
Fizyka Statystyczna A 2025

1	Opis termodynamiczny	2
1.1	Zasady termodynamiki	4
1.2	Entropia jako funkcja wklęsła	5
2	Potencjały termodynamiczne	7
2.1	Gaz doskonały	11
2.2	Gaz van der Waalsa	11
3	Prawdopodobieństwo	14
4	Mechanika klasyczna	16
4.1	Przestrzeń fazowa	16
5	Entropia statystyczna i zasada maksimum	17
5.1	Rozkłady/zespoły	18

Termodynamika

1 Opis termodynamiczny

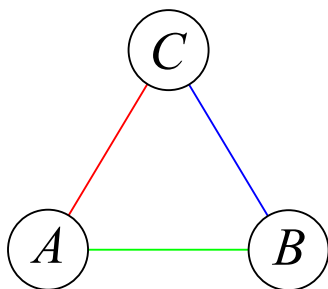
Układ – w termodynamice pojęcie podstawowe makroskopowy zbiór cząsteczek, opisany pewną liczbą parametrów (liczb rzeczywistych). Wyróżniamy parametry *ekstensywne*. Parametrami tymi może być np. U – energia (wewnętrzna), V – objętość, N – liczba moli, N_a (wiele składników, indeksowanych $a = 1, 2, \dots$), q – ładunek, $\mathcal{M}$ – magnetyzacja. Układ może być zbiorem *podukładów* i każdy podukład jest także odpowiednio opisanym układem (analogicznie do podzbiorów w matematyce). Wartość parametru ekstensywnego dla całego układu jest sumą ich wartości dla podukładów, np.

$$U = U_1 + U_2 + \dots + U_n$$

dla podukładów $1, 2, \dots, n$. Szczególnym układem jest *jednorodny*. Taki układ można podzielić na dowolną liczbę dowolnie małych (tj. np. U_i/U jest dowolnie ograniczone) podukładów a parametry ekstensywne rozkładają się proporcjonalnie, tj.

$$U_i/V_i = U/V \text{ dla } i = 1, 2, \dots, n$$

Przeważnie rozpatrujemy układ jako skończony zbiór podukładów jednorodnych (wyjątki: w polu grawitacyjnym, elektrycznym itp.). Oprócz ekstensywnych są też parametry *intensywne*, definiowane w układzie jednorodnym, takie same dla każdego podukładu. Są to m.in. ilorazy U/V , U/N , ale także ciśnienie p i temperatura T . Całego układu nie da się opisać wspólnym parametrem intensywnym, jeśli jest różny w różnych podukładach jednorodnych. Nie wszystkie parametry muszą być niezależne. Układ i podukłady mogą zmieniać się w czasie, np. $U(t)$, poprzez *procesy termodynamiczne*. Czas w termodynamice jest umowny, zadaje pewien porządek, najprościej tradycyjnie oznaczać go liczbą rzeczywistą ale też można liczbami całkowitymi albo symbolicznie, jako np. początek i koniec. Stan układu i podukładów (w danej chwili czasu) jest opisany przez pierwotnie komplet wartości niezależnych parametrów ekstensywnych, ale potem można zmieniać zbiór parametrów. Funkcja stanu – funkcja kompletu parametrów układu w danej chwili czasu. Wyróżniamy parametry ekstensywne *zachowane* – stałe globalne: U , V , N , N_a (jeśli nie ma zmian chemicznych), q . Uwaga 1: energia wewnętrzna jest zachowana razem z mechaniczną tj. $U + E = \text{const}$. Energia mechaniczna dotyczy zwykle dużych, makroskopowych ciał jako specjalnych układów opisanych masą M i prędkością v jako $Mv^2/2$ lub $Mc^2/\sqrt{1-v^2/c^2}$ w teorii względności. Uwaga 2: $\mathcal{M}$ jest zachowana tylko w przybliżeniu, niezachowanie jest



Rysunek 1.1: Układ z trzech podukładów A , B , C połączonych ściankami, każda może dopuszczać zmiany innej grupy parametrów zachowanych. W praktyce blokada np. wymiany energii między A i B nie zadziała, jeśli mogą ją wymieniać A i C oraz B i C .

istotne w diamagnetyzmie. Podukłady są rozdzielone wzajemnie ściankami (Rys. 1.1), które dopuszczają zmianę parametrów zachowanych pomiędzy parą układów (suma nie zmienia się):

zmiana?	TAK	NIE
energii	diatermiczna	adiabatyczna
objętości	ruchoma	nieruchoma
moli	przepuszczalna	nieprzepuszczalna

Brak możliwości jakichkolwiek zmian: ścianka izolująca. Ścianki można zmieniać w czasie, ale skokowo (tak/nie). Układ jednorodny przy podziale ma ścianki, które wszystko przepuszczają.

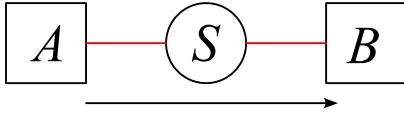
Układ

- izolowany – zmiany wszystkich zachowanych parametrów niemożliwe,
- zamknięty – zmiany liczby moli niemożliwe.
- skończony – o skończonych parametrach ekstensywnych
- nieskończony rezerwuuar – jednorodny w granicy nieskończonej, tj. np. $U \rightarrow \infty$ ale U/N i V/N są ustalone. Opisujemy go tylko parametrami intensywnymi.

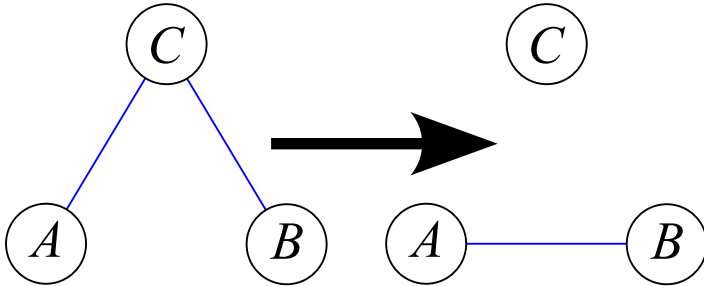
Stan

- stacjonarny – nie zmienia się w czasie
- równowagowy – stacjonarny bez przepływów

Dla układów izolowanych skończony stacjonarny = równowagowy. Przepływ stacjonarny bez równowagi może być realizowany przez umieszczenie układu w kontakcie w dwoma różnymi rezerwuarami (Rys. 1.2). Jeśli zastąpimy rezerwuary skończonymi podukładami, to stan stacjonarny musi jednocześnie być równowagowy. Zasadniczo cały układ jako zbiór podukładów skończonych jest izolowany, bo nie ma jak zmienić swoich parametrów zachowanych.



Rysunek 1.2: Środkowy podukład S jest połączony z dwoma rezerwuarami A i B . Stan stacjonarny nie musi być równowagowy, z powodu nieskończoności rezerwuarów.



Rysunek 1.3: Zerowa zasada termodynamiki. Jeśli AC i BC mogą wymieniać jakiś parametr zachowany i jest równowaga to będzie nadal, jak zmienimy ścianki, aby AB mogły go wymieniać bezpośrednio. Brak ścianek oznacza izolujące.

Proces kwazistatyczny (pseudostatyczny) – ciąg stanów równowagowych (przykład: balon z małą dziurką przez którą ucieka powietrze, w praktyce procesy dostatecznie powolne), kwazistatyczny odwracalny w czasie – jeśli może przebiegać odwrotnie w czasie.

1.1 Zasady termodynamiki

Zerowa

Jeśli układ ABC jest w równowadze dla AB i BC połączonych taką samą ścianką, to ABC będzie także w równowadze jeśli połączymy AC tą samą ścianką (Rys. 1.3).

Pierwsza

Energia jest parametrem zachowanym, tj. $U + E = \text{const}$ w całym (izolowanym) układzie (poza przypadkiem rezerwuarów). Zmiana energii mechanicznej $\Delta E = -W$, gdzie W – praca mechaniczna (za pomocą sił) nad układem $Q = \Delta U - W$ lub $dQ = dU - dW$, gdzie Q – ciepło dostarczone do układu, W praca nad układem. Ciepło jest niemechaniczną formą energii przekazywaną do podukładu, a więc suma jest zerowa,

$$Q_A + Q_B + Q_C = 0$$

Druga (2ZT)

Istnieje ekstensywna różniczkowalna funkcja stanu (parametrów zachowanych), *entropia* $S(U, V, N, \dots)$, addytywna ($S = S_A + S_B$ dla podukładów AB), która nie maleje w układach izolowanych, pozostaje stała w procesach odwracalnych w czasie (nadal układ izolowany) i dąży do maksimum, poprzez zmiany parametrów zachowanych dowolone przez ścianki. Maksimum osiąga w równowadze. Uwaga historyczna: nazwę entropia wymyślił Clausius w 1865 roku, na bazie greckiego słowa *trope* (zmiana) i podobieństwa słownego do energii, używając litery S prawdopodobnie na cześć imienia twórcy nowożytnej termodynamiki, Sadi Carnot. Równowaga termiczna oznacza, że $\partial S / \partial U$ jest identyczne w podukładach. Dowód z ekstremum związanego. Jeśli $U = U_A + U_B$, to maksymalne $S = S_A(U_A) + S_B(U_B)$ oznacza

$$\frac{\partial S_A}{\partial U_A} = \frac{\partial S_B}{\partial U_B}$$

Stąd definicja temperatury bezwzględnej T : $1/T = \partial S / \partial U$ (przy ustalonych pozostałych parametrach ekstensywnych zachowanych). Stąd $dQ = TdS$ w procesach kwazistatycznych. Warunek równowagi pomiędzy podukładami z 2. zasady to równość $(\partial S / \partial X_i)$ dla parametru ekstensywnego zachowanego X_i , którego wymiana jest możliwa.

Z tak sformułowanej drugiej zasady można wyprowadzić zerową (lub uznać, że jest zawarta w tym sformułowaniu). Jeśli ABC ma maksymalną entropię to zmiana ścianek tego nie zmieni, skoro parametr można było już wcześniej wymienić pośrednio przez C .

Trzecia

$S \geq 0$ i $S(T = 0) = 0$ oprócz przypadków zamrożonego nieporządku.

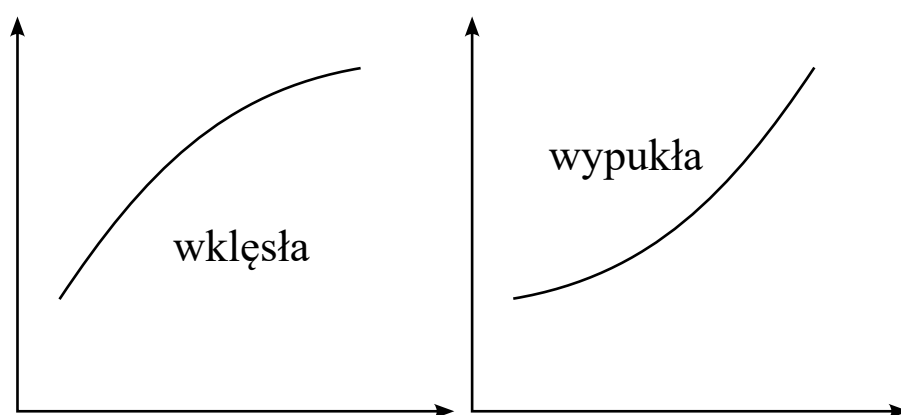
Dodatkowe

$T \geq 0$. Związane to jest z tym, że energia jest ograniczona od dołu, a nie od góry. Jeśli energia jest ograniczona od góry, możliwe są ujemne temperatury.

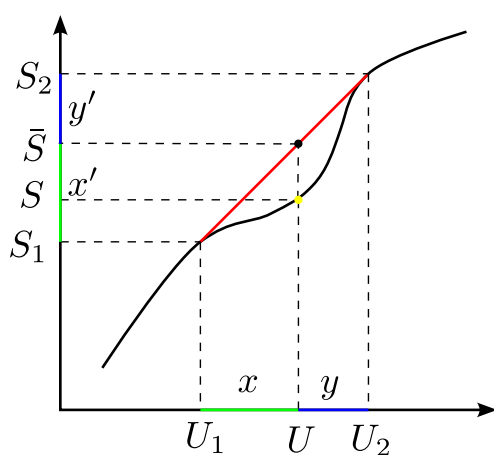
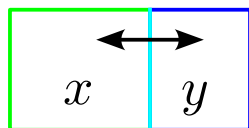
1.2 Entropia jako funkcja wklęsła

Okazuje się, że druga zasada termodynamiki implikuje wklęsłość $S(U, V, N)$ dla układów jednorodnych. Przypomnienie, funkcja wklęsła wybrzusza się do góry, tj. dla $y(x)$ mamy $y''(x) < 0$, w przeciwieństwie do funkcji wklęsłej, która wybrzusza się do dołu, tj. $y''(x) > 0$, Rys. 1.4. Dla funkcji wielu zmiennych macierz 2. pochodnych jest odpowiednio ujemnie lub dodatnio określona.

Przypuśćmy że S nie zawsze jest wklęsła, Rys. 1.5. Wtedy możemy znaleźć styczną do $S(U)$ powyżej wykresu (dla uproszczenia V i N są ustalone), łączącą punkty (U_1, S_1) i (U_2, S_2) ,



Rysunek 1.4: Funkcja wklęsła i wypukła

Rysunek 1.5: Entropia jako funkcja energii. Kiedy nie jest wklęsła, układ jednorodny podzieli się na fazy 2 i 1 w proporcji $x : y$, ponieważ wtedy $\bar{S} > S$.

Rysunek 1.6: Podział układu na podukłady w sytuacji na Rys. 1.5. Wymiana energii zwiększa entropię

między którymi na wykresie jest punkt (U, S) . Niech $x = U - U_1$, $y = U_2 - U$. Możemy zapisać

$$U = U_2 \frac{x}{x+y} + U_1 \frac{y}{x+y}$$

Podzielmy układ na podukłady x i y w proporcji $x : y$, Rys. 1.6. Wtedy

$$U_x = U \frac{x}{x+y}, \quad U_y = U \frac{y}{x+y}$$

Układy mogą wymieniać energię. Pokażemy, że istnieje taki podział energii, który zwiększy entropię. Mianowicie

$$\bar{U}_x = U_2 \frac{x}{x+y}, \quad \bar{U}_y = U_1 \frac{y}{x+y}$$

Wtedy entropie podukładów są równe

$$\bar{S}_x = \frac{x}{x+y} S_2, \quad \bar{S}_y = \frac{y}{x+y} S_1$$

co wynika z ekstentywności układu, a w związku z tym proporcjonalnego przeskalowania względem rozmiaru całego układu. Całkowita entropia to z addytywności

$$\bar{S} = \bar{S}_x + \bar{S}_y = \frac{x'}{x'+y'} S_2 + \frac{y'}{x'+y'} S_1$$

gdzie x' i y' są rzutami odcinków na prostej 1–2 nie na U , jak x i y , ale na S (Rys. 1.5). Wtedy jest zachowana proporcjonalność $x : y = x' : y'$. Zatem punkt $(U, \bar{S})$ znajduje się na tej prostej, powyżej (U, S) , a więc $\bar{S} > S$.

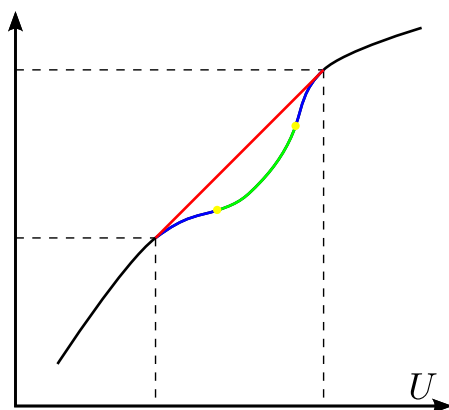
Takie zachowanie układu wynikające z 2ZT powoduje przemiany fazowe (1. rodzaju, bo układ dzieli się na podukłady różniące się U/V i/lub N/V). Układom opłaca się podzielić na różne fazy, zamiast trwać w jednorodności. W szczególnych warunkach fizycznych może nie dojść do przemiany fazowej i układ pozostanie w fazie metatrwałej, Rys. 1.7. Fazami metatrwałym jest np. woda przegrzana powyżej 100°C (przy normalnym ciśnieniu) lub para przechłodzona poniżej 100°C . Wymaga to dużej czystości i jednorodności fazy, bo przemianę inicjują nierówności naczynia, mikroskopijne niejednorodności, a nawet wysokoenergetyczne cząstki (komory pęcherzykowe). Takie fazy łatwiej uzyskać np. przy przechładzaniu roztworu cukru, kiedy się nie wytrąca.

Pokazaliśmy, że $S(U, V, N)$ jest funkcją wklęsłą U , analogicznie będzie od U, V, N , a wtedy funkcja odwrotna $U(S, V, N)$ będzie wypukła o ile $T > 0$.

2 Potencjały termodynamiczne

Różniczka energii $U(S, V, N)$ definiuje najważniejsze parametry intensywne

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial N} dN \equiv T dS - p dV + \mu dN$$



Rysunek 1.7: Stany metatrwałe pojawiają się poniżej odcinka równowagi fazowej (czerwony) jako lokalnie wklęsłe fragmenty wykresu (niebieskie). Jednak poza punktami przegięcia (żółte), wykres jest wypukły (zielony) i układ nie będzie w ogóle takich stanów osiągał.

gdzie mamy temperaturę

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

ciśnienie

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

i potencjał chemiczny

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

Na mocy ekstensywności

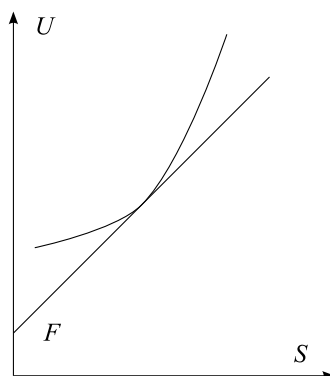
$$\lambda U(S, V, N) = U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)$$

a różniczkując po λ i wstawiając $\lambda = 1$ otrzymamy

$$U = TS - pV + \mu N$$

Zapis różniczkowy $()_x$ oznacza ustalone x . Uwaga: Dla większej liczby parametrów ekstensywnych, wszystkie muszą być powyżej uwzględnione np. dla substancji wielkoskładnikowej ($\mu_a = \partial U / \partial N_a$)

Okazuje się że wygodnie w termodynamice posługiwać się innymi funkcjami, potencjałami termodynamicznymi, które otrzymuje się poprzez transformację Legendre'a. Transformacja Legendre'a polega na zastąpieniu zmiennej (tu ekstensywnej) przez pochodną funkcji po niej (intensywną) i odjęciu ich iloczynu. Jest ona jednoznaczna dla funkcji wklęsłych lub wypukłych), patrz Rys. 1.8.



Rysunek 1.8: Transformacja Legendre'a od funkcji $U(S)$ do $F(T)$. Tu T jest nachyleniem stycznej $T = \partial U / \partial S$, a wartość F punktem przecięcia stycznej z osią U .

- energia swobodna Helmholtza

$$F(T, V, N) = U - TS$$

(transformacja $U(S)$) wtedy $-S = \partial F / \partial T$ a dokładniej

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

- entalpia

$$H(S, p, N) = U + pV$$

(transformacja $S(V)$) wtedy $V = \partial H / \partial p$ oraz

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN$$

- energia swobodna Gibbsa (entalpia swobodna)

$$G(T, p, N) = U - TS + pV$$

(transformacja $U(S, V)$) wtedy

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

a także $G = \mu N$.

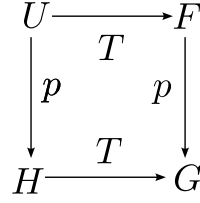
- wielki potencjał termodynamiczny

$$\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu N$$

(transformacja $U(S, N)$) wtedy

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$$

oraz $\Omega = -pV$



Rysunek 1.9: Transformacja Legendre'a od U do G prowadzi albo przez F (najpierw $S \rightarrow T$ potem $V \rightarrow p$) albo przez H (najpierw $V \rightarrow p$ potem $S \rightarrow T$)

Potencjały U , F , H , G można traktować jako wybieranie niezależnie transformacji $S \rightarrow T$ i $V \rightarrow p$ patrz także Rys. 1.9.

Można (i jest to bardziej naturalne z 2ZT) różniczkować i transformować $S(U, V, N)$,

$$dS = (1/T)dU + (p/T)dV - (\mu/T)dN$$

a potencjały są podobne,

- $S - U/T = -F/T$ jako funkcja $1/T$, V , N czyli

$$d(-F/T) = -Ud(1/T) + (p/T)dV - (\mu/T)dN$$

- $S - U/T - Vp/T = -G/T$ jako funkcja $1/T$, p/T , N czyli

$$d(-G/T) = -Ud(1/T) - Vd(p/T) - (\mu/T)dN$$

- $S - U/T + N\mu/T = -\Omega/T$ jako funkcja $1/T$, V , μ/T czyli

$$d(-\Omega/T) = -Ud(1/T) + (p/T)dV + Nd(\mu/T)$$

Spełniona jest także relacja

$$S = U/T + Vp/T - \mu N/T$$

Transformacja Legendre'a wraca do pierwotnego równania po kolejnym zastosowaniu. np. $U = F + ST$, $S = -\partial F/\partial T$. Dlatego potencjały termodynamiczne jako transformacje Legendre'a są związkami podstawowymi.

Inne definicje

Ciepło właściwe $C_x = (\partial Q/\partial T)_x = T(\partial S/\partial T)_x$ (molowe $c = C/N$), w tym $C_v = T(\partial S/\partial T)_V = (\partial U/\partial T)_V$ i $C_p = T(\partial S/\partial T)_p = (\partial H/\partial T)_p$, ścisłość $\kappa_x = -V^{-1}(\partial V/\partial p)_x$, rozszerzalność $\alpha_x = V^{-1}(\partial V/\partial T)_x$ ($x = T$ izotemiczna, $x = S$ adiabatyczna)

2.1 Gaz doskonały

Równanie stanu $pV = NRT$ jeśli N jest liczbą moli [Uwaga: stała gazowa $R = kN_A$ jest obecnie ustalona przez liczbę Avogadro $N_A \simeq 6,02214075 \times 10^{23}/\text{mol}$ i stałą Boltzmanna $k \simeq 1,380649 \times 10^{-23}\text{kgm}^2/\text{Ks}^2$]. Wynika z niego że $S = RN \ln(V/N) + Nf(u)$ dla $u = U/N$, a f jest pewną funkcją. Jeśli przyjmiemy ustalone ciepło właściwe, $c_V = xR$, $x = 3/2$ dla gazu 1-atomowego, $x = 5/2$ dla 2-atomowego, czyli $U = c_V NT + AN$, to $f = c_V \ln(u - A) + B$, gdzie A, B pewne stałe. Gaz doskonały ma klasyczny model statystyczny – cząstki nieoddziałujące. Zauważmy, że entropia jest ujemna przy $T \rightarrow 0$ lub $V \rightarrow 0$, i wtedy model klasyczny załamuje się (bo z 3. zasady $S \geq 0$)

Uwaga: kwantowy jednoatomowy gaz doskonały ma nieco inne równanie stanu $3pV = 2U$, zgodne z klasycznym, ale pełny opis także wymaga dodatkowej (innej) zależności.

2.2 Gaz van der Waalsa

Równanie stanu

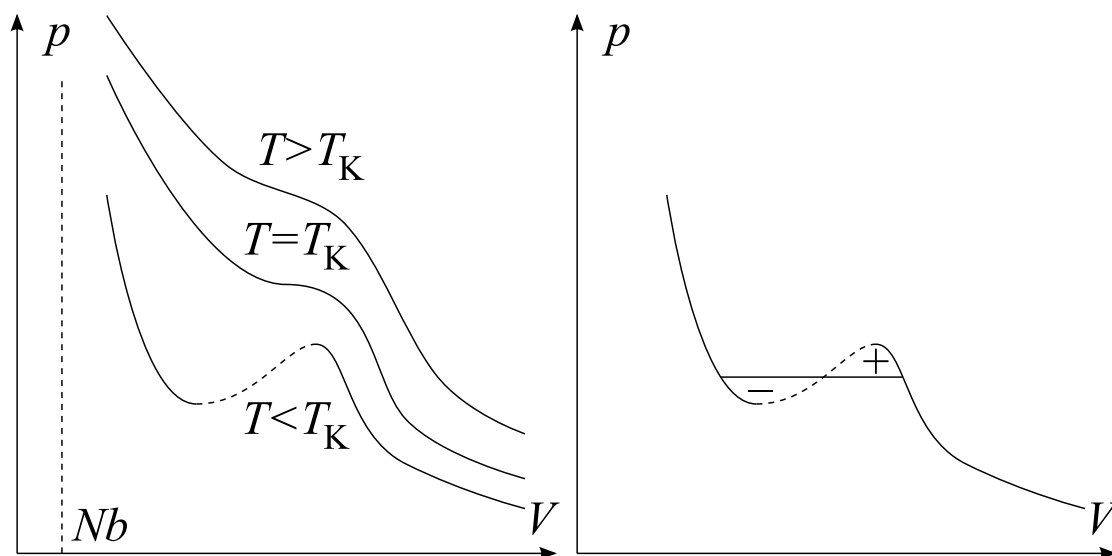
$$(p + aN^2/V^2)(V - Nb) = NRT, \quad p = RT/(v - b) - a/v^2$$

dla $v = V/N$, co daje także $U = Nf(T) - aN^2/V$ i można przyjąć stałe ciepło właściwe $c_V = f'(T)$. Gaz van der Waalsa ma tylko przybliżone modele statystyczne. Entropia w tym przypadku $S = Nc_V \ln T + RN \ln(V/N) + NB$, gdzie B jest nieznaną stałą. Do uzyskania pełnej informacji musimy wyznaczyć $T(U, V, N) = (U + aN^2/V - AN)/Nc_V$, gdzie A jest także nieznaną stałą (często przyjmuje się $A = 0$).

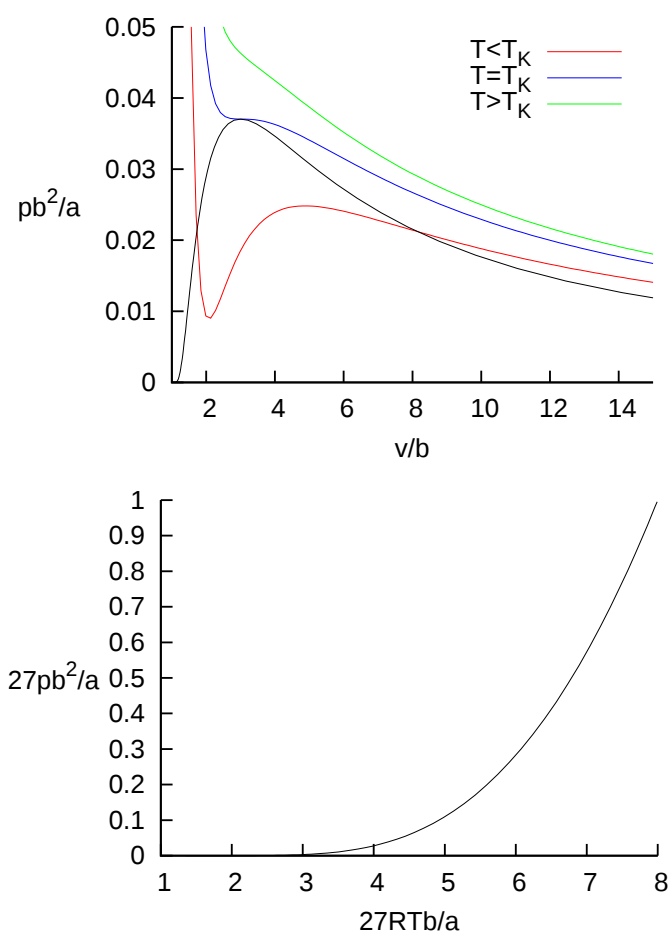
Model gazu van der Waalsa pozwala na opis przemiany fazowej 1. rodzaju i punktu krytycznego. Dla wysokich temperatur κ_T jest dodatnie, ale w niskich, w pewnym zakresie objętości, jest ujemne co łamie zasadę wklęsłości S i wymusza podział na 2 fazy. Dzieje się tak poniżej temperatury krytycznej T_K określonej równaniami $(\partial p/\partial v)_T = (\partial^2 p/\partial v^2)_T = 0$ co daje punkt krytyczny (T_K, p_K, v_K) określony $RT_K = 8a/27b$, $p_K = a/27b^2$, $v_K = 3b$. Na Rys. 1.10 zaznaczone są izotermy – zależności $p(V/N, T = \text{const})$ gazu van der Waalsa dla temperatur większych, równych i mniejszych od T_K (minimalna objętość to Nb). Poniżej T_K fragment rosnący daje ujemne κ_T , czyli jest niemożliwy z warunków stabilności. Obie fazy mogą istnieć jednocześnie (współistnieć) w temperaturze zależnej od ciśnienia. Z kolei krzywą współistnienia określa zasada równych pól tj. pozioma linia dzieli izotermę tak, aby pola między nią i izotermą były równe (oznaczone + i -). Jest to tzw. konstrukcja Maxwella, wynikająca z równości ciśnień i potencjałów chemicznych. Dla stałej temperatury $\mu = \int v dp = pv - \int p dv$ czyli dla faz 1 i 2

$$p(v_2 - v_1) = \int_{v_1}^{v_2} p dv.$$

Jak widać w wykresu, Rys. 1.10 obie fazy mogą być przedłużone do stanów metatrwałych, ale tylko do końca obszaru stabilności. Krzywą współistnienia faz można wyznaczyć parametrycznie, Rys. 1.11, patrz John Lekner, *Parametric solution of the van der Waals liquid-vapor coexistence curve*, Am. J. Phys. 50, 161 (1982) <http://dx.doi.org/10.1119/1.12877>



Rysunek 1.10: Izotermy dla gazu van der Waalsa i konstrukcja Maxwella równych pól wyznaczająca równowagę fazową. Linia kropkowana jest nieosiągalna jako wklęsła, ale można ją wykorzystać do obliczeń pamiętając, że tak naprawdę mamy całą zależność $S(U, V, N)$ w tym potencjał chemiczny.



Rysunek 1.11: Dokładne wykresy przemiany fazowej dla gazu van der Waalsa (kolor, czarna linia przemiany)

Fizyka statystyczna

3 Prawdopodobieństwo

Prawdopodobieństwo jest funkcją $0 \leq p(A) \leq 1$ dla podzbiorów A (zdarzeń) pewnej przestrzeni X , przy czym $p(X) = 1$, $p(\emptyset) = 0$, a dla zbiorów $A \cap B = \emptyset$ (rozłącznych) $p(A \cup B) = p(A) + p(B)$ (także dla przeliczalnej rodziny zbiorów). Jeśli $p(A \cap B) = p(A)p(B)$ to A i B są niezależne. Zmienne losowe: podziały na rodziny rozłącznych podzbiorów $A_x \cap A_y = \emptyset$ jeśli $x \neq y$. Można wtedy równoważnie zamienić $x \equiv A_x$ i pisać $p(x)$ – rozkład prawdopodobieństwa. Dla ciągłych rozkładów stosujemy gęstość $\rho(x)$ lub jej dystrybuantę

$$P(x) = p(\leq x) = \int_{-\infty}^x \rho(y) dy$$

gdzie $P(x)$ jest skumulowanym prawdopodobieństwem zdarzeń o wartości zmiennej losowej mniejszej lub równej od zadanej x , niemalejącą i prawostronnie ciągłą – granica funkcji dąży do wartości od prawej do lewej [Uwaga: można zastąpić nierówność silną $< x$ i ciągłość na lewostronną]

W praktyce prawdopodobieństwo ma sens dla wielokrotnie powtarzanej takiej samej czynności, gdzie wynik jest zmienia się losowo. Trzeba zagwarantować że warunki pozostają takie same i poprzednie czynności i wyniki nie mają wpływu na następną (w rzeczywistości bywa z tym problem, choć rzadko). Średnia

$$\bar{x} = Ex = \langle x \rangle = \sum_x xp(x) = \int x\rho(x)dx$$

(zapis Ex zamiast $\langle x \rangle$ stosują matematycy a $\bar{x}$ statystycy) a także wariancja

$$\sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

Zmiennych losowych może być więcej np. x_1, x_2 i wszystkie funkcje mają odpowiednio więcej argumentów, np. $\rho(x_1, x_2)$ oraz

$$P(x_1, x_2) = p(< x_1, < x_2) = \int_{-\infty}^{x_1} dy_1 \int_{-\infty}^{x_2} dy_2 \rho(y_1, y_2)$$

Suma $x = x_1 + x_2$ daje spłot

$$\rho(x) = \int dy \rho(y, x - y)$$

Dla rozkładów niezależnych $\rho(x_1, x_2) = \rho_1(x_1)\rho_2(x_2)$ a spłot oznaczamy $\rho = \rho_1 * \rho_2$. Rozkłady brzegowe (marginalne) ignorują jedną (lub więcej) zmiennych,

$$\rho_1(x_1) = \rho(x_1, *) = \int \rho(x_1, x_2) dx_2$$

Funkcja charakterystyczna

$$\chi(\lambda) = \int e^{i\lambda x} \rho(x) dx$$

ma własność $\chi(0) = 1$, daje średnią

$$\left. \frac{d\chi}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} = i\langle x \rangle$$

i jej kwadrat

$$\left. \frac{d^2\chi}{d\lambda^2} \right|_{\lambda=0} = -\langle x^2 \rangle$$

Można równoważnie stosować logarytm $\ln \chi(0) = 0$

$$\left. \frac{d \ln \chi}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} = i\langle x \rangle$$

$$\left. \frac{d^2 \ln \chi}{d\lambda^2} \right|_{\lambda=0} = -\sigma^2$$

Funkcja charakterystyczna zamienia spłot na iloczyn, tj. dla $\rho = \rho_1 * \rho_2$ mamy $\chi(\lambda) = \chi_1(\lambda)\chi_2(\lambda)$.

Najbardziej znane rozkłady:

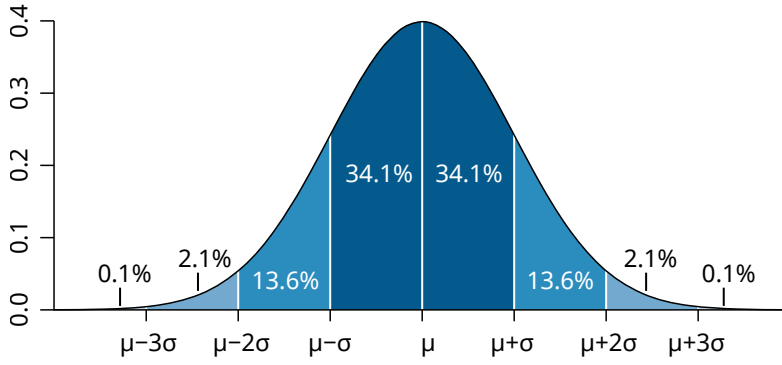
- dwupunktowy (Bernoulliego), $x = 0, 1$, $1 \geq p(0) = p \geq 0$, $p(1) = q = 1 - p$, $\langle x \rangle = q$, $\sigma^2 = pq$
- normalny (Gausa)

$$\rho(x) = N_{\mu, \sigma}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}$$

dla $\mu = \langle x \rangle$, a w szczególnym przypadku

$$\rho(x) = N_{0,1}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}$$

Rozkłady wielu niezależnych zmiennych dają zwykle rozkłady sumy $x = \sum_i x_i$ opisany w przybliżeniu rozkładem normalnym (centralne twierdzenie graniczne). Dla rozkładu normalnego $z = (x - \mu)/\sigma$ jest miarą rozsądku, czy dane zdarzenie jest przypadkiem czy wyjątkiem i np. wyklucza daną hipotezę opartą na wytypowanym modelu statystycznym. Wartość $|z|$ powyżej 3 a tym bardziej 5 przyjmuje się jako granicę akceptacji, Rys. 1.12.

Rysunek 1.12: rozkład normalny ze średnią μ i wariancją σ^2

4 Mechanika klasyczna

Klasyczny ruch opisują trajektorie, współrzędne jako funkcje czasu $q_i(t)$ ($i = 1, 2, \dots$), t – czas. Krócej piszemy $q(t)$ mając na myśli wszystkie współrzędne (mogą to być nie tylko wektory trójwymiarowe, ale też kąty, długości wzdłuż krzywych, itp.). Ważne są prędkości $\dot{q}_i \equiv dq_i/dt$ ($\dot{q} \equiv dq/dt$). Dynamikę zadaje funkcja Lagrange’a $L(q, \dot{q}, t)$. Klasyczny ruch otrzymujemy minimalizując działanie $\int L dt$ przy ustalonych końcach tj. $q(t_1)$ i $q(t_2)$. Daje to równania Eulera-Lagrange’a

$$\dot{p}_i = dp_i/dt = \partial L / \partial q_i, \quad p_i = \partial L / \partial \dot{q}_i$$

(p – nazywamy pędem, w ogólnym znaczeniu, nie musi to być tylko wektor trójwymiarowy). Transformacja Legendre’a funkcji Lagrange’a daje funkcję Hamiltona

$$H(q, p, t) = \sum_i \dot{q}_i p_i - L$$

Jeśli $L = L(q, \dot{q})$ (nie zależy jawnie od czasu) to H jest stałą ruchu – energią (mogą oczywiście być i inne stałe ruchu, np. pęd, moment pędu). Równania ruchu mają wtedy postać

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}.$$

4.1 Przestrzeń fazowa

Przestrzeń fazową konstruuje się jako $\Gamma = (q, p)$, bo $d\Gamma(t) = dq dp$ nie zmienia się w czasie, na mocy twierdzenia Liouville’a, które wynika wprost z równań Eulera-Lagrange’a

$$\sum_i \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0$$

Dla elementu objętości $V_x = dx_1 \cdots dx_n$ zależnego od czasu mamy $V_x = \det M dy_1 \cdots dy_n$, gdzie y stanowią współrzędne niezależne od czasu a $M = (\partial x / \partial y)$ jest macierzą pochodnych $\partial x_i / \partial y_j$.

Mamy $dV_x = d \det(\partial x / \partial y) dy_1 \cdots dy_n$. Ze wzoru Jacobiego dla macierzy M

$$d \det M = (\det M) \text{Tr}(DdM),$$

gdzie $\text{Tr} A = \sum_i A_{ii}$ to ślad macierzy, a D jest macierzą dołączoną (transponowana macierz minorów z naprzemiennie zmienionym znakami). Jeśli $\det M \neq 0$ to $D = M^{-1} \det M$. Dowód np. z rozwinięcia Laplace'a i wzorów na macierz odwrotną przez minory. Wtedy dostajemy

$$d \det(\partial x / \partial y) = \det(\partial x / \partial y) \text{Tr}(\partial y / \partial x)(\partial dx / \partial y) = \det(\partial x / \partial y) \text{Tr}(\partial dx / \partial x)$$

(zapis macierzowy). Przy zależności od czasu zastępujemy dx przez $\dot{x}$, dostajemy zero dla $x = (q, p)$ na mocy twierdzenia Liouville'a i wnioskujemy, że objętość przestrzeni fazowej się nie zmienia.

Równania ewolucji można zgrabnie zapisać za pomocą tzw. nawiasów Poissona dla dowolnych funkcji $X(q, p)$ i $Y(q, p)$ (nie tylko prostych współrzędnych!)

$$\{X, Y\} = \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial q_i} \frac{\partial Y}{\partial p_i} - \frac{\partial Y}{\partial q_i} \frac{\partial X}{\partial p_i} \right)$$

bo $\dot{q}_i = -\partial H / \partial p_i = \{q_i, H\}$ oraz $\dot{p}_i = -\partial H / \partial q_i = \{p_i, H\}$. Ponadto $\{q_i, p_j\} = \delta_{ij}$.

5 Entropia statystyczna i zasada maksimum

Podstawowym pojęciem fizyki statystycznej jest entropia. Punktem wyjścia jest entropia informacyjna Shannona (który nazwę zapożyczył właśnie z termodynamiki)

$$S = -k_B \sum_j p_j \ln p_j$$

dla rozkładu prawdopodobieństwa p_j dla zdarzeń j . Stała Boltzmanna k_B stanowi tu jedynie dowolny czynnik wymiarowy, ale ustalamy go tak dla późniejszej zgodności z termodynamiką. Uwaga: W termodynamice posługujemy się liczbą moli N_{mol} a w fizyce statystycznej liczbą cząstek $N_{cz} = N_A N_{mol}$, gdzie N_A jest liczbą Avogadra. Z tego powodu stała Boltzmanna zastępuje stałą gazową $R = N_A k_B$.

Entropia informacyjna ma kilka ważnych własności, naturalnych dla ilościowego opisu informacji: nie zmienia się przy permutacji ("przetasowaniu") zdarzeń, jest subaddytywna tj. $S \leq S_A + S_B$ dla podziału na podukłady A i B jeśli $p_j^A = \sum_m p_{jm}$ oraz $p_m^B = \sum_j p_{jm}$ (entropia zwiększa się przy uniezależnieniu podukładów), addytywna tj. $S = S_A + S_B$ jeśli części A i B są niezależne $p_{jm} = p_j^A p_m^B$. Okazuje się, że tylko entropia Shannona spełnia te warunki (z dokładnością do czynnika i zdarzeń niemożliwych $p = 0$), J. Aczel, Z. Daroczy, *On Measures of Information and Their Characterizations* (Academic Press, New York 1975)

Entropia w fizyce statystycznej jest entropią Shannona dla rozkładu prawdopodobieństwa ρ a zdarzeniami są pozdbiory (przeliczalne sumy przedziałów) przestrzeni fazowej (mikrostany).

W celu zapewnienia odpowiedniego wymiaru trzeba jednak użyć bezwymiarowej miary przestrzeni fazowej

$$d\Gamma = \prod_k \frac{dq_k dp_k}{2\pi\hbar} / \prod_j k_j!$$

Zamiast stałej Plancka $\hbar$ można by użyć dowolnej stałej o jej wymiarze, ale ten szczególny wybór pozwoli na utożsamienie później entropii klasycznej i kwantowej kiedy różnica się zaciera. Czynniki $k_j!$ uwzględniają nierozróżnialność cząstek w zbiorach k_j elementowych. Niezmiennosc przy permutacjach odpowiada niezmienniczości przestrzeni fazowej, co zapewnia nam twierdzenie Liouville'a.

$$S = -k_B \langle \ln \rho \rangle = -k_B \int d\Gamma \rho(\Gamma) \ln \rho(\Gamma)$$

5.1 Rozkłady/zespoły

Podstawowym zadaniem fizyki statystycznej jest konstrukcja rozkładu równowagowego ρ dla dynamiki niezależnej jawnie od czasu w ustalonej objętości i na tej podstawie związków podstawowych. Ponieważ ρ nie zmienia się w czasie, więc $\{\rho, H\} = 0$. Przyjmuje się zasadę maksymalnej entropii przy ustalonych warunkach, tj. wybieramy takie ρ , które daje największą entropię, uzyskując różną postać ρ . Można wtedy stosować metodę mnożników Lagrange'a.

Mikrokanoniczny

Zakładamy $H < U$ (ustalona energia U) bądź $H \in [U, U + \Delta U]$. Klasycznie można także wziąć $H = U$. Podobnie postępujemy z innymi wielkościami zachowanymi, zwykle ustalamy V, N . Przyjmując że entropia ma być maksymalna, otrzymuje się $\rho = \text{const}$ w dozwolonym obszarze (makrostanie). Dostajemy entropię w historycznej formule Boltzmanna $S = k_B \ln W$ gdzie W jest objętością (miarą) dostępnej przestrzeni fazowej (mikrostanów).

Rozkład mikrokanoniczny prosty w definicji, jest bardzo niewygodny w stosowaniu ze względu na sztuczne ostre warunki. Dlatego nadaje się tylko w przypadku prostych układów fizycznych.

Kanoniczny

Ustalamy $\langle H \rangle = U$ i np. N . Metoda mnożników Lagrange'a – $f(x_1, \dots, x_n)$ jest maksymalna przy ustalonym $g(x_1, \dots, x_n)$ jeśli

$$\partial f / \partial x_i = \lambda \partial g / \partial x_i$$

Dla S otrzymujemy (ustalone $\int d\Gamma \rho H$ oraz $\int d\Gamma \rho$)

$$-\ln \rho - 1 - \lambda = \beta H$$

a więc $\rho = Z^{-1} \exp(-\beta H)$, gdzie Z jest czynnikiem normalizacji czyli

$$Z = \int d\Gamma e^{-\beta H}$$

Pokażemy, że $\beta = 1/k_B T$ a $\ln Z = -\beta F$ dla energii swobodnej Helmholtza F . Mamy bowiem

$$S/k_B = \ln Z + \beta \langle H \rangle = \ln Z + \beta U$$

a także

$$U = \langle H \rangle = -\partial \ln Z / \partial \beta$$

A z drugiej strony

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial U} + \frac{\partial \beta}{\partial U} U + \beta = \beta$$

Istnienie pochodnej $\partial \beta / \partial U$ wynika z faktu że

$$\partial U / \partial \beta = -\partial^2 \ln Z / \partial \beta^2 = \langle (\delta H)^2 \rangle > 0$$

dla $\delta H = H - \langle H \rangle$.

Wielki kanoniczny

W zespole wielki kanonicznym liczba cząstek N może się zmieniać. Będziemy pisać $\rho_N(\Gamma_N)$ dla ustalonej liczby cząstek N , ale skracać do $\rho(\Gamma)$ kiedy jest to jednoznaczne. Teraz nie tylko całkujemy po przestrzeni fazowej dla każdego N , ale także sumujemy

$$\sum_{N=1}^{\infty} \int d\Gamma_N \equiv \oint d\Gamma$$

Ustalamy $\langle H \rangle = U$, $\langle N \rangle = \bar{N}$. Wtedy za pomocą 3 mnożników Lagrange'a dostajemy

$$-\ln \rho - 1 - \lambda = \beta H - \tilde{\mu} N$$

$\rho = \Xi^{-1} \exp(\tilde{\mu} N - \beta H)$ Podobnie jak w kanonicznym mamy

$$\Xi = \oint d\Gamma e^{\tilde{\mu} N - \beta H}$$

Pokażemy ponownie, że $\beta = 1/k_B T$ a $\ln \Xi = -\beta \Omega$ dla wielkiego potencjału termodynamicznego $\Omega = -pV$.

Mamy bowiem

$$S/k_B = \ln \Xi + \beta \langle H \rangle - \tilde{\mu} \langle N \rangle = \ln Z + \beta U - \tilde{\mu} \bar{N}$$

a także

$$U = \langle H \rangle = -\partial \ln \Xi / \partial \beta$$

$$\bar{N} = \langle N \rangle = \partial \ln \Xi / \partial \tilde{\mu}$$

A z drugiej strony

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial U} + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \tilde{\mu}} \frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial U} + \frac{\partial \beta}{\partial U} U - \frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial U} \bar{N} + \beta = \beta$$

Okazuje się także, że

$$-\frac{\mu}{k_B T} = \frac{\partial S}{\partial \bar{N}} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial \bar{N}} + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \tilde{\mu}} \frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial \bar{N}} + \frac{\partial \beta}{\partial \bar{N}} U - \frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial \bar{N}} \bar{N} - \tilde{\mu} = -\tilde{\mu}$$

czyli $\tilde{\mu} = \mu/k_B T$ gdzie μ jest potencjałem chemicznym. Istnienie pochodnych wynika dodatnio określonej macierzy pochodnych

$$\begin{pmatrix} \partial U / \partial \beta & -\partial U / \partial \tilde{\mu} \\ \partial \bar{N} / \partial \beta & \partial \bar{N} / \partial \tilde{\mu} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial^2 \ln \Xi / \partial \beta^2 & \partial^2 \ln \Xi / \partial \beta \partial \tilde{\mu} \\ \partial^2 \ln \Xi / \partial \beta \partial \tilde{\mu} & \partial^2 \ln \Xi / \partial \tilde{\mu}^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle (\delta H)^2 \rangle & -\langle \delta H \delta N \rangle \\ -\langle \delta N \delta H \rangle & \langle (\delta N)^2 \rangle \end{pmatrix}$$

Równoważność

Wszystkie rozkłady zasadniczo rozpatruje się w granicy termodynamicznej, tj. $V \rightarrow \infty$, ale przy ustalonych $\langle H \rangle / V$ oraz $\langle N \rangle / V$ i ogólnie $\langle X_i \rangle / V$, i wtedy dają te same wyniki. Wtedy też można utożsamić $\langle X \rangle$ i X . Trzeba jednak uważać jeśli jest nietypowa wielkość czuła na rozkład (np. całka objętościowa ze średniej iloczynu koncentracji), w spornych sytuacjach rozstrzyga rozkład wielki kanoniczny (najpoprawniejszy). Można od tej granicy odstąpić jeśli celowo rozpatrujemy mały układ, bądź fragment dużego, ale wymaga to dyskusji oddziaływania z otoczeniem, tym dokładniejszej im mniej kanoniczny rozkład bierzemy. Dla ciekawych więcej na ten temat <https://arxiv.org/abs/1403.6608>