz bardziej, więc siła wyporu spada, a siła grawitacji pozostaje bez zmian bo jest niezależna od objętości gazu i nurek tonie. Jak zmniejszamy ciśnienie, to nurek się na nowo wynurza.

7.3 Powrót do teorii

Ostatni rodzaj ścianki, pozwala na przepływ energii i cząstek ale nieruchoma (ścianka wyimaginowana) Czyli mamy:

$$const = \begin{cases} N_1 + N_2 = N \\ E_1 + E_2 = E \end{cases}$$

Oraz wiemy, że:

$$0 = \frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \implies \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_E = -\frac{\mu}{T}$$

Mała zmiana entropii :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\partial S_1}{\partial N_1} \Delta N = \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \Delta N = \frac{\mu_1 = \mu_2}{T} \Delta N > 0 \\ &\implies \Delta N > 0 \implies \mu_1 < \mu_2 \end{aligned}$$

Gdzie wielkość μ to [Energia Chemiczna](#) - możemy ją rozumieć jako 'częć' cząstek do przechodzenia między dwoma objętościami.

Spis treści

1 Wstęp, Ergodyczność	2
1.1 Problem wielu ciał	2
1.2 Pokazy	3
1.2.1 Cylindry z ulepkiem cukru	3
1.3 Model Ehrenfestów	3
2 Ruchy Browna, Równanie Master	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 Definicja stanu, Entropia	11
4 Entropia Gibbsa i Boltzmana	15
4.1 Psy Ehrenfersta	15
4.1.1 Wzrost Entropii	15
5 Granica Termodynamiczna, Maksymalizacja Entropii	19
5.1 Przeniosło Time	19
5.2 Granica Termodynamiczna	19
5.3 Maksymalizacja Entropii	20
6 Entropia Gazu doskonałego, Termometr	22
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
7 Kij wie jaki temat	26
7.1 Zależność od energii, entropii i temperatury	27
7.2 Pokazy	28
7.3 Powrót do teorii	29
A Długaśne wyprowadzenia wzorów	35
A.1 Lecture 5	35
B Przydatne wzorki	37

Spis rysunków

1.1	Proces nieodwracalny?	2
1.2	Demonstracja odwracalności kinematycznej. Działa to tylko dla lepkiej cieczy	3
1.3	Demonstracja Bilardu Bumimowicza . Po prawej bilard prostokątny - Nie Ergodynamiczny, 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
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	35
A.2	Wyprowadzenie wzoru na maksymalizację entropii cz.2	36

Indeks

- ansambl, 4
- Demon Laplace'a, 2
- Druga Zasada Termodynamiki, 17
- Energia Chemiczna, 29
- Entropia, 16
 - Boltzmanna, 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, 37
 - Gaussa, 9
 - Maxwella, 37
- Ruch Browna, 6
- Równanie
 - Master, 6, 16
- Temperatura absolutna, 23
- Termometr, 24
 - gazowy, 24
- warunek równowagi szczególowej, 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

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

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, $p_i(t) = \frac{P_m(t)}{G_m(t)}$ ¹

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
- γ - 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
- γ - Parametr skali (np. na ćwiczeniach odległość działa od ekranu)
- x_0 - przesunięcie peaku względem środka U.W.

¹ Wszystkie mikrostany odpowiadające makrostanom $m(i)$ są równoprawdopodobne.

² Prawdopodobieństwo wystąpienia mikrostanu