

# Termodynamika R 2021/2022

Kacper Cybiński

7 kwietnia 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:

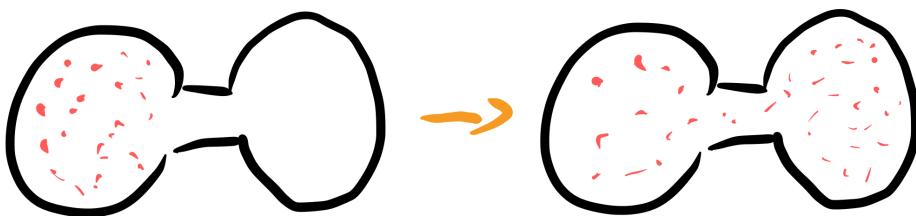
- Anton (2008) - Daniel Shaw
  - Problem zwijania białek
  - 10 ms zwijania - 5 min obliczeń
  - $10^4 - 10^5$  atomów - 1 ms w 100 dni. Tj. 10 ns/dzień
- Summit (2018)
  - 27 tys. GPU + 9 tys. CPU.
  - $200 \cdot 10^6$  32 ns/dzień

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.

Proces nieodwracalny ?



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](#) :

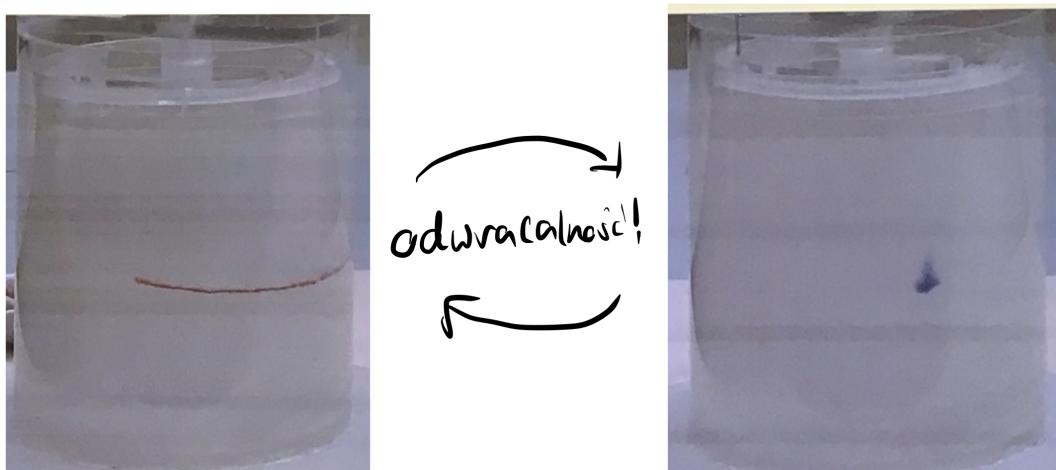
$$m \frac{dv}{dt} = F$$

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

- [odwracalność kinematyczna](#) :

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

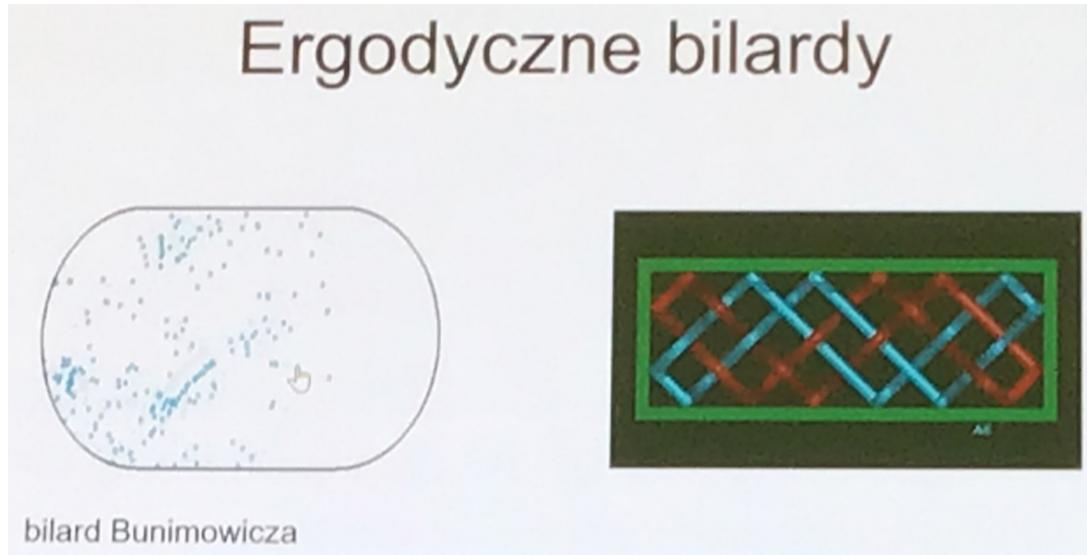
Gdzie  $\gamma$  jest współczynnikiem oporu. Ta odwracalność jest symetryczna względem przekształcenia  $F \rightarrow -F$ ,  $v \rightarrow -v$ . Ten rodzaj odwracalności zachodzi w lepkich cieczach. Symetryczny względem zmiany kierunku siły i prędkości, ale z czasem nieodwracalnym.



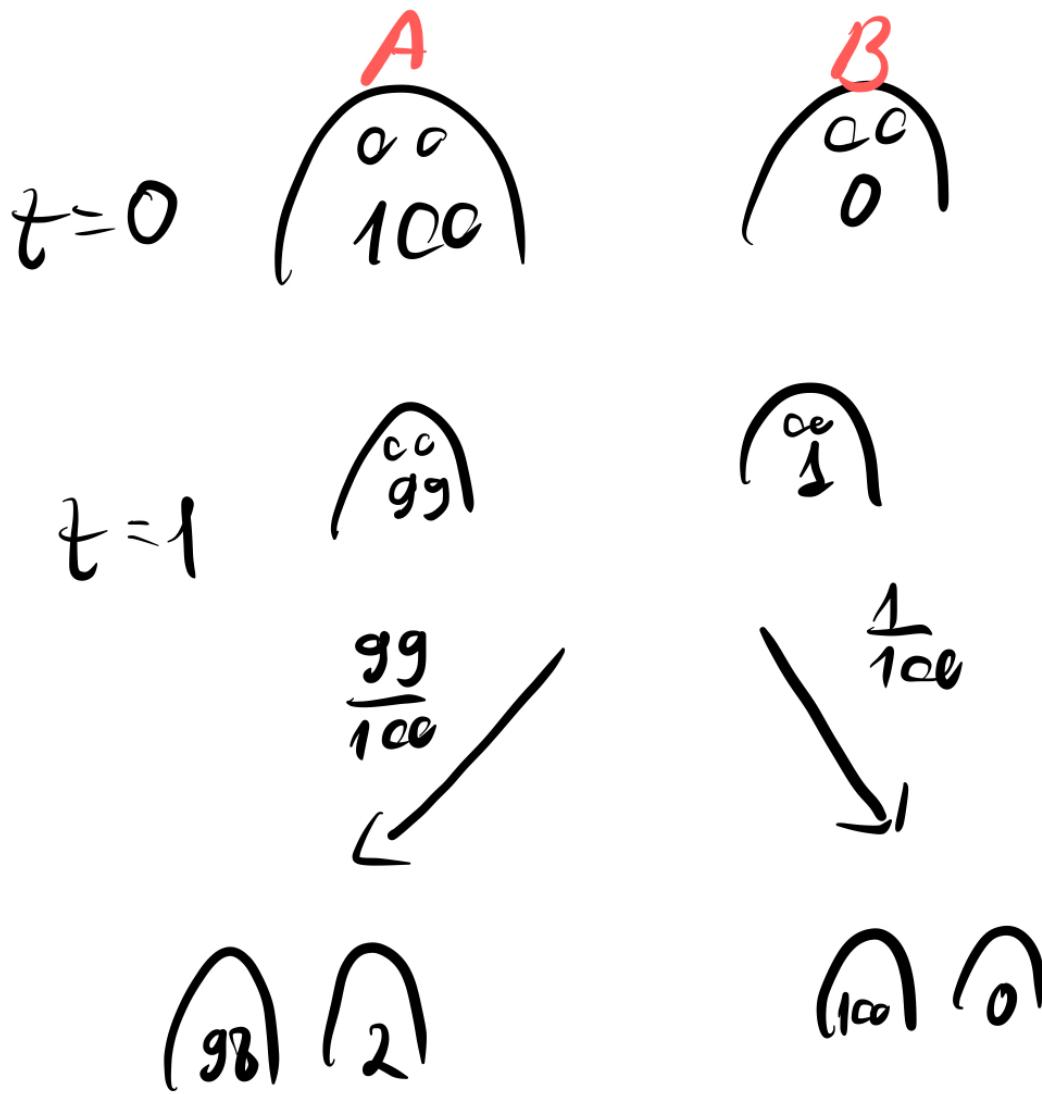
Rysunek 1.2: Demonstracja odwracalności kinematycznej. Działa to tylko dla **lepkiej cieczy**

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 Buniowicza**. Po prawej bilard prostokątny - Nie Ergodyczny, ponieważ po odpowiednio długim czasie nie uśrednia się rozkład cząstek - Nie osiąga równowagi.



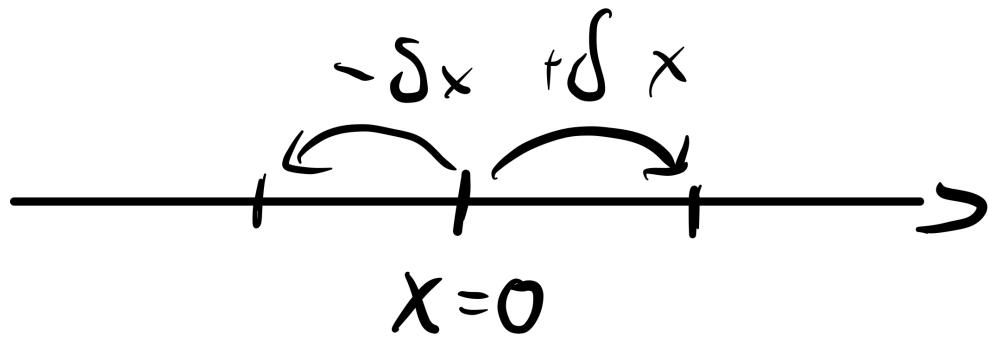
Rysunek 1.4: Demonstracja **Modelu Ehrenfestów**. Bierzemy dwa psy i liczymy sobie  $\langle n_a(t) \rangle$ . W tym celu patrzymy sobie na [ansambl](#) (zespół) dwójkę psów.

# 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:

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

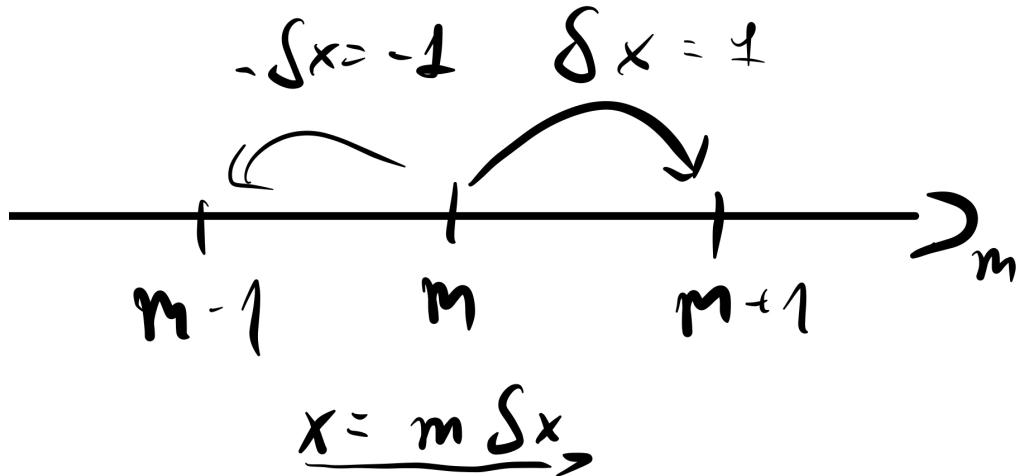
gdzie  $L$  - odległość.

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



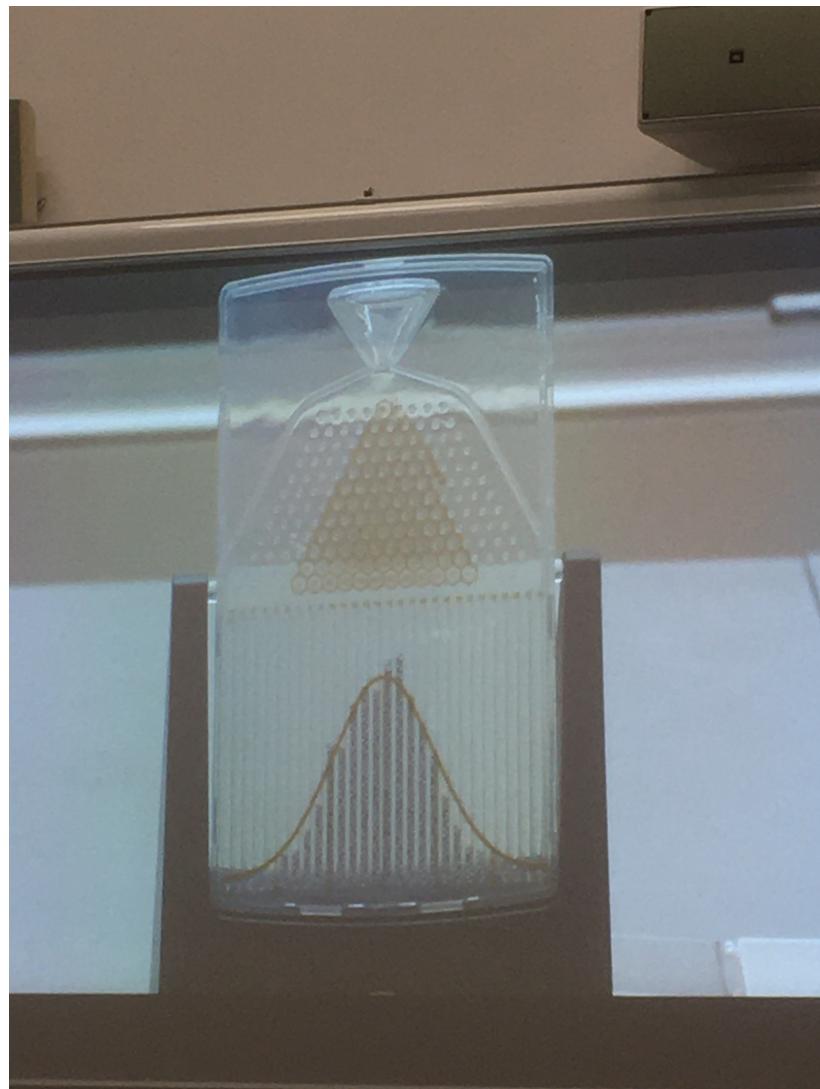
Rysunek 2.2: Jeden mol powietrza

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:

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

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

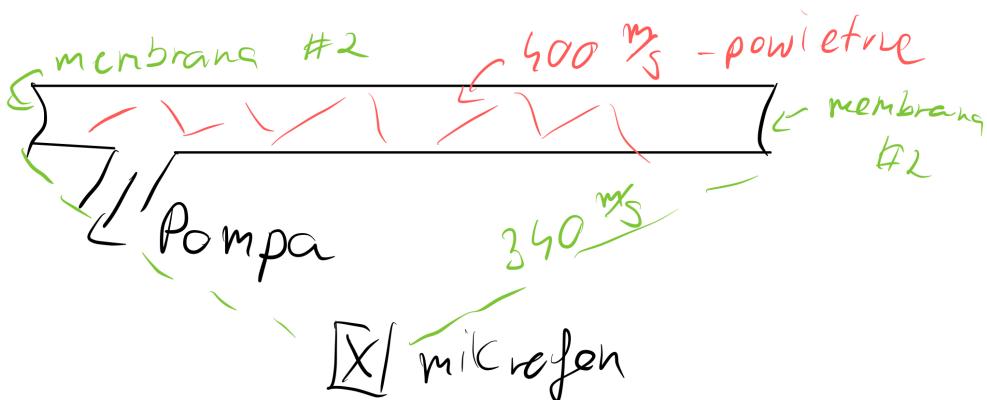
$$p^{eq}(n+1) = a \frac{N}{n+1} \left[ \frac{(N-1)!N}{n!(N-1-n)!(n+1)} + \frac{(N-1)!}{(n-2)!(N-n)!(n+1)} - \frac{(N-1)!}{(n-2)!(N-n)!(n+1)} \right]$$

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

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

# 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:

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

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

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](#):

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

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:

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

<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.

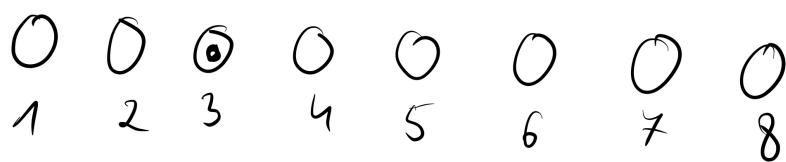
I teraz przejdziemy do granicy  $N \rightarrow \infty, \tau \rightarrow 0$ :

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

Co daje nam zanik wykładniczy:

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

### Mierzenie informacji

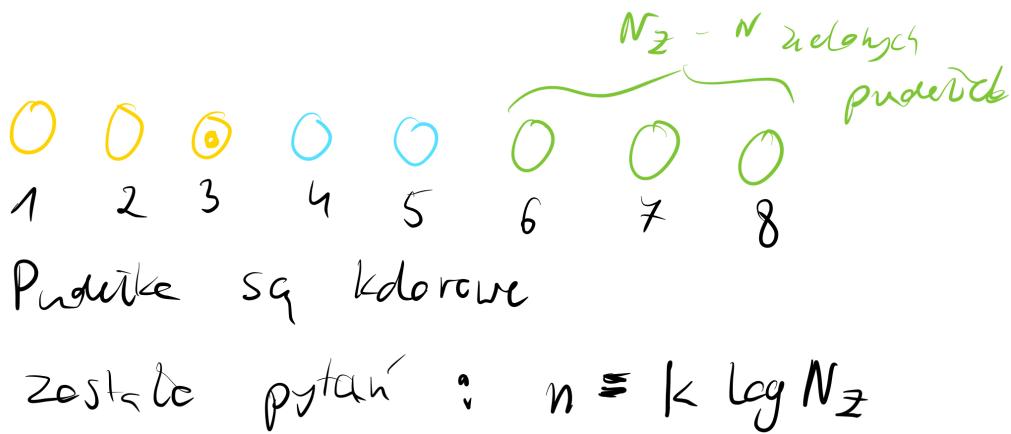


3 pytania wskazują na położenie monety w 2<sup>3</sup> pudełkach

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 zwiększyć sobie pole wyboru. Teraz wyobrażamy sobie, że mamy szpiega, który nam ma powiedzieć w pudełku jakiego kolouru 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 wklęsłych. **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,  $p_i(t) = \frac{P_m(t)}{G_m(t)}^3$

---

<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 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:

$$\begin{aligned}
 P_m(t+1) &= \frac{m+1}{N} P_{m+1}(t) + \left(1 - \frac{m-1}{N}\right) P_{m-1}(t) \\
 \pi_m(t+1) &= \frac{m+1}{N} \pi_{m+1}(t) \frac{G_{m+1}}{G_m} + \left(1 - \frac{m-1}{N}\right) \pi_{m-1}(t) \frac{G_{m-1}}{G_m} \\
 \pi_m(t+1) &= \underbrace{\frac{m}{N} \pi_{m-1}(t)}_{\alpha_1} + \underbrace{\left(1 - \frac{m}{N}\right) \pi_{m+1}(t)}_{\alpha_2}
 \end{aligned}$$

$$\alpha_1 + \alpha_2 = 1, \quad \varphi(x) = x \log x$$

$$\varphi(\alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2) \leq \alpha_1 q(x_1) + \alpha_2 q(x_2)$$

$$\pi_m(t+1) \log \pi_m(t+1) \leq \frac{m}{N} \pi_{m-1}(t) \log \pi_{m-1}(t) + \left(1 - \frac{m}{N}\right) \pi_{m+1}(t) \log \pi_{m+1}(t)$$

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

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

<sup>8</sup>Średnia entropia Boltzmanna

<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:

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

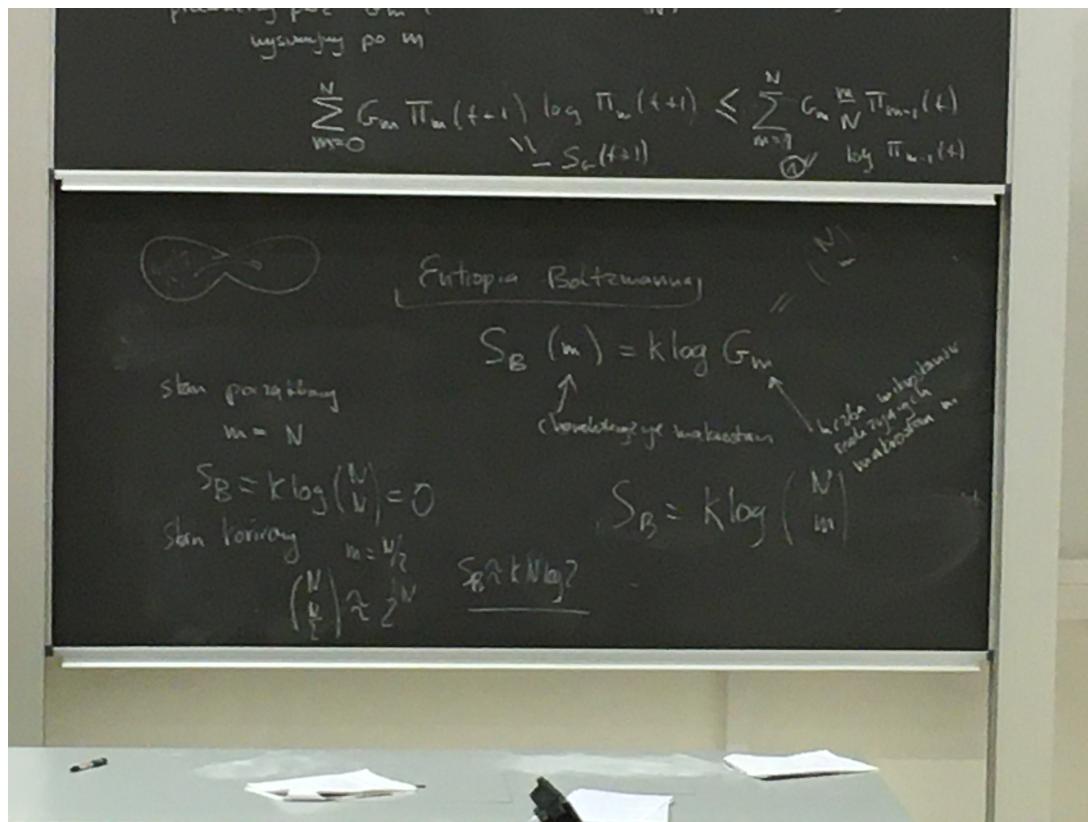
$$= \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} \pi_n(t) \log \pi_n(t) = -S_G(t)^9$$

Czyli:

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

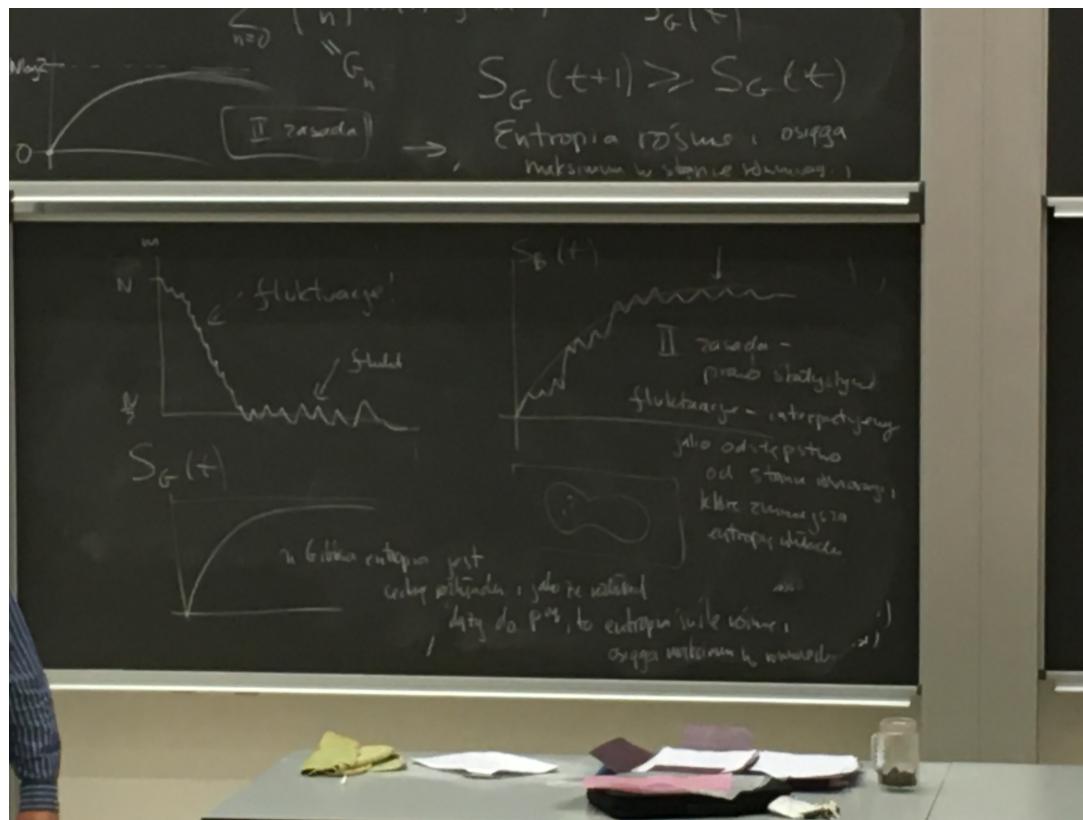
Czyli Entropia rośnie i osiąga maksimum w stanie równowagi <- Druga Zasada Termodynamiki  
A teraz co się dzieje w Entropią Boltzmann? TL;DR -> Dla niej jest to tylko statystycznie, bo są fluktuacje które mogą być duże.

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

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

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 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:

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

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

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

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

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

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

**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:

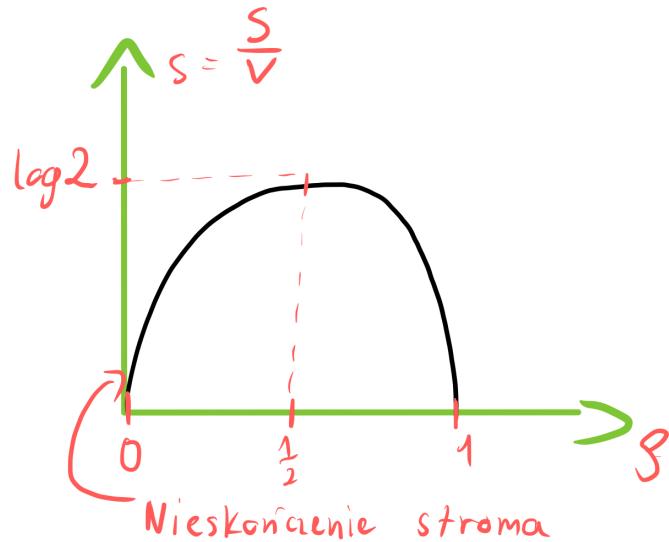
$$f(x) = -x \log x - (1-x) \log(1-x)$$

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:

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

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

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

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

---

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

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:

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

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**

<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

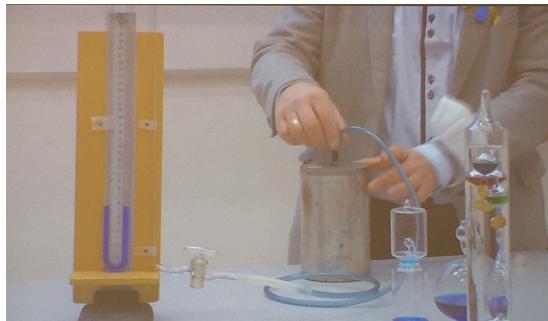
### Zerowa zasada termodynamiki

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 pojawia 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.

Przedzielimy 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  $\Delta V > 0 \implies p_1 > p_2$ . Patrzmy 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. Zwiększać 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  $\mu$  to **Potencjał Chemiczny** - możemy go rozumieć jako 'częć' cząstek do przechodzenia między dwoma objętościami.

# Wykład 8

## Potencjał chemiczny

### 8.1 Potencjał Chemiczny Gazu Doskonałego

Piszemy równanie na Entropię:

$$S = kN(\ln V + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3h^2} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln E - \frac{5}{2} \ln N)$$

Wtedy **potencjał chemiczny** będzie wyglądać:

$$\mu = \frac{S}{N} - \frac{5}{2}k = -kT \left( \ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi nkT}{h^2} \right) \right) \right)$$

### 8.2 Warunki nieidealne

Do tej pory braliśmy tylko układy odizolowane o parametrach  $E, N, V, S, T, \mu, p$ , ale IRL nasz układ o stanie  $\mathbb{S}$  jest w jakimś rezerwuarze  $R$ . Wtedy Energia całkowita to będzie:

$E = E_S + E_R$  - suma energii układu o stanie  $S$  i rezerwuaru  $R$ .

Oznaczamy to jako  $\Gamma_N = \{\Gamma_S, \Gamma_R\}$  - Stan układu  $R + S$ . Rozpiszemy to jako:

$$\rho(\Gamma_N) = \frac{1}{\omega(E, V, N)} \delta(E - H(\Gamma_N))$$

Weźmy teraz  $\varrho = \rho(\Gamma_S, \Gamma_R)$ . Wtedy:

$$\begin{aligned} \rho_S(\Gamma_S) &= \int d\Gamma_R \varrho(\Gamma_S, \Gamma_R) = \int d\Gamma_R \frac{1}{\omega} \delta(E - H_S(\Gamma_S) - H_R(\Gamma_R)) \\ \rho_S(\Gamma_S) &= \frac{1}{\omega(E, V, N)} \omega_R(E - H_S(\Gamma_S), V_R, N_R) \end{aligned}$$

Pamiętając, że:

$$\begin{aligned} \omega &= \int \delta(E - H(\Gamma)) \\ k \log \omega &= S \end{aligned}$$

Stosując te założenia do poprzednich wzorów:

$$\rho_S(\Gamma_S) \sim e^{\frac{1}{k} S_R(E - E_S, V_R, N_R)}$$

Dalej zakładamy  $|S| \ll |R|$ ,  $|E_S| \ll |E|$ . Rozwijamy wokół  $E_S = 0$

$$S_R(E - E_S, V_R, N_R) \approx S_R(E) - \frac{\partial S_R}{\partial E} E_S$$

Z normalizacji  $\rho_S$ , biorąc  $\beta = \frac{1}{kT}$ :

$$\rho_S = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_S(\Gamma_S)}$$

$$Z = \int d\Gamma_S e^{-\beta E(\Gamma_S)}$$

Gdzie wielkość

$$Z = \int d\Gamma_S e^{-\beta E(\Gamma_S)} \quad (8.1)$$

nazwiemy **sumą statystyczną**, zaś wielkość  $Z(T, V, N)$  nazwiemy **zespołem kanonicznym**

Idąc dalej mamy:

$$\langle E \rangle = U = \int_{\Gamma} E(\Gamma) \rho(\Gamma) d\Gamma = \quad (8.2)$$

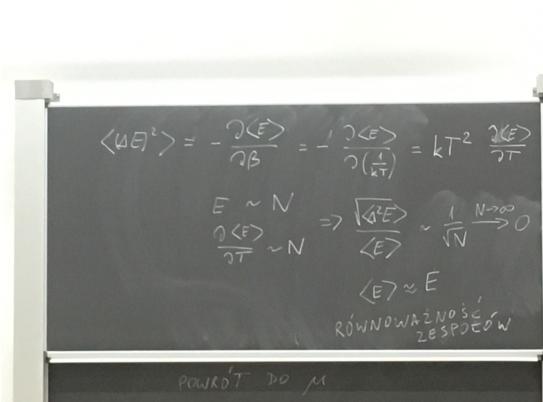
$$= \frac{1}{Z(T, V, N)} \int E e^{-\beta E(\Gamma)} d\Gamma = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \int e^{-\beta E(\Gamma)} d\Gamma = \quad (8.3)$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \quad (8.4)$$

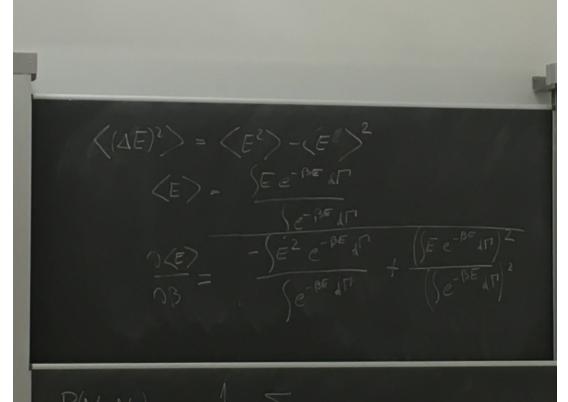
Licząc sobie teraz dyspersję tego rozkładu:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad (8.5)$$

$$\langle E \rangle = ^1 \quad (8.6)$$



(a) Pierwsza część wyprowadzania



(b) Druga część

Rysunek 8.1: Przepisz to do równań

## 8.3 Powrót do $\mu$

Wstaw rysunek z Goodnotes

$$P(N_g, N_d) = \frac{1}{Z} \sum_{\substack{j: \\ j \\ N_g \text{ w } V_g \\ N_d \text{ w } V_d}} e^{-\beta E_j} = \frac{Z(N_g, N_d,)}{Z}$$

Daje nam to:  $Z(N_g, N_d) = Z_g(N_g)Z_d(N_d)$ . Czy istnieje maksimum  $P?$ , tj.

$$\frac{\partial P}{\partial N_g}, \quad \frac{\partial \log P}{\partial N_g}$$

<sup>1</sup>Wklej Zdjécie obliczeń aż do równoważności zespołów.

Tu jedna uwaga:

$$P_{\text{mikro}} = \frac{1}{\sum(E)}, \quad P_{\text{kanoniczne}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \langle E \rangle}$$

Daje nam to:

$$S(E) = k \log \sum(E), \quad P_M = e^{-S(E)/k} \implies P_K = P_M$$

$$\frac{e^{-\beta \langle E \rangle}}{Z} = e^{-\beta S(E)/k}$$

Daje nam to:

$$e^{-\beta(U-TS)} = Z \quad (8.7)$$

Zdefiniujemy sobie tu taką wielkość:

$$F = U - TS \quad (8.8)$$

Nazwiemy ją **energią swobodną**.

$$\begin{aligned} -\beta F &= \log Z \\ F &= -kT \log Z \\ dF &= dU - T dS - S dT \\ dS &= \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{VN} dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{UN} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{VU} dN \\ dF &= dU - T \left( \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \right) - S dT = \\ &= -p dV - S dT + \mu dN \\ \mu &= \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \end{aligned}$$

Wstawmy sobie to teraz dla naszej sytuacji dwóch zbiorników:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \log Z_g(N_g)}{\partial N_G} - \frac{\partial \log Z_d(N_d)}{\partial N_d} &= 0 \\ \frac{\partial \log Z}{\partial N} &= -kT\mu \\ \implies \mu_g &= \mu_d \end{aligned}$$

Idąc dalej z tym rozumowaniem liczymy sobie:

$$\begin{aligned} Z_g(N_g) &= \int e^{-\beta E_g^2} d\Gamma_g = E_g \approx mgh + U_w = \left( \frac{V_g}{\lambda^3} e^{-\frac{mgh}{kT}} \right)^{N_g} / N_g! \implies \\ \mu_g &\approx mgh + kT \log \frac{N_g \lambda^3}{V_g} \\ \mu_d &\approx 0 + kT \log \frac{N_d \lambda^3}{V_d} \end{aligned}$$

Duży  $\mu$  - skłonność do dyfuzji.

Potencjał chemiczny to zmiana energii układu po dołożeniu nowej cząstki do niej.

---

<sup>2</sup>Energia grawitacyjna

# Wykład 9

## The return of Szymczak

### 9.1 Podsumowanie tego co do tej pory osiągnęliśmy

#### Zdjęcie

Stosujemy do Termodynamiki opis Statystyczny, tj.  $\langle A \rangle = \sum_i A_i P_i$ . Wyznaczanie  $P_i$  jest trudne, ale wykonalne dla **Stanów równowagi**.

Dla **układu izolowanego** w stanie równowagi:

- $P_i = \frac{1}{\sum_i}$
- $S = k \log \sigma$ , gdzie  $S$  - entropia
- Stan układu będziemy sobie definiować jako  $S(E, V, N)$  i wiemy, że stanowi równowagę będzie odpowiadać stan makrostan realizujący największą liczbę mikrostanów.

Dostajemy takie równania:

$$-\frac{\mu}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}, \quad \frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}, \quad \frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,V}$$

Czyli w szczególności różniczkę Entropii możemy zdefiniować jako:

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

Co dalej daje:

$$\begin{aligned} T dS &= (dE + p dV - \mu dN) \implies \\ dE &= \underbrace{T dS}_1 - \underbrace{p dV}_2 + \underbrace{\mu dN}_3 \end{aligned} \tag{9.1}$$

Co jest **pierwszą zasadą termodynamiki** w ujęciu różniczkowym.

W ujęciu ogólnym jest daje to postać:

$$\Delta E = \underbrace{Q}_4 + \underbrace{W}_5 \tag{9.2}$$

Gdzie Równanie (9.1) możemy zapisać jedynie jeśli po drodze układ przechodzi przez kontinuum pośrednich stanów równowagi, tj. jest to **proces odwracalny**. Liczymy pracę w takiej zmianie.

<sup>1</sup>Przepływ ciepła

<sup>2</sup>Praca wykonana przez siły zewnętrzne

<sup>3</sup>Wkład do zmiany energii od przepływu materii

<sup>4</sup>Ciepło

<sup>5</sup>Praca wykonana przez siły zewnętrzne

Rysunki 1 i 2 z Goodnotes.

**Wniosek:** Infintezymalna zmiana parametru wymuszającego zmienia kierunek procesu.

Teraz wracamy do Równania (9.1):

$$dE = dQ + dW, qcdQ = T dS, \quad dW = -p dV$$

Piszemy  $d$  zamiast  $d$  bo jest to różniczka niezupełna. Teraz, gdyby:

$$dQ = dE + p dV \implies dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial E}\right)_V dE + \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_E dV$$

Co dla gazu doskonałego, gdzie znamy zależność  $pV^{\frac{2}{3}}E \implies p(E, V) = \frac{2E}{3V} \implies \frac{\partial p}{\partial E} = \frac{2}{3V}$  dało by nam:

$$0 = \frac{\partial^2 Q}{\partial V \partial E} \neq \frac{\partial^2 Q}{\partial E \partial V} = \left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_V = \frac{2}{3V}$$

Dlatego piszemy  $d$  a nie  $d$ . Jest tak dlatego, że jest to tzw. **forma Pfaffa**:

$$\delta P = \sum_i f_i dx_i$$

bo nie każda forma Pfaffa jest różniczką zupełną.

$$df = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i$$

$d$  może stać się różniczką zupełną dla procesu adiabatycznego ( $dQ = 0$ ),  $dE = dW$  i ona staje się różniczką zupełną dopiero po podzieleniu przez temperaturę:

$$dQ = T dS \implies \frac{dQ}{T} = dS \implies S_A - S_B = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (9.3)$$

Kolejne co się pojawiło, to **zespół kanoniczny**:

$$P_i = \frac{e^{-\beta \overbrace{E_i}^6}}{Z}$$

Gdzie  $\beta = \frac{1}{kT}$ ,  $Z = \sum_{m_i} e^{-\beta E_{m_i}}$  - suma statystyczna. Będziemy mogli sobie zdefiniować:

$$U - TS = \underbrace{F}_7 = -kT \log Z$$

## 9.2 Gaz dokonały w zespole kanoniczny

Teraz policzymy sobie Gaz doskonały w zespole kanoniczny:

$$Z = \int e^{-\beta \sum_i \frac{|\vec{p}|^2}{2m}} \frac{dp^{3N} dr^{3N}}{h^{3N} N!} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}}$$

Czyli idąc z  $N \rightarrow \infty$ :

$$F = -kT \log Z = -kT \left( N \log V - N \log N + N - 3N \log h + \frac{3N}{2} \log(2\pi mk) + \frac{3N}{2} \log T \right)$$

<sup>6</sup>Energia mikrostanu

<sup>7</sup>Energia Swobodna Helmholza

Co w granicy Termodynamicznej by nam wybuchło (bo jest to [wielkość intensywna](#)), więc liczymy sobie energię swobodną na cząstkę (bo to już jest [wielkością ekstensywną](#)):

$$f = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{F}{N} = -kT \left( \underbrace{\log \frac{V}{N}}_{=v} + 1 - 3 \log h + \frac{3}{2} \log 2\pi mk + \frac{3}{2} \log T \right)$$

Teraz biorąc wzór  $p \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_{\Gamma} + \frac{kT}{v}$  dostajemy równanie stanu gazu doskonałego ([Wzór Clapeyrona](#))

$$pv = kT, \quad pV = NkT \quad (9.4)$$

Idziemy dalej. Wychodzimy od równania  $dU = TdS - pdV$  co jest interpretacją ciepła i pracy w języku poziomów energetycznych. Wiemy, że  $U = \langle E \rangle = \sum_i p_i E_i \leftarrow$  suma po mikrostanach.

$$dU = \sum_i \left( \underbrace{dE_i}_{8} p_i + \underbrace{E_i dp_i}_{9} \right)$$

I teraz:

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_i P_i \log P_i, \quad \sum_i P_i = 1, \quad \sum_i dP_i = 0 \\ dS &= -k \sum_i dP_i \underbrace{\log P_i}_{P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}} - \underbrace{k \sum_i P_i \frac{1}{P_i} dP_i}_{=0} \\ T dS &= -Tk \sum_i dP_i (-\beta E_i \log Z) = \sum_i dP_i E_i \end{aligned}$$

Teraz wyobraźmy sobie, że poziomy się nie zmieniają, ale prawdopodobieństwa obsadzeń już tak (np. na skutek kontaktu z innym ciałem, przekazem ciepła)  $\Rightarrow dE_i = 0 \rightarrow dQ = dU \sum_i E_i dp_i$  co skutkuje przekazem entropii  $dS_e = \frac{1}{T} dQ = \frac{1}{T} \sum_i E_i dP_i$

---

<sup>8</sup>Zmiana energii poziomów

<sup>9</sup>Zmiana prawdopodobieństw obsadzenia poziomów  $E_i$ ,  $= T dS$

# Wykład 10

## Twierdzenie Adiabatyczne

Weźmy sobie:

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{2ml^2}$$

Spójrzmy sobie na poziomy energetyczne studni [Przerysuj ze zdjęcia](#), to mamy:  $L \rightarrow L'$ ,  $dP_i = 0$ ,  $dE_i \neq 0$ .

### Twierdzenie Adiabatyczne

**Twierdzenie Adiabatyczne** (*mechanika kwantowa*): Jeśli układ fizyczny był w stanie własnym Hamiltonianu  $H(0)$  określonym liczbami kwantowymi  $n$ , to jeśli tylko  $H$  zmienia się dostatecznie wolno, to układ pozostaje w stanie własnym Hamiltonianu  $H(t)$  scharakteryzowanego tym zespołem liczb kwantowych.

Widzimy, że w związku z tym:

$$\begin{aligned} U &= \sum_i E_i P_i, \quad S = ik \sum_i P_i \log P_i \\ dU &= \sum_i \left( \underbrace{dE_i}_{1} \underbrace{P_i}_{2} + \underbrace{E_i dP_i}_{2} \right), \quad dS = \frac{1}{T} \sum_i dP_i E_i \end{aligned}$$

Czy to nie oszustwo? Bo widzimy, że na początku mamy:

$$p_n^i = e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}}$$

$$p_n^f = e^{-\beta' \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m(L')^2}}$$

Jeśli to Pana niepokoi, to może Pan wyłączyć mózg  $\sim P$ . Szymczak 31.03.2022 Gdzie  $\beta = \frac{1}{kT}, \frac{\beta}{L^2} = \frac{\beta'}{(L')^2} \implies TL^2 = T'(L')^2 \implies L = V^{\frac{1}{3}} \implies TV^{\frac{2}{3}} = const$ .

Czyli po wstawieniu tego wyniku do Równania Clapeyrona dostajemy  $pV = NkT \implies T = \frac{pV}{Nk}$  Co też daje nam:

$$pV^{\frac{5}{3}} = const.$$

Jest to **równanie adiabaty dla gazu doskonałego**.

Z tego też widać, że w rozumieniu fizyki statystycznej, **adiabatycznie**, to znaczy bez wymiany ciepła z otoczeniem, a niekoniecznie nieskończenie wolno, co jest rozumieniem kwantowym. Z tego wynika nam dalej:

<sup>1</sup>Praca

<sup>2</sup> $T dS$  - Ciepło

1.  $dW = dU = \sum_i P_i dE_i \leftarrow$  kwazistatyczne, adiabatyczne (statystycznie) sprężanie układu
2.  $dE_i = 0, \quad dU = dQ = \sum_i E_i dP_i, \quad S_e = \frac{1}{T} \sum_i E_i dP_i$ , gdzie  $S_e$  to zewnętrzna zmiana entropii.
3. Jeśli zmiana poziomów energetycznych nie następuje bardzo wolno, to częstni mogą zmieniać stan (śpadanie kur z grzęd w tej studni nieskończonej”), przy czym prawdopodobieństwo przejścia  $i \rightarrow j$  wynosi:

$$H' = H_o + V', \quad \tilde{P}_{ij} = \langle \Psi_i | V' | \Psi_j \rangle = \tilde{P}_{ji}$$

Gdzie  $v'$  jest zaburzeniem.

Teraz patrzymy na prawdopodobieństwo obsadzenia stanu po zaburzeniu,  $P'_i$ .

$$\begin{aligned} dP_i &= P'_i - P_i = \sum_j \tilde{P}_{ij} P_j - P_i = \sum_j \tilde{P}_{ij} P_j - \sum_j \tilde{P}_{ij} P_i = \sum_j \tilde{P}_{ij} (P_j - P_i) \\ &\quad \end{aligned}$$

W związku z tym zmiana energii:

$$\begin{aligned} \sum_i E_i dP_i &= \sum_{i,j} \tilde{P}_{ij} E_i (P_i - P_j) = \sum_{i,j} \tilde{P}_{ji} E_j (P_i - P_j) = \frac{1}{2} \left( \sum_{ij} \tilde{P}_{ij} E_i (P_j - P_i) - \tilde{P}_{ji} E_j (P_j - P_i) \right) \\ \sum_i E_i dP_i &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \tilde{P}_{ij} (E_i - E_j) (P_i - P_j) > 0 \end{aligned}$$

I dlaczego to jest dodatnie? Ponieważ  $p \sim e^{-\beta E_i}$ . Czyli:

$$dS_{int} = \frac{1}{2T} \sum_{ij} \tilde{P}_{ij} (E_i - E_j) (P_i - P_j)$$

Zatem zmienia się energia, bez wymiany ciepła z otoczeniem.

Daje nam to też **Drugą Zasadę Termodynamiki**.

Zbierając te wyniki w całość dostajemy, że  $\sum_i E_i dp_i$  można dostać w wyniku przekazu ciepła z otoczeniem, lub w wyniku przeprowadzenia nagłego nieodwracalnego procesu. Stąd wynika:

$$dS = dS_{int} + dS_{ext} = \frac{dQ}{T} + \underbrace{dS_{int}}_3 \tag{10.1}$$

Daje nam to **Drugą Zasadę Termodynamiki**

### Drugą Zasadę Termodynamiki

Biorąc za  $S$  Entropię Gibbsa:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \tag{10.2}$$

Co dla układu izolowanego ( $dQ = 0$ ) daje nam:

$$dS \geq 0 \tag{10.3}$$

Czyli inaczej mówiąc, Entropia układu izolowanego nigdy nie maleje, nie zmienia się w procesach odwracalnych, a w nieodwracalnych rośnie.

<sup>3</sup>Związane z nieodwracalnością, nieadiabatycznością (Mech.Kwant.) procesu lae nie przekazem ciepła

## 10.1 Zespół wielki kanoniczny

Zespół wielki kanoniczny, to taki, gdzie układ może z otoczeniem wymieniać nie tylko ciepło ale i cząstki. **Wstaw rysunek** Czyli jego własności są takie. Biorąc  $E_1, N_1, V_1$  jako stan układu, a  $E_2, N_2, V_2$  stan otoczenia mamy  $N_1 + N_2 = \text{const.}$  a  $E_1 + E_2 = \text{const.}$  Własności:

- Dla całego układu (1 + 2) obowiązuje rozkład mikrostanów

$$\rho(\Gamma^{(1)}, \Gamma^{(2)}) = \frac{1}{\omega(E, N, V)} \delta(E - E_1(\Gamma_1^{(1)} N_1) - E_2(\Gamma_1^{(2)} N_2))$$

- Nas ciekawią tylko prawdopodobieństwa poszczególnych mikrostanów układu (1) bez względu na to co dzieje się w (2).

$$\begin{aligned} \rho_1(\Gamma^{(1)}) &= \int d\Gamma_2 \rho(\Gamma^{(1)}, \Gamma^{(2)}) = \int d\Gamma_2 \frac{1}{\omega(E, V, N)} \delta(E - E_1 - E_2) \\ \rho(\Gamma^{(1)}) &= \frac{1}{\omega(E, V, N)} \omega_2(E - E_1(\Gamma_1^{(1)} N_1), V_2, N - N_1) \end{aligned} \quad (10.4)$$

Rozwińmy  $\log \omega_2$ :

$$\log \omega_2(E - E_1, V_2, N - N_1) = \underbrace{\log \omega_2(E, V_2, N)}_{\frac{1}{k} S_2(E, V_2, N)} - \underbrace{\frac{1}{k} \frac{\partial k \log \omega_2}{\partial E} E_1}_{\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}} - \underbrace{\frac{\partial \log \omega_2}{\partial N} N_1}_{}$$

Pamiętając o tym, że  $S = k \log \omega$ :

$$\log \omega_2(E - E_1, V_1, N - N_1) = \frac{1}{k} S_2(E, V, N) - \beta E_1 + N \beta N_1$$

Gdzie  $\beta = \frac{1}{kT}$

$$\omega_2(E - E_1, V_2, N - N_1) = A e^{-\beta(E_1 - \mu N_1)}$$

Gdzie wielkość  $z = e^{\beta \mu}$  nazwiemy **aktywnością**. Wstawiamy teraz do równania (10.4), biorąc  $\Xi(T, V, \mu) = \sum_N \int e^{-E - \mu N} d\Gamma_N$ :

$$\rho_1(\Gamma^{(1)}) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta E_1 - \mu N} = \frac{1}{\Xi} z_1^N e^{-\beta E_1}$$

Stała normalizacyjna w zespole daje nam zwykle najwięcej informacji o układzie, więc spójrzmy sobie na stałą  $\Xi$ . Dostajemy ją jako:

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Z^N \int e^{-\beta E(\Gamma_N, V)} d\Gamma_N$$

Teraz porównując sobie zespół kanoniczny z wielkim kanonicznym:

$$\frac{e^{-\beta \langle E \rangle}}{z} = \frac{-\beta \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle}{\Xi}$$

Daje nam to dalej:

$$z e^{\beta \mu \langle N \rangle} = \Xi \implies \log z + \beta \mu \langle N \rangle = \log \Xi$$

Czyli jest to:

$$F - \mu \langle N \rangle = -kT \log \Xi \equiv \Omega(T, V, \mu)$$

Wielkość  $\Omega$  to **Wielki podencjał termodynamiczny**

# Wykład 11

## Wielki zespół kanoniczny once again...

### 11.1 W poprzednim odcinku...

Ostatnio wyprowadziliśmy sobie rozkład w którym układ może wymieniać z otoczeniem nie tylko energię ale i materię, jest to **Wielki zespół kanoniczny**.

$$\rho = \frac{e^{-\beta(E-\mu N)}}{\Xi(T, V, \mu)}$$

Gdzie  $\Xi$ :

$$\Xi = \sum_N \int e^{-\beta(E-\mu N)d\Gamma_N}$$

W ten sposób zdefiniowaliśmy [Energię swobodną Helmholza](#) jako:

$$F\mu N = -kT \log \Xi \equiv \Omega(T, V, N)$$

Gdzie  $\Omega$  to **wielki potencjał termodynamiczny**. Różniczkę  $\Omega$  definiujemy jako:

$$d\Omega = dF - d\mu N - \mu dN = -p dV - S dT - N d\mu$$

W ten sposób definiujemy sobie  $p, S$  jako:

$$p = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T,\mu}, \quad S = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V,\mu}$$

W ten sposób dostaniemy  $\langle N \rangle$ :

$$\langle N \rangle = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,N} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

Oraz, że:

$$\left( \frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi \right)_{V,p} = \frac{1}{\Xi} \sum_N \int d\Omega_N (E - \mu N) e^{-\beta(E-\mu N)} = \langle -E + \mu N \rangle = -\langle E \rangle + \mu \langle N \rangle$$

Czyli:

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi + \mu kT \frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu}$$

Inaczej pisząc, biorąc  $z = e^{\beta \mu}$ :

$$- \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi \right)_{V,z} = - \frac{1}{\Xi} \sum_N \int d\Gamma_N (-E) e^{-\beta E} z^N$$

Chcemy pokazać, że  $F = -pV$ . W tym celu przyda nam się **Twierdzenie Eulera o funkcjach jednorodnych**:

## 11.2 Twierdzenie Eulera o funkcjach jednorodnych

Niech  $f$  będzie funkcją taką, że:

$$f(\lambda x_1 + \lambda x_2 + \cdots + \lambda x_N) = \lambda^n f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \quad (11.1)$$

Wtedy  $f$  nazwiemy funkcją jednorodną stopnia  $n$ -tego. Np.  $3x^2$  - jednorodna stopnia 2,  $xy^2 + z^3$  - jednorodna stopnia 3,  $e^{xy}$  - niejednorodna.

Twierdzenie:

Dla funkcji jednorodnej pierwszego stopnia  $n$ -tego zachodzi:

$$nf(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

Dowód:

Zróżniczkujmy równanie (11.1) po  $\lambda$ :

$$n\lambda^{n-1}f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \sum_i \frac{\partial \lambda x_i}{\partial \lambda} \frac{\partial f}{\partial \lambda x_i} = \sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial \lambda x_i}$$

Co po podstawieniu  $\lambda = 1$  daje:

$$nf(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

QED Zastosujmy to teraz do Entropii. Entropia jest Ekstensywna, więc:

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$$

Z Tw. Eulera:

$$S = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} U + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} V + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,U} N$$

Czyli:

$$S = \frac{1}{T}(U + pV - \mu N)$$

Co daje nam:

$$F = U - TS = -pV + \mu N, \quad \Omega = F - \mu N = -pV$$

Co chcieliśmy pokazać

## 11.3 Transformata Legendre'a

Energię wewnętrzną definiujemy jako  $U(S, V, N)$  co jest wielkością Ekstensywą.

Wstaw rysunek Pochodna tej funkcji zdefiniujemy jako:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial x} &= p = \frac{f(x) - \Psi}{x} \\ f(x) - \Psi(p) &= px \\ \Psi(p) &= f(x) - \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right) x \\ \Psi(p) &= f(x) - px \end{aligned}$$

Teraz zdefiniujmy sobie entalpię ( $H = U + pV$ ):

$$\begin{aligned} dU &= T dS - p dV \\ T &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} - p = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \\ H(S, p, N) &= U(S, V, N) - V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \\ H(S, p, N) &= U(S, V, N) + pV \\ F(S, p, N) &= U(S, V, N) - S \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,\mu} \\ F(S, p, N) &= U(S, V, N) - ST \end{aligned}$$

Teraz definiując sobie energię swobodną Gibbsa zwana też entalpię swobodną Gibbsa  $G(T, p, N)$ :

$$G(T, V, N) = U(S, V, N) - V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) - \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) = U(S, V, N) - pV - ST$$

Teraz możemy sobie do zdefiniować różniczkowo:

$$\begin{aligned} dH &= T dS + V dp + \mu dN \\ dT &= \textcolor{red}{T} dS - p dV + \mu dN - \textcolor{red}{T} dS - S dT = -S dT - p dV + \mu dN \end{aligned}$$

Za to dla Entalpii Gibbsa:

$$\begin{aligned} dG &= T dS - p dV + \mu dN + p dV + U dp \\ dG &= -S dT + Y dp + \mu dN \end{aligned}$$

Doprowadzi nas to do **Relacji Maxwella**:

## 11.4 Relacje Maxwella

$$\begin{aligned} dH &= \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,N} dp + \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,p} dN \implies \\ \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} &= \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}, \quad \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial N} = \frac{\partial^2 H}{\partial N \partial S} \end{aligned}$$

wstaw te wyprowadzenia Wstaw tu to pokopane kółko i kwadracik

**TL;DR;** Z równości drugich pochodnych mamy dużo relacji Maxwella na pochodne po różnych wielościach. Jakich? Patrz kóleczko.

Mnemotechniki:

- Valid Facts and Theoretical Understanding Generates Solutions to Problems
- Vicehrabia Urugwaju, Stary Hrabia P(cośtam) Gryzł Twardze Fistaszki

Teraz w układzie o stałej Temperaturze możemy sobie wyprowadzić:

$$\begin{aligned} \Delta U_{ot} + \Delta u_k &= 0 \\ \Delta U_{ot} &= -\Delta u_k \\ T \Delta S_{ot} &= \Delta U_{ot} \\ \Delta(S_{ot} + S_{uk}) &\geq 0, \quad \Delta S_{ot} + \Delta S_{uk} = \frac{U_{ot}}{T} + \Delta S_{uk} = \frac{-\Delta U_{uk}}{T} + \Delta S_{uk} \geq 0 \\ \Delta U_{uk} - T \Delta S_{uk} &\leq 0 \\ \Delta F_{uk} &= \Delta(U_{uk} - TS_{uk}) \leq 0 \end{aligned}$$

Czyli wniosek, przy wymianie ciepła w stałej temperaturze jak nie jesteśmy w stanie nic powiedzieć o entropii, to minimalizujemy sobie energię/entalpię swobodną.

# 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 Erhnferstów . . . . .	10
<b>3 Definicja stanu, Entropia</b>	<b>11</b>
<b>4 Entropia Gibbsa i Boltzmanna</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>
7.1 Zależność od energii, entropii i temperatury . . . . .	27
7.2 Pokazy . . . . .	28
7.3 Powrót do teorii . . . . .	29
<b>8 Potencjał chemiczny</b>	<b>30</b>
8.1 Potencjał Chemiczny Gazu Doskonałego . . . . .	30
8.2 Warunki nieidealne . . . . .	30
8.3 Powrót to $\mu$ . . . . .	31
<b>9 The return of Szymczak</b>	<b>33</b>
9.1 Podsumowanie tego co do tej pory osiągnęliśmy . . . . .	33
9.2 Gaz dokonały w zespole kanonicznym . . . . .	34

<b>10 Twierdzenie Adiabatyczne</b>	<b>36</b>
10.1 Zespół wielki kanoniczny . . . . .	38
<b>11 Wielki zespół kanoniczny once again...</b>	<b>39</b>
11.1 W poprzednim odcinku... . . . . .	39
11.2 Twierdzenie Eulera o funkcjach jednorodnych . . . . .	40
11.3 Transformata Legendre'a . . . . .	40
11.4 Relacje Maxwella . . . . .	41
<b>A Długaśne wyprowadzenia wzorów</b>	<b>49</b>
A.1 Lecture 5 . . . . .	49
<b>B Przydatne wzorki</b>	<b>51</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 Bunimowicza</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
8.1	<b>Przepisz to do równań</b> . . . . .	31
A.1	Wyprowadzenie wzoru na maksymalizację entropii . . . . .	49
A.2	Wyprowadzenie wzoru na maksymalizację entropii cz.2 . . . . .	50

# Indeks

- ansambl, 4
- Demon Laplace'a, 2
- Druga Zasada Termodynamiki, 17
- Energia Swobodna, 32
  - Gibbsa, 41
  - Helmholza, 34, 39
- Entalpia, 41
  - Swobodna Gibbsa, 41
- Entropia, 16
  - Boltzmannia, 16
  - Gibbsa, 16
  - Informacyjna Shannona, 14
- ergodyczność, 3
- Fizyka statystyczna, 2
- Forma Pfaffa, 34
- Granica Termodynamiczna, 19
- Informacja Shannona, 14
- Makrostan, 12
- Mierzenie informacji, 13
- Mikrostan, 12
- odwracalność, 3
  - dynamiczna, 3
  - kinematyczna, 3
- Potencjał Chemiczny, 29, 30
- Problem wielu ciał, 2
- Proces
  - odwracalny, 33
- Punkt potrójny, 24
- Rozkład
  - Cauchy'ego, 51
  - Gaussa, 9
  - Maxwella, 51
- Ruch Browna, 6
- Równanie
  - Master, 6, 16
- Suma Statystyczna, 31
- Temperatura absolutna, 23
- Termometr, 24
  - gazowy, 24
- Twierdzenie
  - Adiabatyczne, 36
- warunek równowagi
  - szczegółowej, 12
- Wielki podencjał termodynamiczny, 38
- Wielkość
  - Ekstensywna, 35
  - Intensywna, 35
- Wzór Clapeyrona, 35
- Zasada Termodynamiki
  - Druga, 37
  - Pierwsza
  - Różniczkowa, 33
- Zespół Kanoniczny, 31



# Załączniki

## Dodatek A

### Długaśne wyprowadzenia wzorów

#### A.1 Lecture 5

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

Załącznik A.1: Wyprowadzenie wzoru na maksymalizację entropii

$$\begin{aligned}\frac{dS}{dS_L} &= -k \frac{\nabla}{2} \left\{ \log(\pi) + \lambda(-\log(1-\beta_L)) - \lambda + \log(2\beta - \beta_L) - \lambda + \log((1-2\beta+\beta_L) + 1) \right\} = \\ &= -k \frac{\nabla}{2} \log \left\{ \frac{\beta_L(1-2\beta+\beta_L)}{(1-\beta_L)(2\beta-\beta_L)} \right\} \stackrel{?}{=} 0 \Rightarrow \beta_L(1-2\beta+\beta_L) = (1-\beta_L)(2\beta-\beta_L) \\ &\cancel{\beta_L - 2\beta_L + \beta_L^2 = 2\beta - \beta_L - 2\beta\beta_L + \beta_L^2} \\ \frac{\beta_L(1-2\beta_L+\beta_L)}{(1-\beta_L)(2\beta_L-\beta_L)} &= 1 \quad 2\beta_L = 2\beta \Rightarrow \beta_L = \beta_P = \beta\end{aligned}$$

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

### 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 peaka względem środka U.W.

#### Rozkład Maxwell'a

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

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

- $P(v)$  - 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 peaka względem środka U.W.

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

<sup>2</sup>Prawdopodobieństwo wystąpienia mikrostanu