F7070 — Statistická fyzika a termodynamika

2 – Důkaz mikrostavů

Zadání

Pro oba, tj. kanonický i grandkanonická ansámbl, dokažte že pro entropii platí:

$$S = -\sum_r P_r \ln P_r,$$

kde P_r je pravděpodobnost, že najdeme systém v mikrostavu $|r\rangle$.

Řešení

Kanonický ansámbl

Z rovnice (1) vyjádříme volnou energii F (2)

$$Z = \mathrm{e}^{-F/T} = \sum_r \mathrm{e}^{-E_r/T} \tag{1}$$

$$F = -T \ln\left(\sum_r \mathrm{e}^{-E_r/T}\right) = -T \ln Z \tag{2}$$

Pravděpodobnost stavu $|r\rangle$ je dána rovnici[1] (3)

$$P_r = C\mathrm{e}^{-E_r/T} \tag{3}$$

Nahradíme konstantu C konstantou $Z = \frac{1}{C} =$ konst.

$$P_r = \frac{\mathrm{e}^{-E_r/T}}{Z} \tag{4}$$

Vyjádříme-li z rovnice (4) člen E_r tak zjistíme, že

$$E_r = -T \ln\left(ZP_r\right) \tag{5}$$

Entropie S je definována

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

Podle (2) je $F = T \ln Z$, proto

$$S = \frac{\partial}{\partial T}\left(T \ln Z\right)$$

[1] přičemž konstantu C určíme z myšlenky, že

$$\sum_r P_r = 1,$$

tedy:

$$1 = \sum_r C\mathrm{e}^{-E_r/T}$$

Vyjádřením konstanty získáme:

$$C = \frac{1}{\sum_r \mathrm{e}^{-E_r/T}}$$

$$S = \ln Z + T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$$

$$\ln Z = \frac{\sum_i \mathrm{e}^{-E_i/T}}{Z}$$

následně Z vytkneme z derivace:

$$S = \ln Z + \frac{T}{Z} \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_r \mathrm{e}^{-E_r/T} \right)$$

$$S = \ln Z + \frac{T}{Z} \frac{\partial}{\partial T} \left(\mathrm{e}^{-E_0/T} + \mathrm{e}^{-E_1/T} + \mathrm{e}^{-E_2/T} + \dots \right)$$

Po derivací složek získáme:

$$S = \ln Z + \frac{T}{Z} \left(\frac{E_0}{T^2} \mathrm{e}^{-E_0/T} + \frac{E_1}{T^2} \mathrm{e}^{-E_1/T} + \frac{E_2}{T^2} \mathrm{e}^{-E_2/T} + \dots \right)$$

Po přepsání do sumačního vzorce:

$$S = \ln Z + \frac{T}{Z} \frac{1}{T^2} \sum_r E_r \mathrm{e}^{-E_r/T} \tag{6}$$

V rovnici (6) snadno najdeme výraz pro P_r z rovnice (4).

$$S = \ln Z + \frac{1}{T} \sum_r E_r P_r \tag{7}$$

V (7) dosadíme za výraz E_r z rovnice (5)

$$S = \ln Z + \frac{1}{T} \sum_r \left(-T \ln \left(Z P_r \right) \right) P_r$$

Vytkneme T a součin v argumentu logaritmu rozdělíme na součet logaritmů a roznásobíme s P_r za závorkou:

$$S = \ln Z + \frac{-T}{T} \sum_r P_r \ln Z + P_r \ln P_r \tag{8}$$

$$S = \ln Z - \sum_r P_r \ln Z - \sum_r P_r \ln P_r \tag{9}$$

Víme, že $\sum_r P_r = 1$, tedy prostřední člen v rovnici (9) bude

$$\sum_r P_r \ln Z = \ln Z \sum_r P_r = \ln Z \cdot 1 = \ln Z$$

čili z (9) bude (10)

$$S = \ln Z - \ln Z - \sum_r P_r \ln P_r \tag{10}$$

$$\boxed{S = -\sum_r P_r \ln P_r}$$

Grandkanonický ansámbl

Postup je de facto shodný s postupem pro kanonický ansámbl:
Vyjádříme si Landauův potenciál Ω:

$$\mathrm{e}^{-\Omega/T} = \sum_r \mathrm{e}^{-(E_r - \mu N_r)/T} \tag{11}$$

$$\Omega = -T \ln \sum_r \mathrm{e}^{-(E_r - \mu N_r)/T} = -T \ln Z \tag{12}$$

Pravděpodobnost stavu $|r\rangle$ je dána rovnicí[2] (13)

$$P_r = C\mathrm{e}^{-E_r/T} \tag{13}$$

Nahradíme C za $Z = \frac{1}{C} =$ konst.

$$P_r = \frac{\mathrm{e}^{-(E_r - \mu N_r)/T}}{Z} \tag{14}$$

Vyjádříme-li z rovnice (14) člen $(E_r - \mu N_r)$ tak zjistíme, že

$$E_r - \mu N_r = -T \ln (Z P_r) \tag{15}$$

Entropie S je definována

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}$$

Podle (12) je $\Omega = T \ln Z$, proto

$$S = \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z)$$

$$S = \ln Z + T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$$

$$\ln Z = \frac{\sum_i \mathrm{e}^{-(E_i - \mu N_i)/T}}{Z}$$

následně Z vytkneme z derivace:

$$S = \ln Z + \frac{T}{Z} \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_r \mathrm{e}^{-(E_r - \mu N_r)/T} \right)$$

$$S = \ln Z + \frac{T}{Z} \frac{\partial}{\partial T} \left(\mathrm{e}^{-(E_0 - \mu N_0)/T} + \mathrm{e}^{-(E_1 - \mu N_1)/T} + \mathrm{e}^{-(E_2 - \mu N_2)/T} + \dots \right)$$

Po derivací složek získáme:

$$S = \ln Z + \frac{T}{Z} \left(\frac{E_0 - \mu N_0}{T^2} \mathrm{e}^{-(E_0 - \mu N_0)/T} + \frac{E_1 - \mu N_1}{T^2} \mathrm{e}^{-(E_1 - \mu N_1)/T} + \frac{E_2 - \mu N_2}{T^2} \mathrm{e}^{-(E_2 - \mu N_2)/T} + \dots \right)$$

[2] přičemž normalizační konstantu C určíme z myšlenky, že

$$\sum_r P_r = 1,$$

tedy:

$$1 = \sum_r C\mathrm{e}^{-(E_r - \mu N_r)/T}$$

Vyjádřením konstanty získáme:

$$C = \frac{1}{\sum_r \mathrm{e}^{-(E_r - \mu N_r)/T}}$$

Po přepsání do sumačního vzorce:

$$S = \ln Z + \frac{T}{Z}\frac{1}{T^2}\sum_r \left(E_r - \mu N_r\right) \mathrm{e}^{-(E_r - \mu N_r)/T} \tag{16}$$

V rovnici (16) snadno najdeme výraz pro P_r z rovnice (14).

$$S = \ln Z + \frac{1}{T}\sum_r \left(E_r - \mu N_r\right) P_r \tag{17}$$

Z rovnice (15) víme, že $E_r - \mu N_r = -T \ln\left(Z P_r\right)$, proto rovnici (17) přepíšeme

$$S = \ln Z + \frac{1}{T}\sum_r \left[-T \ln\left(Z P_r\right)\right] P_r \tag{18}$$

a roznásobíme podobně jako v případě rovnice (8)

$$S = \ln Z + \frac{-T}{T}\sum_r \left(\ln Z + \ln P_r\right) P_r \tag{19}$$

$$S = \ln Z - \sum_r \left(P_r \ln Z\right) - \sum_r \left(P_r \ln P_r\right)$$

$$\ln Z \sum P_r = \ln Z$$

$$S = \ln Z - \ln Z - \sum_r P_r \ln P_r$$

$$\boxed{S = -\sum_r P_r \ln P_r}$$