STATISTICKÁ FYZIKA I

1.1) Úvod

1.2) Entropie ideálního plynu

1.3) Mikrokanonický soubor

SF: • popis makroskopického chování na základě mikroskopického modelu:

i) Hamiltonián $H(\{q_i, p_i\}_{i=1}^{3N})$

ii) fázový prostor

(Hilbertův prostor v QM)

• mikrostav: - bod ve fázovém prostoru nebo $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$

$\mu(\{p_i, q_i\}) \equiv \mu(p, q)$

- charakterizován 6N parametry ($\vec{q}_j$ & $\vec{p}_j$ $j = 1, \dots, N$)
- časový vývoj se řídí Ham. rovnicemi

$$\boxed{\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \qquad i = 1, \dots, 3N}$$

• makrostav (rovnovážný) $\equiv M(U, X_1, \dots, X_n)$

- stacionární stav plně charakterizovaný malým počtem makroskopicky měřitelných veličin ($U, V, N, T, p, \dots$)
- na elementární úrovni je takový stav realizován trajektorií ve fázovém prostoru - systém přechází z jednoho mikrostavu do druhého (dle Ham. rovnic)

$\Rightarrow$ pozorujeme časově středované veličiny

$\Rightarrow$ část fázového prostoru, která je v daném makrostavu systému dostupná (tj. kterou mikrostavy svým časovým vývojem "vzorkují"), je omezena zmíněnými makroskop. proměnnými

Př: $U = \text{konst} \Rightarrow$ systém "se pohybuje" pouze po nadploše $H(p,q) = U$

- pravděpodobnostní popis
  - systém v čase prochází dostupnou část fáz. prostoru $\Rightarrow$ v konkrétním čase se v daném mikrostavu $\mu(p,q)$ nachází s nějakou pravděpodobností

$$w(p,q;U,X_1,\dots,X_k) \equiv w_M(p,q)$$ ← pst. je fcí makrostavu

$\Rightarrow$ makrostav je charakterizován hustotou psti $w_M(p,q;U,\{X\}_{i=1}^{k})$ nalezení systému v $\mu(p,q)$

$\Rightarrow$ časové středování je nahrazeno středováním přes fáz. prostor:

- nechť $F(p,q)$ je makroskopicky měřitelná veličina, potom její skutečně pozorovaná (v rovnováze) stacionární hodnota je

$$(*) \quad \langle F \rangle_M = \frac{1}{T}\int_0^T dt\, F(p(t),q(t)) \overset{?}{=} \int d^{3N}p\, d^{3N}q\; w_M(p,q)\, F(p,q)$$

T ... nějaký char. makroskop. čas

? Ergodická hypotéza - bez ohledu na výchozí bod (p,q) se systém v dostatečně dlouhém čase dostane libovolně blízko každému dostupnému bodu fázového prostoru

-> trajektorie $(p(t), q(t))_M$ je 1-dim. podprostor 6N-dim. fázového prostoru

-> bodům, které trajektorie "navštíví" stejně často, přiřadím stejnou pst. $w_H(p,q)$

! ve skutečnosti jen málo modelů je ergodických (id. plyn není)

-> i pro ergodické systémy je T obvykle příliš dlouhé

-> lze částečně opravit, pokud předpokládáme, ~~že~~ že výchozí bod trajektorie je konečná oblast fáz. prostoru s nějakou hustotou psti (cf. relace neurčitosti) => trajektorie není 1-dim.

-> tato diskuse je nad rámec kurzu, berme (*) jako dobrou motivaci teorie, která je s dobrou přesností potvrzována shodou s pozorováním

- v rovnovážném stavu jsou hodnoty makro veličin stacionární <=> $w_H(p,q)$ nezávisí na čase

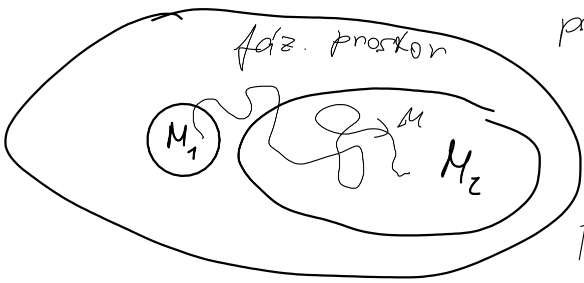
- <u>cíl</u>: pro daný mikroskopický model nalézt fundamentální rovnici

funkcionál – přes p,q vyintegrujeme

$$S(U, X_1, \dots, X_n) = S(w(p,q; U, X_1, \dots, X_n)$$

Boltzmann (1877)

i) 2TDZ a přechod do rovnováhy: izolovaný stav v nerovnovážném stavu přechází z méně pravděpodobného do více pravděpodobného makrostavu



$\text{pst}(M_1 \to M_2) >> \text{pst}(M_2 \to M_1)$

- k fluktuacím ovšem dochází: $F = F(t)$ ale $\langle F \rangle \neq \langle F \rangle(t)$

ii) entropii definujeme pro složený systém, jehož podsystémy jsou odděleny nějakou přepážkou/vazbou; po sejmutí vazby přejde systém samovolně do nového (dříve nedostupného) makrostavu, který je charakterizován maximální pravděpodobností

iii) entropie v rovnováze nabývá maxima
⇒ je monot. fcí této pravděpodobnosti:

$$¿ \quad \boxed{S = k \log W \quad \text{(Planck)}} \quad ?$$

W ↑ Wahrscheinlichkeit

! W = pravděpodobnost $\neq$ objem fázového prostoru !

- entropii rovnovážného stavu najdeme nalezením

$$W(U^{eq}, X_1^{eq}, \dots, X_n^{eq}) = \max_{\{U, X_i\}} W(U, X_1, \dots, X_n)$$

1.2) ENTROPIE ID PLYNU

- model: • $H(p,q) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$

  • $p_i \in (-\infty, \infty)$; $q_i \in V$ ↙ objem nádoby (odpovídá nekon. hluboké potenc. jámě)

- TD: stav id. plynu popsán $E \equiv U, V, N$

- předpokládáme, že p_i a q_i jsou nezávislé (nekorelované)
  - poloha částice nemá vliv na pravděpodobnostní rozložení jejich hybností a naopak

    $\Rightarrow w(p,q) = w(\{p_i, q_i\}) = w_p(\{p_i\})\, w_q(\{q_i\})$

- v klasickém id. plynu považujeme částice za rozlišitelné (mají stejné vlastnosti, ale je v principu možné sledovat individuální trajektorie jednotlivých částic

- $S \propto \log w \Rightarrow S = S_p(E,N) + S_q(V,N)$

  S_q --- konfigurační entropie
  -> fcionál $w_q(q) \Rightarrow$ závisí pouze na V, N

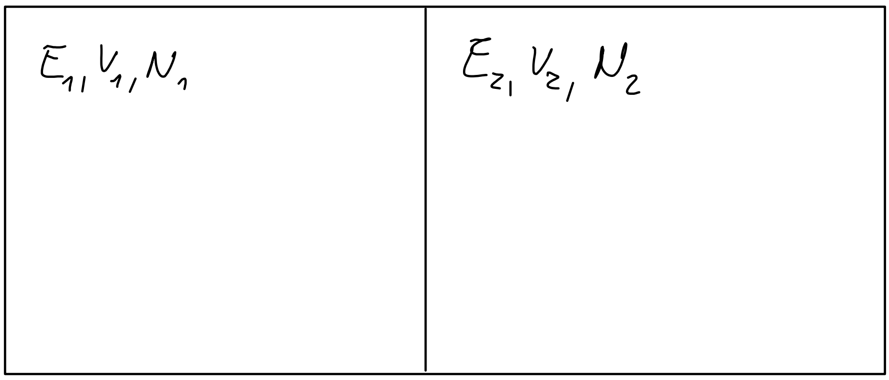
  S_p --- příspěvek hybností
  -> fcionál $w_p(p) \Rightarrow$ závisí na E, N

Princip stejných pravděpodobností

Pokud nemáme žádnou další informaci, považujeme všechny mikrostavy kompatibilní s daným makrostavem za stejně pravděpodobné.

-> výchozí axiom SF, musí být ověřen experimentem

- <u>složený systém</u>



$$E = E_1 + E_2 = \text{konst}$$
$$V = V_1 + V_2 = \text{konst}$$
$$N = N_1 + N_2 = \text{konst}$$

A) <u>konfigurační entropie</u>

- částice nezávislé $\Rightarrow$ $w_q(q_1, \dots, q_{3N}) = \prod_{i=1}^{3N} w_1(q_i)$
- makrostavy M jsou definovány hodnotami V_1, N_1
  $(V_2 = V - V_1,\ N_2 = N - N_1)$
- mějme V_1 fixní a přepážka nechť je permeabilní
  $\Rightarrow$ částice mohou volně přecházet z (1) do (2)
- $w_i(q_i)$ ... pst nalezení částice kdekoliv v boxu
  je stejná (princip stejných pstí)

  $\Rightarrow$ pravděpodobnost nalezení dané částice v (1)
  je V_1/V & ve (2) $V_2/V = 1 - V_1/V$

$\Rightarrow$ pravděpodobnost nalezení N_1 částic ve V_1
a $N_2 = N - N_1$ ve V_2 je popsána
<u>binomickým rozdělením</u>

$$w_q(N_1|N) = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}\left(\frac{V_1}{V}\right)^{N_1}\left(1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)\right)^{N-N_1} =$$

$$\boxed{w_q(N_1 N_2) = \frac{N!}{N_1!\,N_2!}\left(\frac{V_1}{V}\right)^{N_1}\left(\frac{V_2}{V}\right)^{N_2}}$$

$$N = N_1 + N_2$$
$$V = V_1 + V_2$$

NB: binomické rozdělení

- p je pst úspěchu, $q = 1-p$ neúspěchu jednoho pokusu

$\Rightarrow$ pst, že z $\underline{N}$ pokusů bude $\underline{n}$ úspěšných:

$$w(n/N) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n}$$

-> $p^n(1-p)^{N-n}$ je pst, že konkrétní podmnožina n pokusů je úspěšná a komplementární je neúspěšná

-> kombinatorický prefaktor říká, kolika způsoby můžeme "pokusy" na úspěšné a neúspěšné rozdělit, nezáleží-li na jejich pořadí

- $\sum_{n=0}^{N} w(n/N) = 1 \xLeftarrow{p+q=1} (p+q)^N = \sum_n \binom{N}{n} p^n q^{N-n}$

- střední hodnota a rozptyl:

$$\langle n \rangle = \sum_n n\, w(n/N) = pN \equiv \mu$$

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = \sum_n (n - \langle n \rangle)^2 w(n/N) = p(p-1)N \equiv \sigma^2$$

Centrální limitní věta

Nechť X_i je náhodná proměnná s hustotou psti

$$w(X_i = X) = w_i(x)$$

Potom hustota pravděpodobnosti náhodné proměnné

$$X = \frac{1}{N}(X_1 + X_2 + \dots X_N)$$

se v limitě $N \to \infty$ řídí normálním rozdělením

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{s} \quad \mu = \frac{1}{N}\sum_i \mu_i, \quad \sigma^2 = \frac{1}{N^2}\sum_i \sigma_i$$

• μ & σ^2 binom. rozdělení $\boxed{w(N_1 N_2) = \frac{N!}{N_1!\,N_2!} \left(\frac{V_1}{V}\right)^{N_1} \left(\frac{V_2}{V}\right)^{N_2}}$ $N = N_1 + N_2$, $V = V_1 + V_2$

• $\langle N_1 \rangle = N \left(\frac{V_1}{V}\right)$

$\langle N_2 \rangle = N \left(\frac{V_2}{V}\right)$ $\Rightarrow$ $\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} = \frac{N}{V}$

• $\sigma_{N_1} = \left[N\left(\frac{V_1}{V}\right)\left(1 - \frac{V_1}{V}\right)\right]^{1/2} = \left[\langle N_1 \rangle \left(\frac{V_2}{V}\right)\right]^{1/2} \equiv \Delta N_1$

$\Rightarrow$ šířka pravděpodobnostního rozdělení počtu částic v levé komoře je $\propto \sqrt{\langle N_1 \rangle}$

$\Rightarrow$ rozdělení je (relativně) velmi úzké pro $N \to \infty$:

$$\frac{\Delta N_1}{\langle N_1 \rangle} \propto \langle N_1 \rangle^{-1/2}$$

NB: $\langle N_1 \rangle \sim N_A = 6 \cdot 10^{23} \sim \infty$ $\Rightarrow$ $\frac{\Delta N_1}{N_1} \sim 10^{-11} \sim 0$

Důsledky: i) i když jsou fluktuace v abs. hodnotě veliké, relativně jsou malé a tedy obvykle neměřitelné

ii) $w(N_1 | N)$ můžeme jistě aproximovat normálním rozdělením

! iii) střední hodnota $\langle N_1 \rangle$ a modus (N_1, pro které w nabývá maxima) je možné považovat za stejné (liší se řádově o σ_{N_1})

$\Rightarrow$ přestože v experimentu pozorujeme $N_1^{eq} = \langle N_1 \rangle$, můžeme tuto rovnovážnou hodnotu ztotožnit s N_1^{mod} & tedy N_1^{eq} nalézt maximalizací $w_{eq}(N_1 | N)$

- ztotožníme-li tedy entropii S_q s nějakou monotónní funkcí w_q, dostáváme základní postulát TD, že entropie nabývá v rovnováze maxima

  $\Rightarrow$ makrostav je ovšem striktně vzato určen měřenou $N_1^{eq} = \langle N_1 \rangle$, jedná se tedy o aproximaci a TD selhává, pokud jsou fluktuace velké a $\langle N_1 \rangle$ a N_1^{mod} se liší (cf. kritický bod)

- definuji funkci

$$\Omega_q(N,V) = \frac{V^N}{N!}$$

$$\Rightarrow w_q(N_1,N_2) = \frac{\Omega_q(N_1,V_1)\,\Omega_q(N_2,V_2)}{\Omega_q(N,V)}$$

- log je monot. funkce $\Rightarrow$ $\log w(x)$ nabývá maxima v maximu $w(x)$

  $\Rightarrow$ mohu ještě definovat funkci (k, s_q … lib. konstanty)

$$S_q(N,V) = k \log \Omega_q(N,V) + N s_q$$

$$\Rightarrow \log w_q(N_1,N_2) = S_q(N_1,V_1) + S_q(N_2,V_2) - \underbrace{S_q(N,V)}_{\text{konstanta!}}$$

$\Rightarrow$ definuji entropii složeného systému

$$\boxed{S_q^{(1,2)}(N_1,V_1,N_2,V_2) = \log w_q(N_1,N_2) + S_q(N,V) = S_q(N_1,V_1) + S_q(N_2,V_2)}$$

- z konstrukce vyplývá, že maximalizací této entropie s vazbou $N_1 + N_2 = N$ & $V_1 + V_2 = V$ dostáváme rovnovážnou hodnotu počtu částic $N_1^{mod} \simeq \langle N_1 \rangle = \frac{N}{V} V_1$
- dostáváme také aditivitu entropie přes podsystémy
- $N \sim N_A \Rightarrow w_q$ lze aproximovat normálním rozdělením

$$\mu = \langle N_1 \rangle \qquad \sigma^2 = \langle N_1 \rangle \left(1 - \frac{V_1}{V}\right)$$

$$\Rightarrow \log w = -\frac{1}{2} \log (2\pi\sigma^2) - \frac{(N_1 - \mu)^2}{2\sigma^2} = -\frac{1}{2} \log \langle N_1 \rangle - \frac{1}{2} \log \left(1 - \frac{V_1}{V}\right)$$

$$- \frac{(N_1 - \langle N_1 \rangle)^2}{2 \langle N_1 \rangle} \left(1 - \frac{V_1}{V}\right)^{-1}$$

- v rovnováze $N_1 \sim \langle N_1 \rangle$

$$\Rightarrow \log w(N_1^{eq}, N_2^{eq}) \sim -\frac{1}{2} \log \left[\langle N_1 \rangle \left(1 - \frac{V_1}{V}\right) \right]$$

$$\Rightarrow S_q(N, V) \sim N \log V - \log N! \underset{\uparrow}{\simeq} kN \log\left(\frac{V}{N}\right) + N$$

Stirling: $\log N! \sim N \log N - N$

$$\Rightarrow \log w_{eq} \ll S_q(N, V)$$

$\Rightarrow$ <u>v rovnováze platí</u>

$$S_q(N_1, V_1, N_2, V_2) = S_q(N_1, V_1) + S_q(N_2, V_2) = S_q(N, V)$$

- což je něco, co většinou chceme – v rovnováze jako kdyby tam přepážka nebyla, tedy rozdělení na podsystémy je „pouze myšlené"
- navíc $w_q(N_1, N_2) < 1 \Rightarrow$ pro nerovnovážné N_1, N_2

$$S_q(N, V) > S_q(N_1, V_1) + S_q(N_2, V_2)$$

• odvození lze přímočaře zobecnit na lib. počet podsystémů pomocí multinom. rozdělení

$$w_q(\{N_j, V_j\} \mid j=1,\dots,K) = \frac{\prod_{j=1}^{K} \Omega_q(N_j, V_j)}{\Omega_q(N, V)} \Rightarrow S = \sum S_q^{(j)}$$

NB: Stirlingova formule

a) $N! = \Gamma(N+1) = \int_0^\infty e^{-x} x^N dx$ & metoda sedlového bodu

$$\Rightarrow N! \simeq \sqrt{2\pi N}\, N^N e^{-N} \quad (\text{+ lze odvodit další korekce})$$

b) $$\log N! = \log\left(\prod_{n=1}^{N} n\right) = \sum_{n=1}^{N} \log n \approx \int_1^N dx \log x = N \log N - N + \underset{\ll N}{1}$$

$$\Rightarrow N! \simeq N^N e^{1-N}$$

• Gosper: $N! \simeq N^N e^{-N} \sqrt{\left(2N + \frac{1}{3}\right)\pi}$

• předpokládejme, že podsystémy (1) a (2) jsou v rovnováze ⇒ pokud je nyní rozdělíme, bude $w_q(N_1, N_2)$ stále platné pravděpodobností rozdělení počtu částic v jednotlivých (nyní izolovaných systémech) ⇒

$$S_q(N,V) = k \log \Omega_q(N,V) + N s_0 = k \log \frac{V^N}{N!} + N s_q$$

je konfigurační entropie ideálního plynu N částic uzavřených v objemu V

• Stirling:

$$\boxed{S_q(N,V) = k N \log \frac{V}{N} + N \tilde{s}_q}$$

B) $S_p(E,N)$ ... příspěvek od hybnosti

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} \Rightarrow E_1 = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{p_i^2}{2m} \quad \& \quad E_2 = \sum_{j=N_1+1}^{N} \frac{p_j^2}{2m}$$

$$E_1 + E_2 = E = \text{konst.}$$

- uvažujme diatermální stěnu $\Rightarrow$ propouští energii (teplo), ale ne částice

- princip stejných pravděpodobností $\Rightarrow$ libovolné rozdělení hybností částic v (1), které zachová celk. E_1, je stejně pravděpodobné

- pravděpodobnost konkrétního rozdělení $E = E_1 + E_2$ je tedy úměrná objemu (hybnostního) fázového podprostoru, který tomuto rozdělení odpovídá:

$$w_p(E_1,E_2) = \frac{\Omega_p(E_1,N_1)\,\Omega_p(E_2,N_2)}{\Omega_p(E,N)} \longleftarrow \text{normalizace: } \int_0^{\infty} dE_1\, w_p(E_1,E-E_1) = 1$$

$$\Omega_p(E_\alpha,N_\beta) = \int \delta\left(E_\alpha - \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{p_i^2}{2m}\right) d^3p_1 \cdots d^3p_{N_\alpha}$$

$$\equiv \int \delta\left(E_\alpha - \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{p_i^2}{2m}\right) d^{3N_\alpha}p$$

- $\Omega_p(E,N)$ je povrch $3N$-rozměrné koule o poloměru $\sum_{i=1}^{N} p_i^2 = r^2 = 2mE$

$$\Rightarrow \Omega_p(E,N) \sim S_{3N}\left(\sqrt{2mE}\right)^{3N-1}$$

↑ povrch $3N$-dim. koule o poloměru 1 (≡ integrál přes úhly)

• přechod k hypersférickým souřadnicím ; $p^2 = \sum_i p_i^2$

$$\Omega_p(E,N) = \int_0^\infty S_{3N}\, p^{3N-1}\, \delta\left(E - \frac{p^2}{2m}\right) dp = \Bigg/ \begin{array}{l} p^2 = 2mx \\ 2p\,dp = 2m\,dx \end{array}$$

$\Rightarrow \sqrt{2mx}\, dp = m\, dx$

$\Rightarrow dp = m\,(2mx)^{-1/2} dx$

$$= m\, S_{3N} \int_0^\infty (2mx)^{\frac{3N}{2}-1} \delta(E-x)\, dx$$

$$= m\, S_{3N}\, (2mE)^{\frac{3N}{2}-1}$$

• S_n - povrch n-dim. sféry o $r=1$:

$$i) \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx\right)^2 = \int dx \int dy\, e^{-r^2} = \pi \int_0^\infty 2r\, e^{-r^2} dr = \pi$$

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

$$ii) \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx\right)^n = \pi^{n/2} = /\text{hypersfér}/ = \underbrace{S_n}_{\int \mathrm{Jac}\, d\vartheta_1 \cdots d\vartheta_{n-1}} \int_0^\infty e^{-r^2} r^{n-1} dr$$

$$= \Bigg/ \begin{array}{l} r^2 = t \\ 2r\,dr = dt \end{array} \Bigg/ = \frac{S_n}{2} \int_0^\infty e^{-t}\, t^{\frac{n}{2}-1} dt = \frac{1}{2} S_n\, \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)$$

$$\Rightarrow S_n = \frac{2\sqrt{\pi}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} = \Bigg/ \begin{array}{l} n \gg 1 \\ \Rightarrow \text{BÚNO liché},\ \Gamma(n+1) = n! = n\,\Gamma(n) \end{array} \Bigg/$$

$$= \frac{2\,\frac{n}{2}\sqrt{\pi}}{\frac{n}{2}\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} = \frac{n\sqrt{\pi}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right)} \sim \frac{n\sqrt{\pi}}{\left(\frac{n}{2}\right)!}$$

$$\Rightarrow \Omega_p(E,N) = \frac{3N m\sqrt{\pi}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}(2mE)^{\frac{3N}{2}-1}$$

Stirling: $\left(\frac{3N}{2}\right)! = \frac{3}{2}N\log N - \frac{3}{2}N + \frac{3}{2}N\log\frac{3}{2}$

$$\Rightarrow \log\Omega_p(E,N) = \log\left(3m\sqrt{\pi}\right) - \left(\frac{3}{2}N-1\right)\log N + \frac{3}{2}N - \frac{3}{2}N\log\frac{3}{2} + \left(\frac{3N}{2}-1\right)\log(2m) + \left(\frac{3N}{2}-1\right)\log E$$

$$\Rightarrow \boxed{\log\Omega_p(E,N) = \frac{3}{2}N\log\left(\frac{E}{N}\right) + N\tilde{s}_p + O\left(N^{-1}\log N\right)} \quad (*)$$

- zpět k hustotě pravděpodobnosti složeného systému

$$w_p(E_1,E_2) = \frac{\Omega_p(E_1,N_1)\,\Omega_p(E_2,N_2)}{\Omega_p(E,N)} = /E_2 = E-E_1\ ;\ E = \text{konst}/$$

$$\Rightarrow w_p(E_1, E-E_1) \propto E_1^{\frac{3N_1}{2}-1}\left(E-E_1\right)^{\frac{3N_2}{2}-1}$$

- za předpokladu, že w_p je úzká kolem $\langle E_1\rangle$ lze opět $\langle E_1\rangle$ odhadnout modem:

$$\frac{\partial}{\partial E_1}\log w_p = \left(\frac{3N_1}{2}-1\right)\frac{1}{E_1} - \left(\frac{3N_2}{2}-1\right)\frac{1}{E-E_1} = 0$$

$$\Rightarrow /N_2 = N-N_1/ \Rightarrow E_1^{mod} = \frac{(3N_1-2)}{3N-4}E \Rightarrow \langle E_1\rangle \simeq \frac{N_1}{N}E$$

$\Rightarrow$ v rovnováze je střední energie na 1 částici stejná ve $\forall$ podsystémech:

$$\frac{\langle E_i\rangle}{N_i} = \frac{E}{N}$$

- $N_i, N \sim N_A \Rightarrow w_p$ lze jistě aproximovat normálním rozdělením

$N(\mu,\sigma) \propto e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \Rightarrow \log N(\mu,\sigma) = -\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} + C$

$\Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2}\log N = -\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{x-\mu}{\sigma^2}\right) = -\sigma^{-2}$

$\Rightarrow$ rozptyl ΔE_1 dostaneme druhou derivací $\frac{\partial^2}{\partial E_1} \log w_p$

$$\frac{\partial^2}{\partial E_1^2} \log w_p(E_1, E-E_1) = -\left(\frac{3N_1}{2}-1\right) E_1^{-2} - \left(\frac{3N_2}{2}-1\right)(E-E_1)^{-2} =$$

$$= \Big/ E_1 = E\frac{N_1}{N} \ \& \ N_i \gg 1 \Big/ \cong -\frac{3N_1}{2}\frac{N^2}{N_1^2 E^2} - \frac{3N_2}{2}\frac{N^2}{N_2^2 E^2}$$

$$= -\frac{3N^2}{2E^2}\left(\frac{1}{N_1}+\frac{1}{N_2}\right) = -\frac{3N^2}{2E^2}\left(\frac{N}{N_1 N_2}\right) \approx -\sigma_{E_1}^{-2} \qquad \frac{E}{N} = \frac{\langle E_1\rangle}{N_1}$$

$$\Rightarrow \sigma_E^2 = \frac{2}{3}\frac{\langle E_1\rangle^2}{N_1^2}\left(\frac{N_1 N_2}{N}\right) = \frac{\langle E_1\rangle^2}{N}\left(\frac{2N_2}{3N_1}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta E_1 \propto \frac{\langle E_1\rangle}{\sqrt{N}} \sim \frac{\langle E_1\rangle}{\sqrt{N_1}} \propto \sqrt{N_1} \Rightarrow \boxed{\frac{\Delta E_1}{\langle E_1\rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N_1}}}$$

$\Rightarrow$ relativní rozptyl E_1 opět klesá s odmocninou počtu částic a tedy aproximace střední hodnoty modem je oprávněná

- jsou-li fluktuace velké, nenabývá $w_p \to S_p$ v rovnováze maxima a TD přestává fungovat ($E_{eq} = \langle E\rangle \neq E^{mod}$)

- jako u konfigurační entropie definuji

$$S_p(E,N) = k \log \Omega_p(E,N) + N s_p \qquad (\text{cf. } * \cdots s_p \neq \tilde{s}_p)$$

a entropii složeného systému jako

$$S_p^{(1,2)}(E_1, N_1, E_2, N_2) = k \log w_p(E_1, N_1, E_2, N_2) + S_p(E, N)$$
$$= S_p(E_1, N_1) + S_p(E_2, N_2)$$

$$\boxed{S_p(E,N) \overset{(*)}{=} kN \log\left(\frac{E}{N}\right)^{3/2} + N s_p}$$

Entropie ideálního plynu celkem: $S_q + S_p$

$$S^{tot}(\{E_j, V_j, N_j\}) = \sum_j S_j(E_j, V_j, N_j)$$

$$S_j(E_j, V_j, N_j) = kN\left[\log\left(\frac{V}{N}\right) + \log\left(\frac{E}{N}\right)^{3/2}\right] + Ns_0$$

$\Rightarrow$ dostáváme extenzivní (!) fundamentální rovnici, která

i) prostřednictvím principu maxima dává správné podmínky rovnováhy

Př: rovnováha při výměně energie

$$\frac{\partial}{\partial E_1} S^{tot}(E_1, V_1, N_1, E - E_1, V_2, N_2) = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_1} = 0$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}$$

$$\frac{\partial S_i}{\partial E_i} = \frac{3}{2} k \frac{N_i}{E_i} \quad \Rightarrow \quad \frac{E_1}{N_1} = \frac{E_2}{N_2}$$

$\Rightarrow$ dostáváme podmínku rovnováhy, kterou jsme nalezli úvahami o pravděpodobnosti

ii) položíme-li $k = k_B$, potom S^{tot} skrze TD identity/definice intenzivních proměnných dává správné stavové rovnice id. plynu

Pozn: • přestože jsme uvažovali rozlišitelné částice, dostali jsme extenzivní entropii

$\Rightarrow$ nenarážíme na Gibbsův paradox

(c.f. L6_entropy_open.pdf)

• obvykle se tvrdí, že extenzivita entropie vychází až z nerozlišitelnosti částic, je tedy důsledkem kvantové mechaniky

- zde pečlivěji sledujeme původní Boltzmannovo odvození, které ukazuje, že to není pravda

[viz např.: Swendsen, Intro. to stat. mechanics and thermodyn.

- Entropy 2015, 17; doi: 10.3390/e17041971]

- v případě klas. modelu s nerozliš. částicemi je třeba znovu odvodit

$w_q(N_1, V_1, N_2, V_2)$

→ binomický faktor zmizí (permutace částic negenerují nový mikrostav)

→ opravit je třeba i faktory $\left(\frac{V_1}{V}\right)^{N_1}\left(\frac{V_2}{V}\right)^{N_2}$:

- nerozlišitelné částice indexuji jejich souřadnicí x:

$x_{1,1} > x_{1,2} > \dots > x_{1,N_1}$

$$\Rightarrow w_q(N_1, V_1, N_2, V_2) \propto A_1^{N_1} \int_0^{L_1} x_1\,dx_1 \int_0^{x_1} x_2\,dx_2 \cdots \int_0^{x_{N_1-1}} x_{N_1}\,dx_{N_1} \cdot \big((1) \leftrightarrow (2)\big)$$

$$= \frac{A_1^{N_1} L_1^{N_1}}{N_1!} \frac{A_2^{N_2} L_2^{N_2}}{N_2!} = \frac{V_1^{N_1}}{N_1!} \frac{V_2^{N_1}}{N_2!}$$

⇒ po přenormování dostáváme <u>stejnou pst. w_q</u>

& tedy <u>stejnou entropii</u>