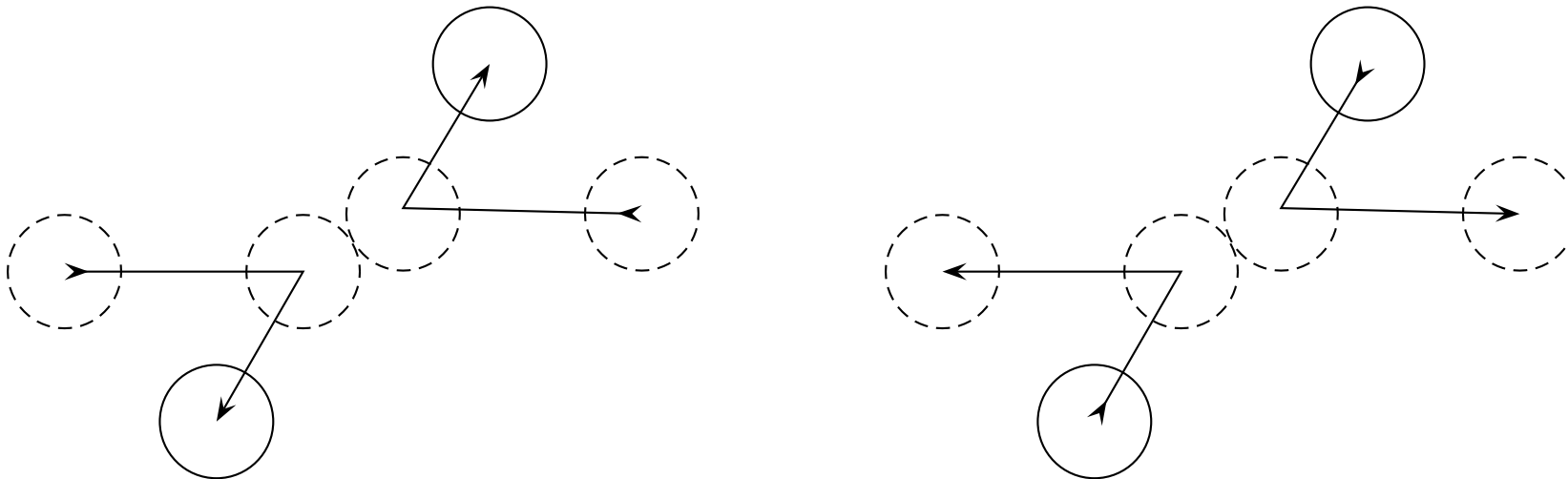
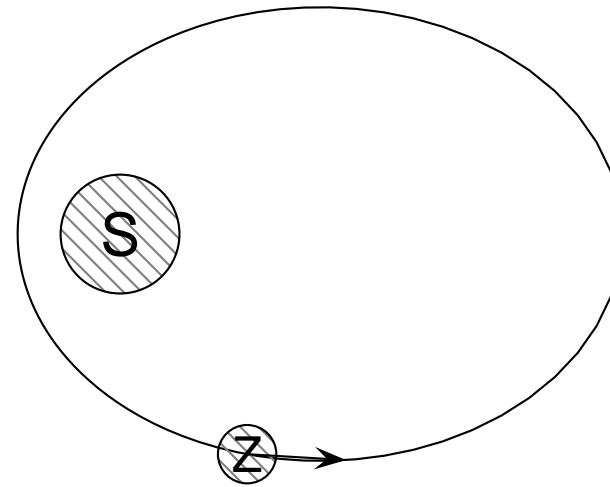
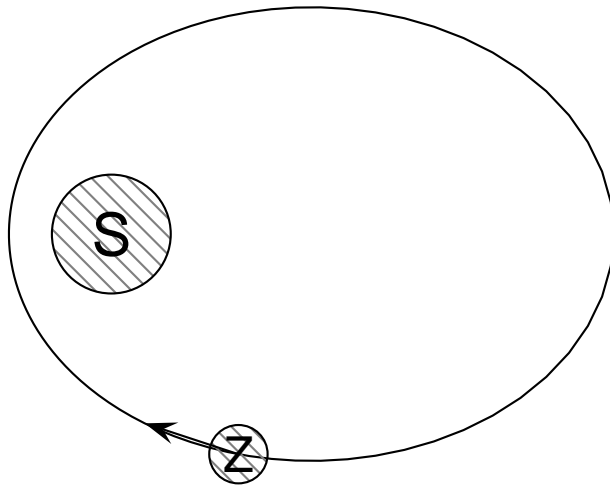


Objašnjenje 2. zakona termodinamike

Ireverzibilnost 2. zakona termodinamike nije u suglasnosti s reverzibilnošću u vremenu koja postoji u klasičnoj mehanici.

Za skupinu čestica koja se giba po klasičnim Newtonovim zakonima vrijedi da ako im svima u nekom (istom) vremenskom trenutku promijenimo predznake brzina, one će se početi vraćati u svoje početno stanje u kojem su bili prije. Taj *povratak u vremenu* nije ni po čemu poseban i predstavlja prirodno i uobičajeno gibanje čestica.





Inverzija vremena

$$t \longrightarrow -t$$

je ekvivalentna zamjeni:

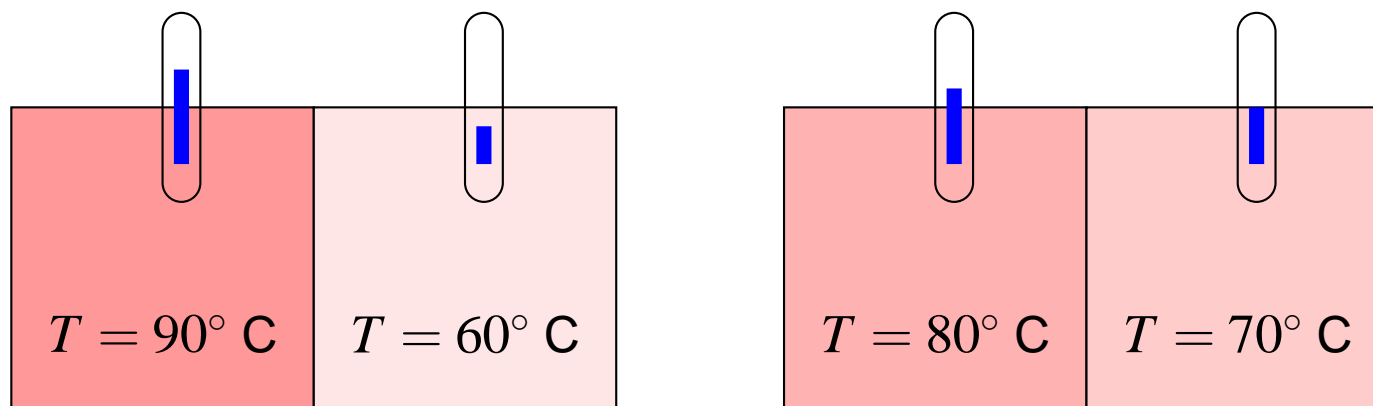
$$\vec{v} \longrightarrow -\vec{v}$$

Sustav tijela (čestica) nakon takve zamjene nastavlja se gibati po svim pravilima klasične mehanike kao da zamjene nije ni bilo.

Ovo svojstvo zove se

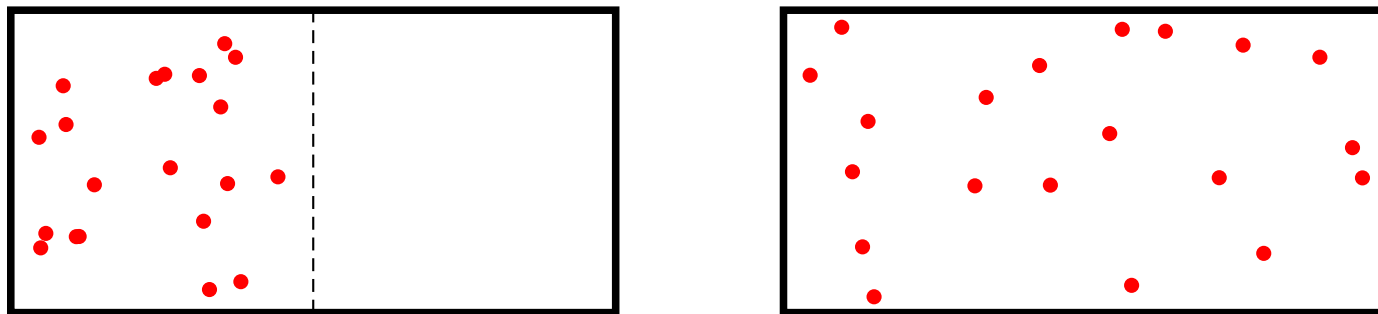
invarijantnost zakona klasične mehanike na inverziju vremena.

Zakoni termodinamike nisu invarijantni na inverziju vremena. Zamjena $t \rightarrow -t$, značila bi da toplina može prelaziti s hladnijeg tijela na toplije. A to se nikada ne događa.



Promatrajući ove dvije slike nije teško ustanoviti koja je prije a koja poslije u vremenu.

Zamislamo kutiju s pregradom koja razdvaja praznu polovicu (vakuum) od polovice napunjene česticama (plinom).



U jednom trenutku uklonimo prepreku i čestice će se raspodjeliti po cijeloj posudi, nakon čega se više neće vraćati nazad u prvu polovicu.

Zamislamo situaciju: u jednom trenutku sve čestice *zamrznemo*, promijenimo im smjerove brzina i pustimo ih da se nastave gibati.

Čestice će se početi vraćati u stanje u kojem su prije bili. U jednom trenutku će se sve naći u prvoj polovici posude. I ako ih u tom trenutku ne pregradimo one će se opet raširiti po cijeloj posudi.

Klasična fizika kaže da će se stvari dogoditi upravo na taj način - čestice će se vratiti u prvu polovicu posude, a termodinamika nas uči da je to ireverzibilni proces i da se plin sam po sebi nikada neće vratiti u prvotno stanje.

Dvije grane fizike nam govore suprotne stvari o istom sustavu!

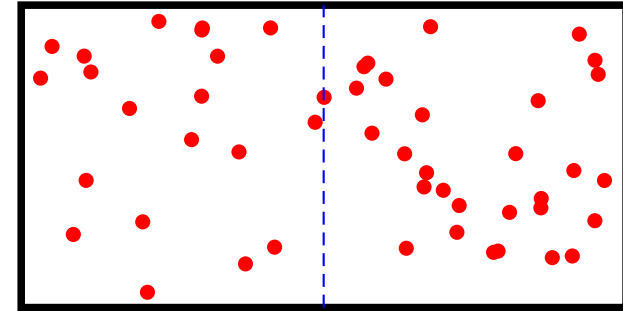
Može li statistička fizika pomiriti termodinamiku i klasičnu mehaniku ?

- ▷ Statistička fizika tvrdnje iz termodinamike zamjenjuje s vjerojatnostima pojedinih ishoda/događanja.
- ▷ Statistička fizika ne kaže da će se nešto dogoditi, ili da se nešto neće dogoditi.
- ▷ Statistička fizika govori o vjerojatnosti da će se nešto ili vjerojatnosti da se nešto neće dogoditi.

- ▷ U statističkoj fizici svi procesi dopušteni zakonima klasične mehanike su mogući.
- ▷ Neki procesi su vjerojatniji, neki drugi procesi su manje vjerojatni, a neki procesi imaju zanemarivo malu vjerojatnost.
- ▷ Proces u kojima spontano dolazi do smanjenja entropije su mogući, ali imaju vrlo malu vjerojatnost.
- ▷ Proces u kojem će temperatura preći s hladnijeg tijela na toplije je moguć ali je njegova vjerojatnost zanemarivo mala.
- ▷ Vjerojatnost ovisi o dimenziji sustava (broju čestica). U sustavima s malim brojem čestica, odstupanja od *najvjerojatnijeg* stanja (maksimalna entropija) su vjerojatnija nego u sustavima s velikim brojem čestica.

- ▷ Vremenskom evolucijom sustav prolazi kroz niz mikroskopskih stanja, i to se reflektira na malim vremenskim promjenama termodinamičkog (makroskopskog) stanja. Te promjene mogu biti i takve da se entropija privremeno (u nekom kratkom vremenskom trenutku) smanji. Ipak pretežni dio vremena sustav je u stanju maksimalne entropije.
- ▷ Ove male privremene vremenke promjene termodinamičkog stanja zovu se **fluktuacije**.
- ▷ Fluktuacije oko ravnotežnog stanja stalno postoje (stalno se događaju).
- ▷ Odstupanja od ravnotežnog stanja su obično mala, a veća odstupanja se rjeđe pojavljuju.

Primjer: Fluktuacije koncentracije (broja) čestica u posudi razdijeljenoj s imaginarnom pregradom na dvije jednake polovice.



- ▷ Čestice kako se gibaju, međusobobno sudaraju ili sudaraju s stjenkama posude svaki čas prelaze iz jedne strane na drugu stranu posude.
- ▷ U prosjeku (najveći broj puta) na svakoj strani se nalazi isti broj čestica.
- ▷ Često se događa da jedna polovica ima dvije ili četiri čestice viška.
- ▷ Vrlo rijetko se događa da jedna od polovica ima nešto veći broj čestica od one druge.

Primjer: Neka u posudi ima 10 čestica.

▷ Vjerojatnost da dvije polovice imaju po 5 čestica.

$$P(5,5) = \frac{10!}{5!5!} \left(\frac{1}{2}\right)^5 \left(\frac{1}{2}\right)^5 = 0.246094$$

▷ Vjerojatnost za raspodjelu 6+4 ili 4+6:

$$P(6,4) + P(4,6) = 2 \frac{10!}{6!4!} \left(\frac{1}{2}\right)^6 \left(\frac{1}{2}\right)^4 = 0.410156$$

▷ Na isti način nalazimo

$$2 P(7,3) = 0.2343750$$

$$2 P(8,2) = 0.0878906$$

$$2 P(9,1) = 0.0195313$$

$$2 P(10,0) = 0.0019531$$

- ▷ Najveća je vjerojatnost da jedna stana ima dvije čestice više od one druge strane.
- ▷ Za veća odstupanja vjerojatnost brzo pada.
- ▷ Najmanja je vjerojatnost da se sve čestice nađu u istoj polovici posude.

	$P(10, 10) = 0.176197$
	$2 P(11, 9) = 0.320358$
	$2 P(12, 8) = 0.240269$
	$2 P(13, 7) = 0.147858$
	...
	$2 P(19, 1) = 0.000038$
	$2 P(20, 0) = 1.90735 \cdot 10^{-6}$

- ▷ U sustavu od 100 čestica, vjerojatnost da se sve čestice nađu na jednoj strani posude je: $2 P(100, 0) = 1.57772 \cdot 10^{-30}$.

- ▷ Mi u stvari ne znamo u kojem se mikroskopskom stanju nalazi neki plin čestica. Najbolje što možemo je pretpostaviti da je to jedno od najvjerojatnijih stanja.
- ▷ Čestice gibajući se prelaze iz jednog stanja u drugo, i pri tome, najbolje što se može pretpostaviti da će to opet biti neko stanje najveće vjerojatnosti.
- ▷ Ipak, ponekad to neće biti najvjerojatnije stanje, nego stanje manje vjerojatnosti (fluktuacija), iz kojeg će se sustav najvjerojatnije vratiti u stanje najveće vjerojatnosti, ali ponekad, vrlo rijetko, u neko stanje još manje vjerojatnosti (veća fluktuacija).

Promatrajmo dva izolirana sustava kao jedan veliki *nadsustav*.

- ▷ Naka su B_1 i B_2 termodinamičke vjerojatnosti ravnotežnih stanja svakog sustava.
- ▷ Termodinamička vjerojatnost *nadsustava* je produkt termodinamičkih vjerojatnosti:

$$B_{1+2} = B_1 \cdot B_2$$

jer se svako mikroskopsko stanje jednog sustava može kombinirati sa svakim mikroskopskim stanje drugog sustava. Broj tih kombinacija (svako sa svakim) jednak je produktu.

- ▷ Znamo da je entropija *nadsustava* jednaka zbroju entropija komponenti:

$$S(B_{1+2}) = S(B_1 \cdot B_2) = S(B_1) + S(B_2).$$

Jedino logaritamska funkcija zadovoljava ovo svojstvo.

Do na konstantu, entropija je dana logaritmom termodinamičke vjerojatnosti:

$$S = k_B \ln B \quad (\text{Boltzmann 1866}).$$

pri čemu je:

$$k_B = 1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

tz. Boltzmannova konstanta.

Boltzmannovu konstantu odredio je Max Planck.

Vjerojatnost neke fluktuacije dana je odnosom njene termodinamičke vjerojatnosti naspram termodinamičke vjerojatnosti najvjerojatnijeg (ravnotežnog) stanja:

$$p(\text{fluktuacije}) \sim \frac{B}{B_m} = e^{(S-S_m)/k_B}$$

Prosječne vrijednosti fizikalnih veličina

- ▷ Boltzmannova raspodjela

$$N_i \sim g_i e^{-\beta E_i}, \quad \text{gdje je } \beta = \frac{1}{k_B T}.$$

- ▷ Ako raspodjelu normiramo na jedinicu dobiva se vjerojatnost zapsjednuća nekog stanja:

$$w_i = \underbrace{C}_{\text{konstanta normalizacije}} \cdot g_i e^{-\beta E_i}$$

- ▷ Konstanta normalizacije koja se treba odrediti tako da je

$$\sum_i w_i = 1 \quad \Rightarrow \quad C = \frac{1}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}}$$

▷ Dakle, vjerojatnost je

$$w_i = \frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}}$$

▷ Srednje vrijednosti fizikalnih veličina računamo:

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \sum_i E_i \cdot N_i = \sum_i w_i \cdot E_i$$

$$\bar{\vec{P}} = \frac{1}{N} \sum_i \vec{P}_i \cdot N_i = \sum_i w_i \cdot \vec{P}_i$$

▷ To vrijedi za sve fizikalne veličine, pa se može napisati:

$$\bar{A} = \sum_i w_i \cdot A_i$$

gdje A označava neku fizikalnu veličinu koja kada se sustav nalazi u nekom i -tom energijskom stanju ima vrijednost A_i .

- ▷ Sumacija koja se pojavljuje u izrazu za srednju vrijednost je po različitim energijskim stanjima:

$$\bar{A} = \frac{1}{N} \sum_i A_i \cdot g_i e^{-\beta E_i}$$

sumacija po različitim energijama

- ▷ Srednja vrijednost može se računati i preko sumacije po različitim mikroskopskim stanjima:

$$\bar{A} = \frac{1}{N} \sum_j A_j \cdot e^{-\beta E_j}$$

sumacija po različitim mikroskopskim stanjima

U sumaciji po j pojavljuje se g_i puta mikroskopsko stanje energije E_i .

- ▷ U slučaju kada se energije kontinuirano mijenjaju (kontinuirani spektar) zbrajanje po stanjima treba zamijeniti s integralom po faznom prostoru:

$$\sum_i g_i e^{-\beta E_i} \longrightarrow \frac{1}{h^f} \int d\Phi e^{-\beta E}$$

gdje je:

$$d\Phi = dr_1 dr_2 \dots dr_f dp_1 dp_2 \dots dp_f, \quad f \text{ je broj stupnjeva slobode}$$

- ▷ Srednja vrijednost:

$$\bar{A} = \frac{\int d\Phi e^{-\beta E} \cdot A(r_1, r_2 \dots r_f, p_1, p_2 \dots p_f)}{\int d\Phi e^{-\beta E}}$$

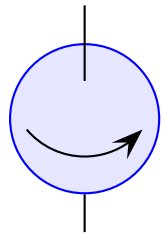
- ▷ Izraz za srednju vrijednost treba još poopćiti tako da se uzmu u obzir interni stupnjevi slobode (spin čestice) koji se pojavljuju samo u kvantnoj fizici.
- ▷ Svaka čestica koja ima spin s ima $2s + 1$ spinska stanja. Svako spinsko stanje može imati različitu energiju, te je to potrebno uzeti u obzir kod izračuna srednje vrijednosti.
- ▷ Opći izraz:

$$\bar{A} = \frac{\sum_{s_i} \int d\Phi e^{-\beta E_{s_i}} \cdot A(r_1, r_2 \dots r_f, p_1, p_2 \dots p_f, s_i)}{\sum_{s_i} \int d\Phi e^{-\beta E_{s_i}}}$$

S crvenom smo bojom naglasili spinske stupnjeve slobode.

Spinski stupnjevi slobode

- ▷ U klasičnoj fizici ako imamo česticu konačnih dimezija, naprimjer kuglicu, ona može rotirati oko neke osi:



$$\left. \begin{array}{l} \omega = \text{kutna brzina} \\ I = \text{moment inercije} \end{array} \right\} L = I \cdot \omega = \text{zakretni moment}$$

- ▷ U klasičnoj fizici svaka komponenta zakretnog momenta (L je vektor) može imati bilo koji iznos.
- ▷ U kvantnoj fizici rotacija čestica oko neke osi je kvantizirana. Između vektorskih komponenti zakretnog momenta postoje **relacije neodređenosti** slične onima koje postoje između položaja i impulsa. U istim mah, moguće je točno znati **samo jednu komponentu** zakretnog momenta i njegov iznos (dužinu).

- ▷ Iznos zakretnog momenta (spin) mjeri se u jedinicama Planckove konstante:

$$|\vec{L}| = s \hbar \quad \left(\hbar = \frac{h}{2\pi} \right)$$

Iznos s je kvantiziran i može biti:

$$s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, 3, \dots$$

- ▷ Iznos spina s uvijek je isti za istu vrstu čestica. Npr. elektron ima spin $1/2$ i on je uvijek jednak $1/2$, tj. ne može se mijenati.
- ▷ Čestice koje imaju polovični spin zovemo **fermionima** (po Enrico Fermiju).
- ▷ Čestice koje imaju cjelobrojni spin zovemo **bozonima** (Satyendra Nath Bose).

- ▷ Između triju komponenti spina biramo jednu čiji iznos želimo točno znati. Obično onu o kojoj ovisi energija (ako ovisi) i označavamo je s indeksom s_z . Jer koordinatni sustav izaberemo (orjentiramo) upravo tako da to bude z -komponenta.
- ▷ Iznos komponente spina je kvantiziran, te s on mijenja:

$$s_z = \underbrace{-s, -s + 1, -s + 2, \dots, s - 1, s}_{\text{ukupno } 2s + 1 \text{ mogućnost}}$$

- ▷ Primjeri:

$$s = \frac{1}{2} \Rightarrow \begin{cases} s_z = -\frac{1}{2} \\ s_z = +\frac{1}{2} \end{cases} \quad s = 1 \Rightarrow \begin{cases} s_z = -1 \\ s_z = 0 \\ s_z = +1 \end{cases} \quad \text{itd.}$$

Za razliku od klasične fizike gdje zakretni moment tijela (čestice) može biti bilo što, u kvantnoj fizici:

- ▷ Zakretni moment (spin) je kvantiziran i karakteristika je vrste čestice. (Ne postoji elektron čiji spin nije jednak $1/2$!)
- ▷ Čestice za koje niti ne znamo kolika im je dimenzija (kuglice ili materijalne točke) imaju spin.
- ▷ Spin utječe na fizikalna svojstva čestica, a posebno to da li se radi o bozonu ili fermionu.

Stoga analogiji između zakretnog momenta u klasičnoj fizici i spina u kvantnoj fizici ne treba davati veliku važnost.

Čestice sa spinom ponašaju se kao mali magneti!

Particijska funkcija

- ▷ Srednja energija

$$\bar{E} = \frac{\int d\Phi e^{-\beta E} \cdot E}{\int d\Phi e^{-\beta E}} = \frac{\int d\Phi \left(-\frac{d}{d\beta} e^{-\beta E} \right)}{\int d\Phi e^{-\beta E}}$$

- ▷ Derivacija po β može se izvesti ispred integrala:

$$\bar{E} = -\frac{\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \int d\Phi e^{-\beta E} \right)}{\int d\Phi e^{-\beta E}}$$

- ▷ Ukupna energija

$$U = N\bar{E} = -N \frac{\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \int d\Phi e^{-\beta E} \right)}{\int d\Phi e^{-\beta E}}$$

▷ Uvodimo **particijsku funkciju** čestice:

$$z = \frac{1}{h^f} \sum_{s_i} \int d\Phi e^{-\beta E_{s_i}} = \left[\begin{array}{l} \text{ako energija} \\ \text{ne ovisi o spinu} \end{array} \right] = \frac{2s+1}{h^f} \int d\Phi e^{-\beta E}$$

▷ Particijska funkcija za sustav od N čestica:

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} z^N$$

(faktor $N!$ je stavljen da bi imali aditivnost entropije: $S_{1+2} = S_1 + S_2$.)

▷ Tada je

$$N \frac{\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \int d\Phi e^{-\beta E} \right)_V}{\int d\Phi e^{-\beta E}} = N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{z^N}{N!} \right)$$

▷ Unutrašnja energija:

$$U = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} \right)_V$$

▷ kako vrijedi:

$$\beta \frac{\partial}{\partial \beta} = -T \frac{\partial}{\partial T} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial \beta} = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

▷ Slijedi:

$$\begin{aligned} U &= k_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \mathcal{Z} \right)_V \\ &= T \left[\left(\frac{\partial}{\partial T} (k_B T \ln \mathcal{Z}) \right)_V - k_B \ln \mathcal{Z} \right] \\ &= \underbrace{-k_B T \ln \mathcal{Z}}_{= F} + T \underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial T} (k_B T \ln \mathcal{Z}) \right)_V}_{= -S} \end{aligned}$$

▷ U termodinamici:

$$F = U - T S \quad \text{pri čemu je} \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

▷ Sada nalazimo da je:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

▷ te da je slobodna energija:

$$F = -k_B T \ln \mathcal{Z}$$

gdje je particijska funkcija:

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} z^N \quad z = \frac{2s+1}{h^f} \int d\Phi e^{-\beta E}$$

- ▷ Iz particijske funkcije se može izračunati entropija:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = + \left(\frac{\partial}{\partial T} (k_B T \ln Z) \right)_V$$

- ▷ Tlak (jednadžba stanja):

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = + k_B T \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Z \right)_T$$

- ▷ Dovoljno je izračunati particijsku funkciju i iz nje je moguće izračunati sve ostale termodinamičke veličine i potencijale.