ENTROPIE PLYNŮ OBECNĚ

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

- abychom mohli v budoucnu zobecnit pro interag. částice ($H = H(p,q) \Rightarrow S \neq S_p + S_q$), přepíšeme celk. pravděpodobnost

$\boxed{w_q(N_1 N_2) = \frac{N!}{N_1! N_2!} \left(\frac{V_1}{V}\right)^{N_1} \left(\frac{V_2}{V}\right)^{N_2}}$ $\quad w_p(E_1, E_2) = \frac{\Omega_p(E_1, N_1)\Omega_p(E_2, N_2)}{\Omega_p(E, N)}$

$$w(E_1, V_1, N_1, E_2, V_2, N_2) = w_p(E_1, N_1, E_2, N_2)\, w_q(N_1, V_1, N_2, V_2)$$

$$= \frac{\frac{1}{N_1!}\frac{1}{N_2!}\int d^{3N_1}p_{(1)} \int d^{3N_1}q_{(1)} \int d^{3N_2}p_{(2)}\, d^{3N_2}q_{(2)}\, \delta(E_1 - H_{(1)})\,\delta(E_2 - H_{(2)})}{\frac{1}{N!}\int d^{3N}p\, d^{3N}q\, \delta(E - H)}$$

$H = H_{(1)} + H_{(2)} + H_{(12)}$

- pro (*) neinteragující částice lze stále provést integraci zvlášť pro (1) & (2), tedy pst. je tvaru

$$w(E_1, V_1, N_1, E_2, V_2, N_2) = \frac{\Omega_1(E_1, V_1, N_1)\,\Omega_2(E_2, V_2, E_2)}{\Omega(E, V, N)}$$

(*) počet interag. částic na rozhraní je $\propto N^{\frac{2}{3}} \Rightarrow N_{int}/N \sim N^{-1/3} \to 0 \Rightarrow H_{(12)}/H \to 0$

(+)
$$\boxed{\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!}\int d\tau_N\, \delta(E - H(\{p_i, q_i\})) \qquad d\tau_N \equiv \prod_{i=1}^{N} \frac{dp^3 dq^3}{h^3}}$$
... element N-částicového fázového prostoru

- h^3 ... Planckova konstanta
  - → zavádí se z důvodu konzistence klasické SF jako limity kvantové SF
  - → zhruba říká, že jeden kvantový stav odpovídá fázovému objemu h^3

⇒ entropie (nejen) id. plynu je

(*)
$$\boxed{S(E, V, N) = k_B \log \Omega(E, V, N)}$$

- $\Omega(E,V,N)$ je integrál přes celý fázový prostor
$$\Omega = \int d^{3N}p\, d^{3N}q\ \rho(p,q)$$

- $\rho(p,q) = \frac{1}{N!}\delta(E - H(p,q))$ je nenormovaná hustota, která je konstantní pro $\forall$ body fázového podprostoru, dostupného pro daný makrostav

$\Rightarrow \Omega(E,V,N)$ měří objem tohoto podprostoru

- obvykle se Ω interpretuje přímo jako objem fázového prostoru s definicí
$$d\tau_N = \frac{1}{N!}\frac{dp^{3N}dq^{3N}}{h^{3N}}$$
jako elementem fázového prostoru <u>nerozlišitelných částic</u>

-> výhodou je, že můžeme ρ přímočaře definovat pro jednoduchý systém, není třeba uvažovat systém složený

-> zdůvodnění $\frac{1}{N!}$ je pak ovšem krkolomné a nesprávné (na tomto tvrzení nepanuje shoda)

-> viděli jsme, že pro plyny vychází faktor $\frac{1}{N!}$ jak pro rozlišitelné, tak nerozlišitelné částice, pokud Ω interpretujeme jako hustotu pravděpodobnosti na fáz. prostoru (ne nutně normovanou)

-> kvantová stat. mechanika je v mnohém jednodušší, tam opravdu lze Ω ztotožnit s počtem mikrostavů, realizujících daný makrostav

LIOUVILLEŮV TEORÉM

· Joseph Liouville, 1809 – 1882 (Fra, mat.)

statistické soubory

· pravděpodobnostní popis makroskopického systému mohu interpretovat tak, že pracuji se statistickým souborem velikého množství ($\mathcal{N}$) "kopií" téhož systému

· každá kopie se nachází v nějakém konkrétním mikrostavu $\mu_\alpha(t) = \mu_\alpha(\{p_i(t), q_i(t)\}_{i=1}^{3N})$ $\alpha = 1, \dots, \mathcal{N}$, který ve fázovém prostoru prochází trajektorií určenou Hamiltonovými rovnicemi

· je-li $d\mathcal{N}(p,q,t)$ počet kopií, které se nacházejí v mikrostavech patřících do elementu fázového prostoru $d\Gamma_N = d^{3N}p\, d^{3N}q$, potom hustotu pravděpodobnosti mikrostavů na fázovém prostoru můžeme definovat jako

$$w(p,q,t)\, d^{3N}p\, d^{3N}q = \lim_{\mathcal{N}\to\infty} \frac{d\mathcal{N}(p,q,t)}{\mathcal{N}}$$

· střední hodnota veličiny $F(p,q)$ přes stat. soubor:

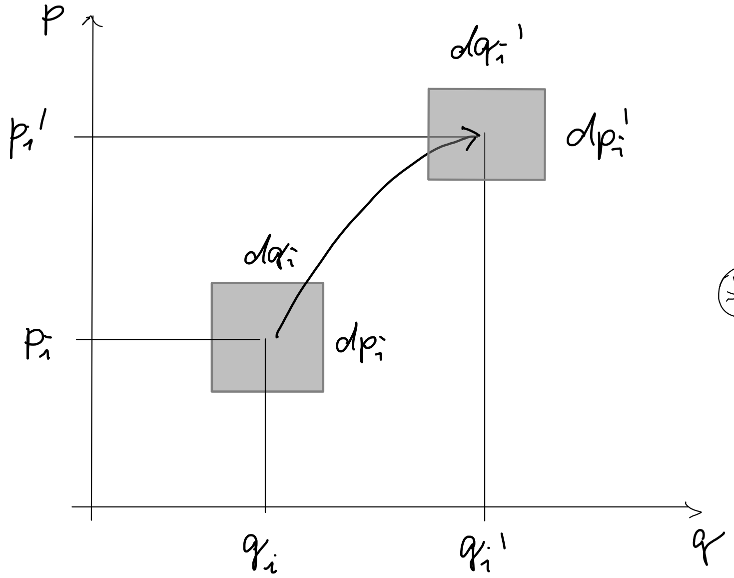
$$\langle F \rangle(t) = \int d^{3N}p\, d^{3N}q\; w(p,q,t)\, F(p,q)$$

· otázky 1, jak souvisí takto def. hustota pstí s rovnovážnou hustotou $w(p,q) \propto \rho(p,q) = \frac{1}{N!}\delta(E - H(p,q))$?

2, je rovnovážná $w(p,q)$ nutně nezávislá na čase?

časový vývoj $w(p,q,t)$

- uvažujme dN systémů, které se v čase t nacházejí v elementu $d\tau_N$ okolo bodu (p,q):



$$\underline{t \to t' = t + dt}$$

$$q_i' = q_i + \dot{q}_i\, dt + \mathcal{O}(dt^2)$$

$$p_i' = p_i + \dot{p}_i\, dt + \mathcal{O}(dt^2)$$

$$(*) \quad dq_i' = dq_i + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} dq_i\, dt + \mathcal{O}(t^2)$$

$$dp_i' = dp_i + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} dp_i\, dt + \mathcal{O}(t^2)$$

$(*)$ $q_i \pm \frac{1}{2} dq_i \xrightarrow{t+dt} q_i' + (\dot{q}_i \pm \frac{1}{2}\dot{q}_i)dt$

- systémy původně v $d\tau$ se přesunou do $d\tau'$:

$$\prod_i dp_i dq_i \to \prod_i dp_i' dq_i' = \prod dp_i dq_i \left[1 + \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}\right)dt + \mathcal{O}(t^2)\right]$$

- vývoj mikrostavu se řídí Ham. rovnicemi

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\right) \quad ; \quad \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = \frac{\partial}{\partial p_i}\left(-\frac{\partial H}{\partial q_i}\right) \quad \& \quad \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i}$$

$$\Rightarrow \boxed{d\tau = d\tau'}$$

- přitom počet stavů dN v daném fázovém objemu se nemohl změnit

$$\Rightarrow w(p',q',t')\,d\tau' = w(p,q,t)\,d\tau$$

Liouvilleův teorém

Hustota stavů $w(p,q,t)$ ve fázovém prostoru se chová jako nestlačitelná kapalina.

• matematicky: $(p = p(t) \Rightarrow p' = p(t+dt), \ldots)$

$$w(p(t+dt), q(t+dt), t+dt) = w(p, q, t)$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dw}{dt} = \frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial w}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial w}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) dt = 0} \qquad (*)$$

• Hamiltonovy rovnice

$$\boxed{\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial w}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial w}{\partial q_i} = \{H, w\}}$$

← Poissonova závorka

• rovnice (*) je rovnice kontinuity

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \nabla (w v) = 0$$

$\rightarrow v = \{\dot{q}_i, \dot{p}_i \mid i = 1, \ldots, 3N)$

$\rightarrow \nabla = \left\{ \frac{\partial}{\partial q_i}, \frac{\partial}{\partial p_i} \middle| i = 1, \ldots, 3N \right\}$

$\rightarrow$ příspěvek $w \nabla v$ vymizí ($\Leftarrow$ Ham. rovnice)

• časový vývoj střední hodnoty $F(p,q)$:

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle = \frac{d}{dt} \int d\tau_N \, w(p,q,t) F(p,q) \underset{\uparrow}{=} \int d\tau_N \frac{\partial w(p,q,t)}{\partial t} F(p,q)$$

pod integrálem je opravdu $\frac{\partial w}{\partial t}$, nikoliv $\frac{dw}{dt}$ ... integrujeme přes celý prostor, zajímá nás, jak se w mění v každém bodě

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \langle F \rangle = \int d\tau_N \{H, w\} F(p,q)$$

- per partes:

$$\int d\tau_N \left(\frac{\partial H}{\partial q}\frac{\partial w}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial p}\frac{\partial w}{\partial q}\right) F(p,q) = \left[\frac{\partial H}{\partial q} w F(p,q)\right]_{p=-\infty}^{\infty} - \left[\frac{\partial H}{\partial p} w F\right]_{q=-\infty}^{\infty}$$

$$- \int d\tau_N \, w \left[\cancel{\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} F} + \frac{\partial H}{\partial q}\frac{\partial F}{\partial p} - \cancel{\frac{\partial^2 H}{\partial q \partial p} F} - \frac{\partial H}{\partial p}\frac{\partial F}{\partial q}\right]$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{d}{dt}\langle F \rangle = -\int d\tau_N \, w \{H, F\} = \langle \{F, H\} \rangle}$$

- střední hodnoty integrálů pohybu ($\equiv \{F, H\} = 0$) se nemění $\Rightarrow$ konzistentní výsledek
- ale: v rovnovážném stavu se nemění střední hodnoty žádných makroskopických pozorovatelných veličin

$$\boxed{\frac{\partial w_{eq}}{\partial t} = 0 \Leftrightarrow \{w_{eq}, H = 0\} \quad \text{pro rovnovážnou hustotu pravděpodobnosti}}$$

Pozn: ukázali jsme, že platí

$$\{w_{eq}, H\} = 0 \Rightarrow \langle \{F, H\} \rangle = 0 \quad \text{i pro } \{F, H\} \neq 0$$

Důsledek: Rovnovážná hustota pravděpodobnosti může záviset pouze na integrálech pohybu C_n:

$$\{C_n, H\} = 0 \quad :$$

$$w(p,q) = w(C_n(p,q)) \Rightarrow \{w, H\} = \frac{\partial w}{\partial q}\frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial w}{\partial p}\frac{\partial H}{\partial q}$$

$$= \frac{\partial w}{\partial C_n}\left(\frac{\partial C_n}{\partial q}\frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial C_n}{\partial p}\frac{\partial H}{\partial q}\right) = 0 \quad \checkmark$$

- takovým integrálem pohybu je vždy energie:

$$\{H, H\} = 0$$

- existence dalších integrálů pohybu závisí na symetrii systému
  - celk. hybnost & moment hybnosti obvykle nejsou relevantní, příslušné makroskopické toky můžeme odtransformovat

- tento důsledek nás přivádí zpět k axiomu stejných pravděpodobností:
  - → v izolovaném systému je celková energie konst.
  - ⇒ ∀ mikrostavy splňují $H(p,q) = E$
  - ⇒ pokud $w = w(E)$, musí být ∀ mikrostavy stejně pravděpodobné (pro V, N fixní)

ENTROPIE (ID.) PLYNU JEŠTĚ JEDNOU

$$S = k_B \log \Omega(E, V, N) \qquad \Omega = \int d\Gamma_N \, \frac{\delta(E - H(p,q))}{N!}$$

⇒ normovaná rovnovážná hustota pravděpodobnosti na fázovém prostoru je

$$\boxed{w(p,q) = \frac{1}{\Omega(E,V,N)} \, \delta(E - H(p,q))}$$

→ tento tvar hustoty pravděpodobnosti definuje mikrokanonický stat. soubor a popisuje izolovaný systém

MIKROKANONICKÝ SOUBOR

- popisuje izolovaný systém (E, V, N konstantní)
- hustota pravděpodobnosti mikrostavů na fáz. prostoru je konstantní:

$$
w(p,q) = \begin{cases} \dfrac{1}{\Omega(E,V,N)} & \text{pro } H(p,q) = E \\ 0 & \text{jinak} \end{cases}
$$

(*) Boltzmann: Permutabilitätmass = permutability measure

(princip stejných pravděpodobností)

- $\Omega(E,V,N)$ je mírou pravděpodobnosti(*) makrostavu; s trochou opatrnosti („vhodná" definice elementu fázového prostoru) může být ztotožněna s objemem odpovídajícího fázového podprostoru
- o jak velkých číslech se bavíme: $N \sim N_A = 10^{23}$, každá částice se může nacházet pouze ve 2 stavech $\Rightarrow$ $\Omega \sim 2^{10^{23}}$!
- entropie mikrokanon. souboru je

$$
S(E,V,N) = k_B \log \Omega(E,V,N) \qquad (*)
$$

$$
\Updownarrow
$$

$$
\Omega(E,V,N) = \exp\left(\frac{1}{k_B} S(E,V,N)\right)
$$

- (*) je entropická fundamentální rovnice
  - $\Rightarrow$ lze plně aplikovat formalismus TD
  - $\rightarrow$ $\dfrac{1}{T} \equiv \dfrac{\partial S}{\partial E}$ $\quad \dfrac{p}{T} = \dfrac{\partial S}{\partial V}$ $\quad -\dfrac{\mu}{T} = \dfrac{\partial S}{\partial N}$
  - $\rightarrow$ rovnováha definována rovností intenzivních parametrů

NB: lze psát $S(E) = k_B \log \Omega(E) = -k_B \log w$

- mikrokanonický soubor a interagující systémy

z druhé strany:

-> uvažujme 2 izolované systémy s energiemi E_1 a E_2

-> $(1) \leftrightarrow \Omega_1(E_1)$ & $S_1(E_1) = k_B \log \Omega_1(E_1)$

$(2) \leftrightarrow \Omega_2(E_2)$ & $S_2(E_2) = k_B \log \Omega_2(E_2)$

-> systémy neinteragují, jsou nezávislé $\Rightarrow$ pro složený systém platí ($E_{tot} = E_1 + E_2$)

$$\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) \Rightarrow S(E_1, E_2) = S_1(E_1) + S_2(E_1)$$

-> systémy uvedeme do kontaktu tak, že si mohou vyměňovat energii

$\Rightarrow E_{tot} = E_1 + E_2$ se zachová, ale objem fáz. prostoru pro kompozitní systém se enormně zvětší:

zde předpokládám slabou interakci => stále platí $\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$

$$\Omega(E_{tot}) = \int_0^{E_{tot}} dE_1' \, \Omega_1(E_1') \, \Omega_2(E_{tot} - E_1')$$

$$= \Big/ \Omega_i(E_i) = \exp\left(\frac{1}{k_B} S_i(E_i)\right) \Big/ \Rightarrow$$

$$\Omega(E_{tot}) = \int dE_1' \exp\left(\frac{1}{k_B} S_1(E_1') + \frac{1}{k_B} S_2(E_{tot} - E_1')\right) \qquad (*)$$

-> zjevně platí

původní stav

$$S_{tot}(E_{tot}) = k_B \log \Omega(E_{tot}) \geq S_1(E_1) + S_2(E_2)$$

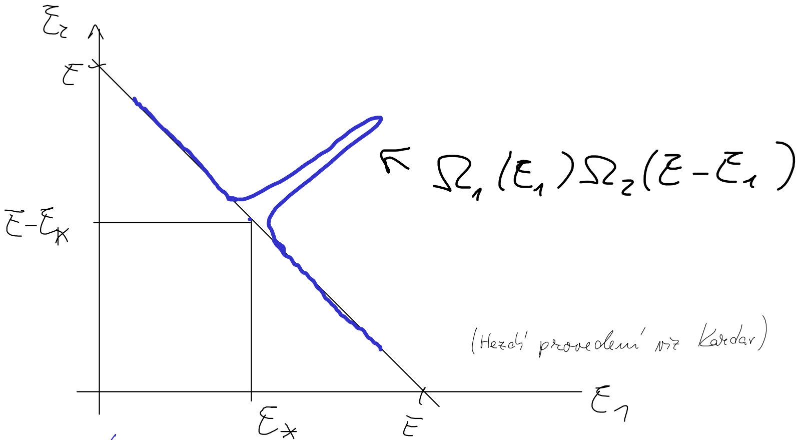
-> $S_i \propto N_i \sim N_A \Rightarrow$ integrál $(*)$ je zcela dominován maximem argumentu v exp: $(S_1 + S_2)^{max} = \epsilon (S_1 + S_2)$

$$\Rightarrow \exp(S_1 + S_2)^{max} = e^{\epsilon N_A} \exp(S_1 + S_2)$$

(viz metoda sedlového ~~bodu~~)

$$\boxed{\begin{aligned} &\bullet \text{ def. } E_* : \quad \left.\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right|_{E_*} - \left.\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right|_{E_{tot}-E_*} = 0 \\ &\Rightarrow S(E_{tot}) \simeq S_1(E_*) + S_2(E_{tot}-E_*) \geq S_1(E_1) + S_2(E_2) \end{aligned}}$$

- dostáváme 2. TDZ
- argumentace znovu ukazuje jeho statistickou interpretaci: systém (1) se může nacházet s nějakou pravděpodobností v libovolném μ-stavu, s naprosto dominantní pravděpodobností se však bude nacházet ve stavu $E_1 = E_m$



Sumace/integrace exponenciál:

1, $\Gamma = \sum_{i=1}^{M} \Omega_i \qquad \Omega_i \sim \exp(N\phi_i) \qquad M \sim N^\alpha \qquad N \gg 1 \quad (N \sim N_A)$

- $0 \leq \Omega_i \leq \Omega_{max} \Rightarrow \Omega_{max} \leq \Gamma \leq M\Omega_{max}$
- uvažujme $\frac{1}{N}\log\Gamma$:

$$\frac{1}{N}\log\Omega_{max} \leq \frac{1}{N}\log\Gamma \leq \frac{1}{N}\log M\Omega_{max} = \frac{1}{N}\log\Omega_{max} + \frac{\alpha}{N}\log N$$

$$\downarrow N \to \infty$$

$$\lim_{N\to\infty} \frac{1}{N}\log\Omega_{max} \leq \frac{1}{N}\log\Gamma \leq \frac{1}{N}\log\Omega_{max}$$

$$\Rightarrow \boxed{\lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\log\Gamma = \lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\log\Omega_{max} = \phi_{max}}$$

2, $I = \int dx \exp(N\phi(x)) = \int dx \exp\left(N\phi(x_{max}) - \frac{N}{2}\phi''(x_{max})(x-x_{max})^2 + \dots\right)$

$$\Rightarrow I \sim \exp(N\phi(x_{max})) \int dx \exp\left(-\frac{N}{2}\phi''(x_{max})(x-x_{max})^2\right) \propto \frac{1}{\sqrt{N}}\exp(N\phi(x_{max}))$$

$$\Rightarrow \lim_{N\to\infty}\frac{\log I}{N} = \lim_{N\to\infty}\left(\phi(x_{max}) - \frac{1}{2}\frac{\log N}{N}\right) = \phi(x_{max})$$

Odbočka: kvantová statistická mechanika

- v QM je čistý stav popsán vlnovou funkcí $|\psi\rangle$
- analog $w(p,q)$ je matice hustoty (operátor hustoty)

$$\hat{\rho} = \sum_k p_k |\psi_k\rangle\langle\psi_k| \qquad \sum_k p_k = 1$$

- $|\psi_k\rangle$ nemusí být vl. stavy $\hat{H}$, jsou to vl. stavy operátoru hustoty
- ve smíšeném stavu popsaném $\hat{\rho}$ je čistý stav $|\psi_k\rangle$ zastoupen s pravděpodobností p_k

- čistý stav $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| \Rightarrow \langle F\rangle = \langle\psi|\hat{F}|\psi\rangle$
- smíšený stav $\langle F\rangle = \sum_k p_k \langle\psi_k|\hat{F}|\psi_k\rangle = \sum_k \langle\psi_k|\hat{\rho}\hat{F}|\psi_k\rangle$

$\langle\psi_k|\psi_l\rangle = \delta_{kl}$

$$\Rightarrow \boxed{\langle F\rangle = Tr(\hat{\rho}\hat{F})}$$

NB: tento vztah nezávisí na bázi

- QM mikrokanonický soubor
  - celková energie fixována $\Rightarrow$ dostupné jsou pouze čisté stavy $|\psi_n\rangle$ s energií $E_n = E$:

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

  - princip stejných pravděpodobností $\Rightarrow$

$$p_n = \frac{1}{\Omega(E)} \; ; \; \Omega(E) = \sum_n \delta_{E,E_n} \Rightarrow \hat{\rho} = \frac{1}{\Omega(E)} \sum_{E_n=E} |\psi_n\rangle\langle\psi_n|$$

$$\boxed{\Rightarrow [\hat{\rho}, \hat{H}] = 0}$$

$\rightarrow$ $\Omega(E)$ je počet stavů s energií E $\Leftrightarrow$ stupeň degenerace hladiny E

$\rightarrow$ $S(E) = k_B \log \Omega(E) = - k_B \log p_n$

$\rightarrow$ situace je zde v jistém smyslu jednodušší, definice $\Omega(E)$ je jasnější (např. nerozlišitelnost je "zakódována" v Hilb. prostoru