

# Mechanika teoretyczna

## Wykład 12

$$p_i = \frac{\partial L(v, q, t)}{\partial v_i} \Rightarrow v = v(p, q, t)$$

$$H(p, q, t) = pv(p, q, t) - L(v(p, q, t), q, t)$$

$$v_i(p, q, t) = \frac{\partial H(p, q, t)}{\partial p_i} \quad p = \frac{\partial}{\partial v} \frac{mv^2}{2} \quad v = \frac{\partial}{\partial p} \frac{p^2}{2m}$$

oraz  $\frac{\partial L(v, q, t)}{\partial q} = -\frac{\partial H(p, q, t)}{\partial q}$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H(q, p, t)}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H(q, p, t)}{\partial q_i}$$

$$L(v) = \max(pv - H(p)) \Big|_{\text{wzgl } p}$$

# Twierdzenie Liouville'a

W odróżnieniu od przestrzeni konfiguracyjnej, która jest  $f$  wymiarowa, przestrzeń położeń **oraz pędów, zwana przestrzenią fazową** jest  $2f$  wymiarowa. Pędy i położenia występują symetrycznie w równaniach Hamiltona. Rozwiązania równań ruchu mają własności wynikające z tej szczególnej ich struktury.

Szczególnie interesująco rzeczy się mają, gdy Hamiltonian jest niezależny od czasu. Przez każdy punkt przestrzeni fazowej, który może być pomyślany jako **warunek początkowy** jakiegoś konkretnego ruchu, przechodzi dokładnie jedna trajektoria. Niekończące się trajektorie (rzadko kiedy zamykające się w pętle) zgodnie obok siebie koegzystują **nigdy się nie przecinając**.

Badanie różnych możliwych ruchów na raz można przeprowadzić wypełniając (w myśli) całą przestrzeń fazową punktami (reprezentującymi wszelkie *a priori* możliwe warunki początkowe) rozmieszczonymi z jakąś gęstością i śledząc ich ruch tak, jak się śledzi ruch stacjonarny cieczy.

Punkty nie mogą – z definicji – ginąć, ani się pojawiać. Czy jednak mogą się zagęszczać, lub rozrzedzać?

O tym mówi twierdzenie Liouville'a.

Wyberzmy pewien obszar w przestrzeni fazowej i zbadajmy jak zmieni się jego objętość, gdy wszystkie punkty (warunki początkowe w chwili 0) przeewoluują do położeń w chwili  $t$ .

Objętość obszaru, to inaczej całka z 1.

$$\iiint_{\Omega(t)} 1 dq dp$$

Równania ruchu ustalają jednoznaczny związek pomiędzy położeniem każdego punktu obszaru  $\Omega(t)$ , a położeniem początkowym tegoż punktu:

$$q(t) = q(q(0), p(0), t),$$

$$p(t) = p(q(0), p(0), t)$$

Naturalna jest zamiana zmiennych zdefiniowana przez te związki.

$$\iiint_{\Omega(t)} 1 dq dp = \iiint_{\Omega(0)} \frac{\partial(q(t), p(t))}{\partial(q(0), p(0))} dq(0) dp(0) = \iiint_{\Omega(0)} J(0 \rightarrow t) dq(0) dp(0)$$

Całkowanie odbywa się w tych samych granicach co w chwili 0, ale już nie z jedynki!

Pojawił się **jakobian**, wyznacznik macierzy pochodnych  $2f$  nowych zmiennych po zmiennych starych. Ze względu na dwa rodzaje zmiennych, macierz ta ma strukturę blokową:

$$M = \begin{pmatrix} \left( \begin{array}{c} \frac{\partial q_i(t)}{\partial q_j(0)} \\ \frac{\partial q_i(t)}{\partial p_j(0)} \end{array} \right) & \left( \begin{array}{c} \frac{\partial q_i(t)}{\partial q_j(0)} \\ \frac{\partial q_i(t)}{\partial p_j(0)} \end{array} \right) \\ \left( \begin{array}{c} \frac{\partial p_i(t)}{\partial q_j(0)} \\ \frac{\partial p_i(t)}{\partial p_j(0)} \end{array} \right) & \left( \begin{array}{c} \frac{\partial p_i(t)}{\partial q_j(0)} \\ \frac{\partial p_i(t)}{\partial p_j(0)} \end{array} \right) \end{pmatrix}, \quad J = \det M$$

Tak zdefiniowany jakobian jest funkcją czasu, bo funkcja  $q(t) = q(q(0), p(0), t)$  (no i ta druga) jawnie zależą od czasu.

Policzmy pochodną po czasie jakobianu przekształcenia. Łatwo można zrozumieć, że jakobian w czasie  $t + \Delta t$  jest iloczynem jakobianu w chwili  $t$  i **jakobianu przekształcenia infinitesimalnego pomiędzy  $t + \Delta t$  a  $t$** .

$$\frac{\partial q_i(t + \Delta t)}{\partial q_j(0)} = \frac{\partial q_i(t + \Delta t)}{\partial q_k(t)} \frac{\partial q_k(t)}{\partial q_j(0)} + \frac{\partial q_i(t + \Delta t)}{\partial p_k(t)} \frac{\partial p_k(t)}{\partial q_j(0)}$$

I analogicznie w pozostałych 3 blokach.

Zmienne w chwili  $t + \Delta t$  mogą być uważane za wynik krótkiej ewolucji od  $t$ , ale tamte są, z kolei wynikiem ewolucji od 0 do  $t$ . Zwykła reguła różniczkowania funkcji złożonej, dla funkcji wielu zmiennych sprowadza się do mnożenia macierzy pochodnych w miejsce zwykłego iloczynu pochodnej i „pochodnej funkcji wewnętrznej”. **A wyznacznik iloczynu macierzy to iloczyn wyznaczników.** Stąd

$$J(0 \rightarrow t + \Delta t) = J(0 \rightarrow t)J(t \rightarrow t + \Delta t)$$

Pochodna zatem, to granica

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} J(0 \rightarrow t) &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{J(0 \rightarrow t)J(t \rightarrow t + \Delta t) - J(0 \rightarrow t)}{\Delta t} = \\ &= J(0 \rightarrow t) \left( \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{J(t \rightarrow t + \Delta t) - 1}{\Delta t} \right) \end{aligned}$$

Potrzebny jest nam wyznacznik **dla krótkiego czasu i to liczony z dokładnością do członów liniowych zaledwie. To będzie łatwe!**

$$q_i(t + \Delta t) = q_i(t) + \Delta t \dot{q}_i(t),$$

$$p_i(t + \Delta t) = p_i(t) + \Delta t \dot{p}_i(t)$$

Tu wkraczają równania ruchu. W nowym czasie współrzędna w przestrzeni fazowej przyrasta o wielkość przyrostu czasu mnożonego przez **pochodną** wyznaczoną przez równania ruchu właśnie.

$$q_i(t + \Delta t) = q_i(t) + \Delta t \dot{q}_i(t) = q_i(t) + \frac{\partial H(q(t), p(t))}{\partial p_i(t)} \Delta t,$$

$$p_i(t + \Delta t) = p_i(t) + \Delta t \dot{p}_i(t) = p_i(t) - \frac{\partial H(q(t), p(t))}{\partial q_i(t)} \Delta t$$

$$J(t \rightarrow t + \Delta t) = J(\Delta t) =$$

$$\det \begin{pmatrix} \left( \frac{\partial q_i(t + \Delta t)}{\partial q_j(t)} \right) & \left( \frac{\partial q_i(t + \Delta t)}{\partial p_j(t)} \right) \\ \left( \frac{\partial p_i(t + \Delta t)}{\partial q_j(t)} \right) & \left( \frac{\partial p_i(t + \Delta t)}{\partial p_j(t)} \right) \end{pmatrix} = \det \begin{pmatrix} \left( \delta_{ij} + \Delta t \frac{\partial^2 H}{\partial q_j \partial p_i} \right) & \left( \Delta t \frac{\partial^2 H}{\partial p_j \partial p_i} \right) \\ \left( \Delta t \frac{\partial^2 H}{\partial q_j \partial q_i} \right) & \left( \delta_{ij} - \Delta t \frac{\partial^2 H}{\partial p_j \partial q_i} \right) \end{pmatrix}$$

Na przekątnej wyznacznika są 1, a ponadto wszędzie, w tym i na przekątnej, dodane są wyrazy pierwszego rzędu.

Dla obliczenia granicy  $(J(\Delta t) - 1)/\Delta t$  **nie mają znaczenia wyrazy kwadratowe w  $\Delta t$ !**

Tym bardziej zawierające jeszcze wyższe potęgi. Interesuje nas wyłącznie 1 i wyrazy **liniowe w  $\Delta t$**

Wkład do wyznacznika pochodzący z iloczynu wyrazów na przekątnej jest jedynym zawierającym takie wyrazy! To proste! Nie da się „wyjąć” z przekątnej tylko jednego wyrazu i zastąpić go jakimś spoza przekątnej, bo znalazłyby się albo dwa wyrazy z tego samego wiersza, albo z tej samej kolumny!

$$\begin{pmatrix} * & ? & \cdot & \cdot \\ ? & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & * & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & * \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \cdot & * & \cdot & \cdot \\ * & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & * & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & * \end{pmatrix}$$

Dopiero wyjęcie dwóch wyrazów pozwala zastąpić je wyrazami spoza przekątnej. Ale taki iloczyn zawiera dwa małe wyrazy!

Zostaje raptem iloczyn wyrazów z głównej przekątnej



$$J(\Delta t) = \prod \left( 1 + \Delta t \frac{\partial^2 H}{\partial q_{(i)} \partial p_{(i)}} \right) \prod \left( 1 - \Delta t \frac{\partial^2 H}{\partial p_{(i)} \partial q_{(i)}} \right)$$

Pochodne mieszane liczone w przeciwnej kolejności są równe! Zatem, łącząc w pary mam:

$$\begin{aligned} J(\Delta t) &= \prod \left( 1 + \Delta t \frac{\partial^2 H}{\partial q_{(i)} \partial p_{(i)}} \right) \left( 1 - \Delta t \frac{\partial^2 H}{\partial p_{(i)} \partial q_{(i)}} \right) = \\ &= \prod \left( 1 - \left( \Delta t \frac{\partial^2 H}{\partial p_{(i)} \partial q_{(i)}} \right)^2 \right) = 1 + O((\Delta t)^2) \end{aligned}$$

**Wyrazy liniowe w  $\Delta t$  w ogóle nie wystąpią! Dzięki samej strukturze równań.**

Pochodna wyznacznika jest równa zero, a on sam ma stałą wartość, taką jak dla przekształcenia tożsamościowego, czyli 1.

$$J(0 \rightarrow t) = \det \begin{pmatrix} \left( \frac{\partial q_i(t)}{\partial q_j(0)} \right) & \left( \frac{\partial q_i(t)}{\partial p_j(0)} \right) \\ \left( \frac{\partial p_i(t)}{\partial q_j(0)} \right) & \left( \frac{\partial p_i(t)}{\partial p_j(0)} \right) \end{pmatrix} \equiv 1$$

To jest właśnie twierdzenie Liouville'a. Objętość przestrzeni fazowej zajęta przez zbiór pewnych warunków początkowych przekształcająca się w zbiór położeń i pędów w kolejnych chwilach, pozostaje stała.

Twierdzenie Liouville'a jest kamieniem węgielnym mechaniki statystycznej (czyli termodynamiki mikroskopowej). Dlaczego?

Układy złożone z bardzo wielu ciał niosą w sobie, w danej chwili, niewyobrażalną ilość nikomu niepotrzebnej informacji. To co w stanie tzw. równowagi termodynamicznej może mieć praktyczne znaczenie, to własność, wspólna dla wszystkich, czy prawie wszystkich stanów mikroskopowych przez jakie układ w swej  $2f$  wymiarowej przestrzeni fazowej bez przerwy meandruje.

Co więcej. Gdy przygotuję identyczny drugi układ (np. mola helu w objętości litra, o energii 10 dżuli) i zacznę go badać (jest niewiele do zbadania, ale np. ciśnienie), to niezależnie od tego, czy zrobię to dzisiaj, czy jutro, spodziewam się identycznych wyników.

Jeśli nawet oczekiwać jakichś, czasami, odchyień, to i tak pozostaje wartość średnia o której możemy mówić jako **określonej** wielkości makroskopowej. Jest ona zdeterminowana przez hamiltonian (rodzaj atomów i ich oddziaływania, a także bardzo istotne ścianki naczynia będące rodzajem studni potencjału) , i wartość energii.

Czy to robiąc „migawkowe zdjęcie” w różnych chwilach tego samego egzemplarza układu, czy „fotografując” równocześnie wiele różnych egzemplarzy (o ustalonej, tej samej energii), dochodzimy do przekonania, że istnieje pewien rozkład w przestrzeni fazowej w której czy to rzadziej, czy częściej rozlokują się punkty takiego myślowego eksperymentu.

Interesujące makroskopowe wielkości (zależne wszakże od stopni swobody, od stanu układu) powinny być uśrednione względem tego rozkładu prawdopodobieństwa.

To uśrednienie pełni dwojaką rolę. Po pierwsze pomiary makroskopowe „trochę” trwają, więc wynik jest faktycznym uśrednieniem po tych stanach, przynajmniej tych, przez które „przegalopował” badany układ w trakcie eksperymentu.

A po wtóre, nawet gdy przyjąć, że wielkość makroskopowa jest ostatecznie taka sama dla wszystkich możliwych stanów (o ustalonej energii w ustalonych warunkach zewnętrznych), to **łatwiej policzyć uśredniając po wszystkich, niż próbować „wylosować” jakiś i wziąć się do obliczania dla tego konkretnego stanu.**

Stacjonarność stanu, równowaga termodynamiczna, są równoważne temu, że funkcja rozkładu  $\rho(q, p)$  **nie zależy jawnie od czasu.**

Ale układy zespołu statystycznego, które w chwili  $t$  są w jakimś miejscu, przesunęły się całą grupą w nowe miejsce, gdzie ich liczba się nie zmieniła. Wyparły inne, które tam były wcześniej. **ZAJMUJĄ TĘ SAMĄ OBJĘTOŚĆ**. A więc gęstość pozostała ta sama!

$$\frac{d}{dt} \rho(q(t), p(t)) = 0$$

Gęstość w przestrzeni położeń i prędkości nie musiała by mieć tej własności!

Oznacza to iż funkcja rozkładu statystycznego **w przestrzeni położeń i pędów** musi być całką ruchu danego hamiltonianu, albo – jak kto woli – funkcją całek ruchu. Co więcej, dla układu złożonego z prawie niezależnych podukładów, funkcja rozkładu powinna być multiplikatywna, więc jej logarytm (też funkcja całek ruchu) powinien być **liniowy w addytywnych** całkach ruchu. Jest takich 7. Dla układu w zewnętrznych więzach pozostaje **tylko energia**. (Moment pędu ma znaczenie w astrofizyce. Pęd można „zlikwidować przez wybór układu inercjalnego.”).

Ostatecznie dochodzimy do wniosku, że podukład **słabo sprzężony** z dużym układem (termostatem) ma funkcję rozkładu:

$$\rho(q, p) = N \exp(-\beta H(q, p)) = \frac{\exp(-\beta H(q, p))}{\int \exp(-\beta H(q, p)) dq dp}$$

A ile wynosi (średnia) energia podukładu? Znamy funkcję rozkładu, można policzyć:

$$\langle H \rangle = \frac{\int H(q, p) \exp(-\beta H(q, p)) dq dp}{\int \exp(-\beta H(q, p)) dq dp}$$

Łatwo dostrzec, że całka w liczniku powstaje przez zróżniczkowanie po  $\beta$  mianownika! (i wzięciu znaku minus). Można to jeszcze zgrabniej zapisać jako:

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int \exp(-\beta H(q, p)) dq dp$$

Parametr  $\beta$  – przez konstrukcję jest wspólny dla wszystkich podukładów sprzężonych z danym termostatem.

Rozkład kanoniczny dopuszcza **fluktuacje energii** podukładu. Zbadajmy na modelu gazu doskonałego jakie one są i czym jest parametr  $\beta$ .

Dla gazu doskonałego

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^{3N} V(x_i)$$

Teraz obliczymy całkę

$$\int \exp(-\beta H(q, p)) dq dp$$

Potencjał zewnętrzny ogranicza całkowanie po każdym wektorze położenia cząstki do objętości, ale poza tym nie wchodzi do funkcji podcałkowej bo jest zerem w naczyniu, a nieskończonością na ścianie. Całka wielowymiarowa rozpada się na iloczyn całek i w rezultacie

$$\int \exp(-\beta H(q, p)) dq dp = V^N \left( \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta \frac{p^2}{2m}) dp \right)^{3N} = V^N \left( \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \right)^{3N}$$

Zróżniczkowanie logarytmu tego co wyszło, to już „małe piwo”

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int \exp(-\beta H(q, p)) dq dp = \frac{3N}{2\beta}$$

$$\frac{1}{\beta} = \frac{2}{3} \frac{\langle E \rangle}{N}$$

Rozpoznajemy, że  $\beta=1/kT$ . To właśnie twierdzenie Liouville'a prowadzi do wzoru Boltzmana –Gibbsa. Obliczmy fluktuację energii

$$\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle = \langle H^2 - 2H \langle H \rangle + (\langle H \rangle)^2 \rangle = \langle H^2 \rangle - (\langle H \rangle)^2$$

$$\langle H^2 \rangle = \frac{\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \int \exp(-\beta H(q, p)) dq dp}{\int \exp(-\beta H(q, p)) dq dp}$$

Można by podstawić wprost wyliczoną całkę, ale bardziej elegancko jest zrobić to nieco ogólniej. Oznaczamy

$$Z = \int \exp(-\beta H(q, p)) dq dp$$

$$\langle H^2 \rangle = \frac{\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial \beta} Z}{Z} = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} Z \langle H \rangle}{Z} =$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle H \rangle + \langle H \rangle \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} Z}{Z} = \langle H \rangle^2 - \frac{\partial}{\partial \beta} \langle H \rangle$$

$$\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle H \rangle$$

To jest wynik ogólny, a dla gazu doskonałego:

$$\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle H \rangle = \frac{3N}{2\beta^2}$$

$$\frac{\sqrt{\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle}}{\langle H \rangle} = \sqrt{\frac{3N}{2\beta^2}} / \frac{3N}{2\beta} = \sqrt{\frac{2}{3N}}$$

Gdy  $N$  jest liczbą rzędu liczby Avogadro, względna fluktuacja jest rzędu  $10^{-12}$ . Ale dla pojedynczego atomu w rozrzedzonym gazie energia może być bardzo różna

Dla układu zamkniętego, o **określonej energii**, formalnie rozkład kanoniczny nie powinien być stosowany, lecz inna funkcja hamiltonianu.

$$\delta(H(q, p) - E)$$

O ile powyższa funkcja jest różna od zera **na powierzchni danej energii**, funkcja rozkładu kanonicznego jest **istotnie** różna od zera **w niestycznym cienkiej warstwie** wokół jakiejś energii. Dla takiego przypadku parametr  $\beta$  jest dobierany tak, by średnia energia była równa rzeczywistej. Same fluktuacje energii wynikające z rozkładu należało by wtedy ignorować jako artefakty metody. Albo męczyć się z deltą Diraca. Taki rozkład to rozkład **mikrokanoniczny**. Na to by zastąpić rozkład mikrokanoniczny kanonicznym, badany układ zamknięty nie może być za mały. Układ otwarty wręcz **musi** być opisany rozkładem kanonicznym.



Komentarza wymaga fakt, iż funkcja Gibbsa  $\exp(-\beta H)$ , będąc monotoniczną, daje tak ostro zaznaczony wąski wkład od różnych wartości przyjmowanych przez hamiltonian. Wynika to ze specyfiki całkowania w bardzo wielu wymiarach. Wyobrażając sobie, że najpierw wyciąkujemy po różnych kierunkach, po powierzchniach ustalonej energii, a na końcu dopiero po energii, dostrzegamy, że w ostatniej całce wystąpi powierzchnia  $N-1$  wymiarowej sfery (dla gazu doskonałego, a czegoś powyginanego z lekka dla bardziej realistycznych układów fizycznych) proporcjonalna do

$$\sqrt{E}^{3N-1}$$

Tę minus jedynekę napisałem trochę dla żartu, wobec faktu, że samo  $N \simeq 10^{23}$  i nie jest znane „co do sztuki”. W tym ostatnim całkowaniu włącza się czynnik wykładniczy. Do wykonania zostaje całka zawierająca (obok innych wielkości z wcześniejszego całkowania) i eksponentę i **bardzo** wysoką potęgę:

$$\int_0^{\infty} (\dots) E^{3N/2} \exp(-\beta E) dE$$

A to już jest prawie delta Diraca!!!!

Objętość przestrzeni fazowej ograniczona powierzchnią stałej energii

$$\Omega(E) = \int_{H(q,p) < E} dqdp$$

pokrywająca się praktycznie z polem powierzchni stałej energii, może też z zupełnie adekwatną dokładnością być wyrażona następująco:

$$\int \exp(-\beta H(q, p)) dqdp = \exp(-\beta E) \Omega(E), \quad E \equiv \langle H \rangle$$

Entropia, to nic innego jak logarytm owej objętości, tradycyjnie mnożony przez stałą Boltzmana przeliczającą jednostki energii na stopnie Kelvina.

Jeśli dodać do tego, iż w procesach quasistatycznych objętość przestrzeni fazowej układu się nie zmienia (choć zmienia się jego energia), to wystarczy to wszystko do stworzenia termodynamiki. Wprowadźmy oznaczenia:

$$\Omega(E) = \exp(\sigma(E))$$

$$\int \exp(-\beta H(q, p)) dqdp = \exp(-\beta F(\beta))$$

$$\exp(-\beta F) = \exp(-\beta E) \exp(\sigma)$$

$$\sigma = \beta(E - F)$$

Mieliśmy od początku:

$$\langle H \rangle = E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int \exp(-\beta H(q, p)) dq dp = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta}$$

$$\sigma = \beta(E - F) = \beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta}$$

Tradycyjnie parametr  $\beta$  zapisuje się jako  $1/kT$ . Zamiast  $\sigma$  używa się  $S = k \sigma$ . Z użyciem  $T$  i  $S$  oba powyższe wzory przyjmują postać:

$$E = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = T \frac{\partial(-F)}{\partial T} - (-F)$$

$$S = k \beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta} = \frac{\partial(-F)}{\partial T}$$

$$\exp(-\beta F) = \exp(-\beta E) \exp(\sigma)$$

$$\sigma = \beta(E - F)$$

Mieliśmy od początku:

$$\langle H \rangle = E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int \exp(-\beta H(q, p)) dq dp = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta}$$

$$\sigma = \beta(E - F) = \beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta}$$

Tradycyjnie parametr  $\beta$  zapisuje się jako  $1/kT$ . Zamiast  $\sigma$  używa się  $S = k \sigma$ . Z użyciem  $T$  i  $S$  oba powyższe wzory przyjmują postać:

$$E = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = T \frac{\partial(-F)}{\partial T} - (-F) \quad v \partial L / \partial v - L$$

$$S = k \beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta} = \frac{\partial(-F)}{\partial T} \quad p = \partial L / \partial v$$

Jeżeli funkcję  $-F$  porównać do lagranżianu, zmienną  $T$  do prędkości, a entropię  $S$  do pędu, to mamy przykład prościutkiej (bo jednowymiarowej) **transformacji Legendre'a!!** Zarówno  $(-F)$  jak i  $E$  zależą też od ewentualnych innych parametrów obecnych w Hamiltonianie (przede wszystkim objętości, ale też np. natężeń zewnętrznych pól).

Jeśli w wyrażeniu na  $T \frac{\partial(-F)}{\partial T} - (-F)$  wyeliminujemy temperaturę na rzecz

entropii (czyli pochodnej „lagranżianu” ) dostaniemy energię rozumianą jako funkcja entropii (i ewentualnych innych parametrów). Będzie to odpowiednik *nomen omen* hamiltonianu.

**Bez zbędnego liczenia** mamy dalsze wzory transformacji Legendre'a:

Oraz:

$$T = \left. \frac{\partial E(V, S)}{\partial S} \right|_V \quad v = \partial H / \partial p$$

$$\left. \frac{\partial(-F(V, T))}{\partial V} \right|_T = - \left. \frac{\partial E(V, S)}{\partial V} \right|_S \quad \partial L / \partial q = -\partial H / \partial q$$

Ta ostatnia wielkość to **CIŚNIENIE**. Równaniem stanu jest przeto:

$$P(V, T) = - \left. \frac{\partial F(V, T)}{\partial V} \right|_T$$

$$Z = \int \exp(-H(q, p) / kT) dq dp \equiv \exp(-F(T, V) / kT)$$

$$E = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$$

$$S = - \frac{\partial F(V, T)}{\partial T} \qquad T = \left. \frac{\partial E(V, S)}{\partial S} \right|_V$$

$$P \equiv - \left. \frac{\partial E(V, S)}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial F(V, T)}{\partial V} \right|_T$$

Zauważmy też, że:

$$dE = \frac{\partial E(V, S)}{\partial V} dV + \frac{\partial E(V, S)}{\partial S} dS = -PdV + TdS$$