STATISZTIKUS FIZIKA ÉS TERMODINAMIKA

SAILER KORNÉL

KOSSUTH LAJOS TUDOMÁNYEGYETEM

Elméleti Fizikai Tanszék

DEBRECEN

1998.

Contents

1 ELŐSZÓ

A statisztikus fizika érvényességi köre rendkívül széles, valamennyi olyan fizikai jelenségre kiterjed, amelyben makroszkopikus testek játszanak szerepet. A statisztikus fizika egységes módszert ad arra, hogy hogyan lehet a makroszkopikus fizikai rendszerek viselkedését, legyen az egyensúlyi vagy nem egyensúlyi, mikroszkopikus modellek alapján tárgyalni, megérteni. A statisztikus fizika tehát hidat ver a mikrovilág és a makrovilág törvényei között.

A tananyag első részében megismerkedünk a statisztikus fizika alapelveivel, a statisztikus becslés, a statisztikus sokaságok módszerével. Ezután az egyensúlyi sokaságokkal, majd pedig a kvázisztatikus folyamatokkal foglalkozunk. Statisztikus fizikai alapokról elindulva eljutunk a makroszkopikus testek termodinamikai leírásához és a termodinamika főtételeihez. A statisztikus fizika határesete a termodinamika, ami nem más mint a statisztikus fizika alkalmazása a makroszkopikus testek egyensúlyi állapotaira és kvázisztatikus folyamataira.

Tárgyalásmódunk révén szakítani kívánunk azzal a szemlélettel, amely a termodinamikát valóságos összefüggéseiből kiragadva, axiomatikusan felépített diszciplinaként kezeli. A statisztikus fizika általános elméleti kerete az, amely képes megmutatni a termodinamika alkalmazhatóságának határait és egyúttal természetes magyarázatát is szolgáltatja a termodinamika törvényeinek.

Didaktikai okokból a tananyag első részében klasszikus mechanikai mikroszkopikus modellből indulunk ki. A tananyag második részében az általánosabb, kvantummechanikai mikroszkopikus leírást vesszük alapul, és átismételjük a statisztikus fizikai becslésről már tanultakat. Végül a statisztikus fizika módszerét alkalmazzuk egyensúlyi állapotban levő ideális gázok tárgyalására. Megvizsgáljuk, hogy milyen körülmények között van a részecskék kvantumos természete hatással az állapotegyenletre.

Végezetül, a tananyag harmadik részében a reális gázok állapotegyenletével foglalkozunk és – tekintettel a fizikában játszott rendkívüli fontosságukra – a fázisátalakulások legfontosabb ismérveit is megtanuljuk.

A statisztikus fizikát információelméleti megközelítésben tárgyaljuk, ami különösen egyszerűvé teszi az entrópia fogalmának bevezetését és kézenfekvővé teszi az entrópianövekedés tételét. Tárgyalásunk e tekintetben *A. Katz* [1] munkáját követi, mely a *Neumann János* [2] és *Rényi Alfréd* [3] által mutatott úton jár. Különösen hasznos ezen szemlélet megértésében a [4] munka tanulmányozása.

I. A STATISZTIKUS FIZIKA ÉS A MIKROVILÁG KLASSZIKUS MECHANIKAI MODELLJE

1 A STATISZTIKUS FIZIKA ALAPELVEI

1.1 A statisztikus fizika célja

A statisztikus fizika arra vállalkozik, hogy megmutassa a makroszkopikus testek viselkedése és az annak hátterében rejlő mikroszkopikus dinamika közötti kapcsolatot. A statisztikus fizika módszere a **becslés**: a dinamikai rendszerek makroszkopikus jellemzőinek változását becsüli a rendszerre vonatkozóan rendelkezésre álló, a mikroszkopikus jellemzés szempontjából hiányos adatok (információ) alapján. Ez a becslési módszer lehetővé teszi, hogy feltárjuk a makroszkopikus testek viselkedése és az annak hátterében rejlő mikroszkopikus dinamika közötti kapcsolatot. Megjegyzendő még, hogy a statisztikus fizika módszere egyetlen részecskére is alkalmazható, ha az olyan körülmények között mozog, amikor a mozgását befolyásoló környezetre vonatkozó adataink hiányosak (pl. a Brown-mozgás).

A közvetlen út a mikrovilág és a makrovilág törvényei közötti kapcsolat tisztázására az lenne, hogy megoldanánk a mikroszkopikus dinamika mozgásegyenleteit. Ez az út azonban **nem járható.**

A vizsgált dinamikai rendszert alkotó részecskék általában a kvantummechanika törvényei szerint mozognak. Ha kimerítően ismernénk a fizikai rendszer kezdőállapotát és a rendszer zárt lenne, vagyis nem hatna kölcsön a környezetével, akkor a rendszer mozgásegyenlete, a Schrödinger-egyenlet megoldása révén egyértelműen nyomon követhetnénk a rendszer időbeli fejlődését. Megmondhatnánk, hogy valamennyi idő elteltével a rendszer milyen végállapotba jut.

Könnyen beláthatjuk, hogy ez mégsem járható út a rendszer makroszkopikus viselkedésének megértéséhez.

1. A rendszerre vonatkozó minden ismeretünk makroszkopikus méréseken alapul. Ezek segítségével azonban nem deríthető fel pontosan a rendszer mikroállapota. A kvantummechanika értelmében **a fizikai rendszerek mikroállapota** elvileg kimerítően jellemezhető. Az összes, egyidejűleg mérhető mennyiség értékét kell megadni. Ez azonban csak elvi lehetőség, mert ez annyi adatot jelent, mint amennyi a rendszer szabadsági fokainak a száma. A makroszkopikus mérésekben azonban a mikroállapotot megadó fizikai mennyiségek közül általában csak néhányat határozunk meg. Mérésükkel csak annyit lehet elérni, hogy a rendszer mikroállapotainak Hilbert-terét sikerül minimális dimenziójú

alterekre bontani, amelyek mind különböző makroállapothoz tartoznak. Egy-egy ilyen altéren belül azonban a makroszkopikus mérés nem tesz különbséget. Ez azt jelenti, hogy **a rendszer azonos makroszkopikus jellemzők esetén még nagyon sokféle mikroállapotban lehet.** Hogy melyikben, arra nézve a makroszkopikus mérések eredményei nem tartalmaznak elegendő információt. A makroszkopikus jellemzők csak azt szabják meg, hogy melyek azok a mikroállapotok, amelyek valamelyikében található a rendszer. Ilyen lehetséges mikroállapot azonban általában adott makroszkopikus jellemzők esetén még nagyon sok van. **Az a mikroállapotra vonatkozó információ, ami benne rejlik a makroszkopikus jellemzőkben, hiányos.**

2. A fentieket úgy is átfogalmazhatjuk, hogy a makroszkopikus környezet, amelyben a rendszer megvalósul, nem határozza meg egyértelműen a rendszer mikroállapotát. Ha például nagyon sok független kísérletben mindig azonos makroszkopikus jellemzőkkel hozzuk létre a vizsgált rendszert, akkor a rendszer mikroállapota még nagyon sokféle lehet.

A rendszer makroszkopikus jellemzéséhez tehát nincs is szükség a mikroállapot pontos ismeretére, hiszen sem a makroszkopikus környezet nem határozza azt meg egyértelműen, sem pedig a rendszerre vonatkozó makroszkopikus mérések nem hordoznak arra vonatkozóan kimerítő információt.

A mikroállapotra vonatkozó információ hiányosságának fontos következményei vannak:

1. Tegyük fel, hogy adott kezdőfeltételek mellett meg tudnánk oldani a rendszer mozgásegyenleteit, ami elvileg egyértelműen lehetséges, gyakorlatban azonban nem, mert nagyon nagy a szabadsági fokok száma. A kezdőfeltételek statisztikus ismeretében rejlő pontatlanság ekkor is pontatlanná tenné a rendszer dinamikai fejlődése során előálló végállapotra vonatkozó jóslatunkat. Alapvetően kétféle rendszer (viselkedés) lehetséges:

   (a) A rendszer kezdeti mikroállapotának pontatlan ismerete a végállapotban azonos nagyságrendű pontatlanságot eredményez. Mi csak olyan rendszerekkel fogunk foglalkozni, amelyek ilyen tulajdonságúak.

   (b) A rendszer kezdeti mikroállapotának pontatlan ismerete az idő múlásával exponenciálisan növekvő bizonytalanságot eredményez a végállapotnak a mozgásegyenletek alapján történő előrejelzésében. (Ilyen esettel állunk pl. szemben, ha a földi légkör mozgásegyenleteit oldjuk meg időjárásjelentés készítése céljából.) Az ilyen, kaotikus viselkedést mutató rendszerekkel nem foglalkozunk.

2. Ha a rendszer makroszkopikus környezettel hat kölcsön, akkor az az időfejlődés során erősen véletlenszerűnek tekinthető módon befolyásolja a rendszer mikroállapotát. Ezért még akkor sem tudnánk a rendszer végállapotát egyértelműen megadni, ha a kezdeti mikroállapotot egyértelműen ismernénk.

1.2 Mikroszkopikus dinamika

1.2.1 A klasszikus mechanikai modell jogosultsága

A makroszkopikus rendszereket alkotó mikrorészecskék a kvantummechanika törvényei szerint mozognak. A statisztikus sokaságok módszerének kvantummechanikai alapokon történő tárgyalását mégis későbbre halasztjuk, amikor már némi alapismerettel fogunk rendelkezni kvantummechanikából. Sok esetben azonban mellőzhető az egzakt kvantummechanikai leírás. Helyette a vizsgált fizikai rendszer klasszikus mechanikai modelljéből indulhatunk ki. Ez akkor lehetséges, ha a rendszerben egy részecske átlagos kinetikus energiája lényegesen nagyobb, mint a részecske alapállapoti kvantumfluktuációinak energiája.

1.2.2 Klasszikus mechanika

1. **Mikroállapot**

   Ismételjük át először azt, amit a klasszikus mechanikában a Hamilton-i rendszerek mozgásáról tanultunk. A rendszer minden pillanatban $2s$ független változóval, a $(q_1, q_2, \ldots, q_s)$ általános koordinátákkal és a hozzájuk kanonikusan konjugált $(p_1, p_2, \ldots, p_s)$ impulzusokkal jellemezhető. A (q_a, p_a) párok azon s számát, amely szükséges és elegendő a rendszer mikroállapotának megadásához, a rendszer szabadsági fokai számának nevezzük. N pontszerű, belső szabadsági fokokkal (spin, izospin, stb.) nem rendelkező részecskét tartalmazó rendszerben $s = 3N$. Azt a $2s$-dimenziós Descartes-koordinátarendszert, amelynek tengelyeire a $(q_1, q_2, \ldots, q_s,\ p_1, p_2, \ldots, p_s)$ változók értékeit mérjük fel, **fázistér**nek nevezzük. A rendszer mikroállapotát a

$$(q,p) \equiv (q_1, q_2, \ldots, q_s, p_1, p_2, \ldots, p_s) \tag{1.1}$$

pont, a **fázispont** ábrázolja a fázistérben.

Dinamikai mennyiségeknek azokat a $b(q,p)$ mennyiségeket nevezzük, amelyeknek minden (q,p) mikroállapotban jól meghatározott értéke van. A dinamikai mennyiségeket megadó $b(q,p)$ függvényeket analitikus függvényeknek tekintjük.

2. **Dinamika**

Tegyük fel, hogy ismerjük a rendszer mikroállapotát a kezdeti $t = 0$ időpillanatban. A rendszer időfejlődését a $H(q,p)$ **Hamilton-függvény** vezérli a

$$\dot{q}_a = \frac{\partial H}{\partial p_a}, \quad \dot{p}_a = -\frac{\partial H}{\partial q_a} \qquad (a = 1, 2, \ldots, s) \tag{1.2}$$

mozgásegyenleteknek, a **Hamilton-egyenletek**nek megfelelően. A Hamilton-egyenletek $2s$ darab közönséges elsőrendű csatolt differenciálegyenletből álló rendszert alkotnak. Ezek az egyenletek általában nem lineárisak.

A Hamilton-egyenletek egyértelműen meghatározzák a rendszer adott

$$(q(0), p(0)) = (q^{(0)}, p^{(0)})$$

kezdőállapothoz tartozó

$$(q(q^{(0)}, p^{(0)}; t),\, p(q^{(0)}, p^{(0)}; t))$$

végállapotát tetszőleges t időpillanatban. A rendszer mozgását a $(q^{(0)}, p^{(0)})$ ponton áthaladó görbe, az ún. **fázistrajektória** ábrázolja a fázistérben.

3. **A fizikai mennyiségek változása**

Tetszőleges dinamikai mennyiség időfüggését kétféleképpen is le lehet írni:

(a) **Aktív szemlélet:** A fizikai mennyiség változását az ezen mennyiséget megadó függvény értékének változásával írjuk le. A függvény értéke azért változik, mert a függvény változóinak, az általános koordinátáknak és a hozzájuk kanonikusan konjugált impulzusoknak az értéke változik az idő függvényében.

Legyen a kérdéses mennyiség a kezdeti állapotban a $b^{(0)}(q^{(0)}, p^{(0)})$ függvény által adott. Ha a fizikai mennyiség időfüggését ún. aktív szemlélet alapján írjuk le, akkor erre olyan $b^{(t)}(q,p)$ függvényt használunk, amely megegyezik az eredeti $b^{(0)}(q,p)$ függvénnyel. Ekkor a fizikai mennyiség időfüggését a

$$b^{(t)}(q,p) \;=\; b^{(0)}(q(q^{(0)}, p^{(0)}; t), p(q^{(0)}, p^{(0)}; t)) \qquad (1.3)$$

függvény írja le. Idő szerint deriváljuk az azonosság mindkét oldalát:

$$\begin{aligned}
&\frac{db^{(0)}(q(q^{(0)}, p^{(0)}; t), p(q^{(0)}, p^{(0)}; t))}{dt} \\
&= \sum_{a=1}^{s} \left(\frac{\partial b^{(0)}}{\partial q_a} \dot{q}_a + \frac{\partial b^{(0)}}{\partial p_a} \dot{p}_a \right) \\
&= \sum_{a=1}^{s} \left(\frac{\partial b^{(0)}}{\partial q_a} \frac{\partial H}{\partial p_a} - \frac{\partial b^{(0)}}{\partial p_a} \frac{\partial H}{\partial q_a} \right) |_{q(q^{(0)} p^{(0)}; t), p(q^{(0)} p^{(0)}; t)} \\
&= \{b^{(0)}, H\}_P \, |_{q(q^{(0)} p^{(0)}; t), p(q^{(0)} p^{(0)}; t)} \qquad (1.4)
\end{aligned}$$

Vezessük be formálisan a $[H]$ Hamilton-operátort a

$$[H] = -i \sum_{a=1}^{s} \left(\frac{\partial H}{\partial p_a} \frac{\partial}{\partial q_a} - \frac{\partial H}{\partial q_a} \frac{\partial}{\partial p_a} \right) \qquad (1.5)$$

definícióval. Ekkor a

$$\begin{aligned}
&\frac{d}{dt} b^{(0)}(q(q^{(0)}, p^{(0)}; t), p(q^{(0)}, p^{(0)}; t)) \\
&\quad = i[H] b^{(0)}(q,p) \, |_{q=q(q^{(0)}, p^{(0)}; t), p=p(q^{(0)}, p^{(0)}; t)} \qquad (1.6)
\end{aligned}$$

differenciálegyenlet írja le az időfejlődést, amelynek formális megoldása

$$b^{(0)}(q(q^{(0)}, p^{(0)}; t), p(q^{(0)}, p^{(0)}; t)) = e^{i[H]t} b^{(0)}(q^{(0)}, p^{(0)}). \qquad (1.7)$$

(b) **Passzív szemlélet:** A fizikai mennyiség változását az ezen mennyiséget megadó függvénykapcsolat változásával írjuk le. Ilyenkor az időfejlődés leírására olyan $b^{(t)}(q,p) = b(q,p;t)$ függvényt használunk, amelynek értéke a fázistrajektóriák mentén állandó:

$$b(q(q^{(0)}, p^{(0)}; t), p(q^{(0)}, p^{(0)}, t); t)) = b^{(0)}(q^{(0)}, p^{(0)}). \qquad (1.8)$$

A koordináták és impulzusok és a dinamikai mennyiség közötti kapcsolat úgy változik időben, hogy maga a függvényérték állandó marad. Képezzük az utóbbi esetre vonatkozó (1.8) egyenlet mindkét oldalának időderiváltját:

$$0 = \frac{\partial b}{\partial t} + \sum_{a=1}^{s} \left(\frac{\partial b}{\partial q_a}\dot{q}_a + \frac{\partial b}{\partial p_a}\dot{p}_a \right), \tag{1.9}$$

ahonnan

$$\begin{aligned} \frac{\partial b(q,p;t)}{\partial t} &= -\sum_{a=1}^{s} \left(\frac{\partial b}{\partial q_a}\frac{\partial H}{\partial p_a} - \frac{\partial b}{\partial p_a}\frac{\partial H}{\partial q_a} \right) \\ &= -\{b, H\}_P. \end{aligned} \tag{1.10}$$

A $[H]$ Hamilton-operátor segítségével az időfejlődést leíró egyenlet

$$\frac{\partial b(q,p;t)}{\partial t} = -i[H]b(q,p;t) \tag{1.11}$$

alakot ölt, és ennek megoldása

$$b(q,p;t) = e^{-i[H]t}b(q,p;t=0) = e^{-i[H]t}b^{(0)}(q,p). \tag{1.12}$$

4. **Kanonikus transzformációk**

Az időfejlődést leíró egyenletek az ún. **kanonikus transzformációk** speciális esetét jelentik. A kanonikus transzformációk a fázistérnek önmagára történő olyan $q_a^{(0)}, p_a^{(0)} \rightarrow q_a(q_a^{(0)}, p_a^{(0)};\tau), p_a(q_a^{(0)}, p_a^{(0)};\tau)$ leképezései, amelyek során a Hamilton-egyenletek alakja változatlan marad.

A kanonikus transzformációkat egyetlen folytonos τ paraméter jellemzi és egy tetszőleges $W(q,p)$ generáló függvény adja meg a

$$\frac{dq_a}{d\tau} = \frac{\partial W}{\partial p_a}, \quad \frac{dp_a}{d\tau} = -\frac{\partial W}{\partial q_a} \tag{1.13}$$

összefüggésekkel. Nyilvánvaló, hogy az általános koordináták és impulzusok időbeli változását az a kanonikus transzformáció adja meg, amelynek generáló függvénye a Hamilton-függvény.

Tetszőleges mikroszkopikus fizikai mennyiség mozgásegyenlete az aktív szemlélet szerint

$$\frac{db(q(q^{(0)},p^{(0)};\tau), p(q^{(0)},p^{(0)};\tau))}{d\tau} = i[W]b(q,p)\mid_{q=q(q^{(0)},p^{(0)};\tau),p=p(q^{(0)},p^{(0)};\tau)}, \tag{1.14}$$

a passzív szemlélet szerint pedig

$$\frac{\partial b(q,p;\tau)}{\partial \tau} = -i[W]b(q,p;\tau). \tag{1.15}$$

A Hamilton-egyenletek alakja kanonikus transzformációkkal szemben invariáns. Ez azt jelenti, hogy a Hamilton-i leírás az általános koordináták és a hozzájuk kanonikusan konjugált impulzusok megválasztásától független. Olyan statisztikus becslésre fogunk a későbbiekben törekedni, amely ugyancsak független az általános koordináták és impulzusok konkrét megválasztásától tetszőleges kanonikus transzformáció erejéig.

1.3 A statisztikus fizikai becslés alapelvei

1.3.1 Statisztikus sokaság

Az adott makroszkopikus kísérleti feltételeknek megfelelő kezdőállapot mikroszkopikusan rendkívül sokféleképpen valósulhat meg. Ezért, ha a rendszert nagyon sokszor előállítjuk azonos kísérleti körülmények között, akkor az egyes rendszerek mikroállapota az egyes lehetőségeket különböző gyakoriságokkal fogja megvalósítani. Azt a feltevést tesszük, hogy az egyes relatív gyakoriságok nagyszámú kísérlet esetén jól definiált határértékhez tartanak, annak a valószínűségéhez, hogy a rendszer megvalósítja az egyes lehetséges mikroállapotokat. **A statisztikus fizika egyik elve tehát az, hogy a makroszkopikus környezet nem határozza meg a rendszer mikroállapotát egyértelműen, de meghatározza, hogy a rendszer az egyes mikroállapotokat milyen valószínűségekkel veszi fel.** Azokat a mikroállapotokat, amelyekben a rendszer zérustól különböző valószínűséggel valósulhat meg, **a rendszer lehetséges mikroállapotai**nak nevezzük.

Azt a halmazt, amelynek elemeit úgy kapjuk, hogy ugyanazt a rendszert ugyanolyan makroszkopikus körülmények között gondolatban nagyon sokszor előállítjuk egymástól független kísérletekben, a rendszerhez tartozó **statisztikus sokaság**nak nevezzük.

1.3.2 Fázissűrűség

Legyen $\{r\}$ a rendszer mikroállapotainak halmaza. A kezdőállapotra vonatkozó adataink hiányosak, csak néhány makroszkopikus mennyiség jellemző értékére szorítkoznak. Ez a **hiányos információ** annak ρ_r valószínűségében fogalmazható meg, hogy az adott makroszkopikus kísérleti körülmények között a rendszer az r mikroállapot révén valósul meg. Klasszikus mechanikai rendszer esetén ez azt jelenti, hogy feltételezünk egy

$$\rho(q,p)dqdp \quad = \quad \rho(q_1,q_2,\ldots,q_s,p_1,p_2,\ldots,p_s)\prod_{a=1}^{s} dq_a dp_a \tag{1.16}$$

valószínűséget, amely megadja, hogy az adott kísérleti körülmények között megvalósuló rendszert ábrázoló fázispont milyen valószínűséggel található a (q,p) pont infinitezimális

$$d\omega \quad = \quad \prod_{a=1}^{s} dq_a dp_a \tag{1.17}$$

környezetében, a $d\omega$ **fázistérfogatelem**ben. A $\rho(q,p)$ függvény a rendszerhez tartozó statisztikus sokaság elemeit ábrázoló fázispontok sűrűsége a fázistérben. Ezért a $\rho(q,p)$ függvényt **fázissűrűség**nek nevezzük. A valószínűségi értelmezés érdekében megköveteljük, hogy

$$\rho(q,p) \geq 0, \qquad \int d\omega \rho(q,p) = 1 \tag{1.18}$$

teljesüljön. A $\rho(q,p)$ fázissűrűséget, vagyis a rendszerhez tartozó statisztikus sokaságot úgy kell megadnunk, hogy az pontosan megfeleljen a rendszerre vonatkozó hiányos ismereteinknek. Az ismereteink hiányosságának az az oka, hogy a rendszer olyan kísérleti körülmények között valósul meg, amelyek nem rögzítik egyértelműen a rendszer mikroállapotát.

1.3.3 Sokaságátlag

Tegyük fel ezek után a következő kérdést. Meg tudjuk-e statisztikus módszerrel mondani, hogy hogyan változik a rendszert jellemző $b(q,p)$ fizikai mennyiség értéke?

Az elmondottak alapján világos, hogy általában nem ismerjük pontosan, hogy a rendszer fázispontja hol tartózkodik, hanem csak azt, hogy a fázistér egyes (q,p) pontjaiban milyen $\rho(q,p)$ valószínűséggel tartózkodik. **A rendszert jellemző mikroszkopikus $b(q,p)$ dinamikai mennyiség makroszkopikus megfelelőjének a $\rho(q,p)$ fázissűrűséggel képezett**

$$\langle b \rangle = \int d\omega b(q,p)\rho(q,p) = Sp(\rho b) \tag{1.19}$$

várható értékét, az ún. sokaságátlagát tekintjük. A makroszkopikus mérés eredményét tehát a sokaágátlaggal tekintjük azonosnak. Ez is a statisztikus fizika egyik alapelve. Itt bevezettük a

$$Sp(\ldots) = \int d\omega \ldots \tag{1.20}$$

jelölést. Ezt a várható értéket kapjuk, ha a statisztikus sokaság minden egyes tagján (a rendszer minden egyes független példányán) gondolatban elvégezzük a mikroszkopikus $b(q,p)$ mennyiség mérését, majd a kapott eredmények aritmetikai középértékét vesszük. A fenti előírás alapján becslésünk jósága is becsülhető a szórással:

$$\langle (b-\langle b\rangle)^2\rangle^{1/2} = \Big(\langle b^2\rangle - \langle b\rangle^2\Big)^{1/2}. \tag{1.21}$$

A (1.19) várható érték a kanonikus változók konkrét megválasztásától független becslést tesz lehetővé, mert a $\langle b\rangle$ várható érték kanonikus transzformációkkal szemben invariáns:

$$\frac{d}{d\tau}\langle b\rangle = 0. \tag{1.22}$$

Ezt a következőképpen láthatjuk be. **Liouville tétele értelmében a fázistérfogatelem megváltozása kanonikus transzformáció esetén zérus:**

$$\delta(d\omega) = 0. \tag{1.23}$$

A várható érték megváltozása infinitezimális kanonikus transzformáció esetén

$$\begin{aligned} \delta\langle b\rangle &= \int d\omega(\rho\delta b + b\delta\rho) \\ &= \int d\omega(\rho i[W]b + bi[W]\rho) \end{aligned} \tag{1.24}$$

Parciális integrálással megmutatjuk, hogy

$$\begin{aligned} Sp(bi[W]\rho) &= \int d\omega bi[W]\rho \\ &= \int d\omega bi\sum_{b=1}^{s}\left(\frac{\partial\rho}{\partial q_b}\frac{\partial W}{\partial p_b} - \frac{\partial\rho}{\partial p_b}\frac{\partial W}{\partial q_b}\right) \\ &= -i\int d\omega\rho\sum_{b=1}^{s}\left(\frac{\partial b}{\partial q_b}\frac{\partial W}{\partial p_b} + b\frac{\partial^2 W}{\partial q_b\partial p_b} - \frac{\partial b}{\partial p_b}\frac{\partial W}{\partial q_b} - b\frac{\partial^2 W}{\partial p_b\partial q_b}\right) \\ &= -i\int d\omega\rho i[W]b = -Sp(\rho i[W]b), \end{aligned} \tag{1.25}$$

amiből következik, hogy csakugyan

$$\delta\langle b\rangle = 0. \tag{1.26}$$

1.3.4 Kölcsönhatás a környezettel

A fizikai rendszert zártnak nevezzük, ha nem áll a környezetével semmiféle kölcsönhatásban. A Hamilton-i mechanika a zárt rendszerek leírására szolgáló eszköz, hiszen feltételezi, hogy létezik olyan a rendszert dinamikai szempontból teljesen jellemző Hamilton-függvény, amely csak a rendszer általános koordinátáitól és a hozzájuk kanonikusan konjugált impulzusoktól függ. Zárt rendszer energiája, impulzusa, impulzusmomentuma, töltése stb. megmarad.

A fizikai alkalmazásokban azonban a **nyílt rendszerek** is rendkívül fontosak, amelyek kölcsönhatásban állnak a környezetükkel. Ilyenkor azok a mennyiségek, amelyek megmaradnának, ha zárt lenne a rendszer, általában nem maradnak meg.

A környezettel való kölcsönhatás tetszőlegesen bonyolult lehet. Általában nem beszélhetünk a vizsgált rendszer Hamilton-függvényéről, hiszen a környezettel való kölcsönhatás energiája egyaránt tartalmazza a rendszernek és a környezetének a koordinátáit és impulzusait.

A környezettel való kölcsönhatás azonban néha lehet nagyon egyszerű is. Ilyen eset, amikor a környezet hatása figyelembe vehető a rendszer Hamilton-függvényében szereplő paramétereknek az idő adott függvényeként történő változása révén. Az ilyen nyílt rendszert adiabatikus rendszernek nevezzük. Az **adiabatikus rendszer**nek van tehát Hamilton-függvénye. Abban a rendszer általános koordinátáin és a hozzájuk kanonikusan konjugált impulzusokon kívül további $\xi_i(t)$ paraméterek szerepelnek, amelyek az idő adott függvényei. Ilyen paraméter lehet a külső elektromos tér térerőssége, a külső mágneses tér indukciója, a térfogat, sőt a részecskék száma is. Általánosan az ilyen külső paramétereket **külső terek**nek szokás nevezni.

A Hamilton-i dinamika tehát zárt és adiabatikus rendszerekre alkalmazható. Ha a vizsgált rendszer nem ilyen, akkor egyedül az a lehetőség marad elvileg a mikroszkopikus leírásra, hogy kiegészítjük a rendszert akkora környezettel, amelylyel együtt az egész rendszer már jó közelítéssel zártnak tekinthető. Ha nincsenek végtelen hatótávolságú erők a részecskék között, akkor elég nagy méretű környezet esetén ez megengedhető feltevés. Ilyenkor ugyanis a vizsgált rendszer viselkedése nem függ attól, hogy nagyon távol tőle a környezet felületén mi történik. Ugyanez az érvelés akkor is működik, ha az erők hatótávolsága hosszú, de a rendszeren belül ezek az erők leárnyékolódnak. Ha nincsenek hosszúhatótávú erők, avagy azok leárnyékolódnak, akkor a makroszkopikus testek kölcsönhatása felületi kölcsönhatás.

1.3.5 Makroszkopikus dinamika

A $\langle b\rangle(t)$ várható érték időfüggésének meghatározására kétféleképpen is kínálkozik lehetőség.

1. **Heisenberg-kép.**

   Az időfejlődés leírásakor a statisztikus sokaságot, azaz a fázissűrűséget időben állandónak tekintjük és a b dinamikai mennyiségeket időfüggőnek. A sokaságátlagolás szabályai szerint:

$$\langle b\rangle(t)=\int d\omega^{(0)}\rho^{(0)}(q^{(0)},p^{(0)})b^{(0)}(q(q^{(0)},p^{(0)};t),p(q^{(0)},p^{(0)};t)) \tag{1.27}$$

   A dinamikai mennyiségnek itt az aktív módon transzformált alakja szerepel. A várható értékek számításának ezt a módját Heisenberg-képnek nevezzük. A Heisenberg-kép szemléletének az felel meg, hogy a kezdeti pillanatnak megfelelő sokaságon átlagoljuk a $b(q(q^{(0)},p^{(0)};t),p(q^{(0)},p^{(0)};t))$ időfüggő mikroszkopikus mennyiséget. A fizikai mennyiség időderiváltja ekkor:

$$\frac{d}{dt}\langle b\rangle(t) \;=\; \int d\omega^{(0)}\rho^{(0)}(q^{(0)},p^{(0)})\frac{db^{(0)}(q(q^{(0)},p^{(0)},t),p(q^{(0)},p^{(0)},t))}{dt}. \tag{1.28}$$

   Ha a rendszer zárt vagy adiabatikus, akkor a rendszer Hamilton-függvényét ismertnek vehetjük. A Hamilton-egyenletek megmondják, hogy a rendszerhez tartozó statisztikus sokaság fázispontjai hogyan mozognak a fázistérben. Ekkor:

$$\frac{d}{dt}\langle b\rangle(t) \;=\; \int d\omega^{(0)}\rho^{(0)}(q^{(0)},p^{(0)})\mathrm{i}[H]b^{(0)}\Big|_{q=q(q^{(0)},p^{(0)};t),p=p(q^{(0)},p^{(0)};t)}. \tag{1.29}$$

   Ez a makroszkopikus dinamikának nem túl szerencsés leírása, mert meg kell oldani a klasszikus mechanikai feladatot ahhoz, hogy tudjuk a sokaságátlag időbeli változását.

2. **Schrödinger-kép**

Az időfüggés másik leírásához úgy jutunk, hogy olyan időtől függő statisztikus sokaságot definiálunk, amelyhez tartozó $\rho(q,p;t)$ fázissűrűség segítségével a (1.27) várható érték azonosan átírható az alábbi alakba:

$$\langle b\rangle(t) \quad = \quad \int d\omega\rho(q,p;t)b^{(0)}(q,p) = Sp(\rho(t)b^{(0)}). \tag{1.30}$$

Itt a fizikai mennyiséget a passzív szemléletnek megfelelően definiáló, időtől független $b^{(0)}(q,p)$ függvény szerepel. A sokaságnak úgy kell változnia, hogy a

$$dP \equiv \rho^{(0)}(q^{(0)},p^{(0)})d\omega^{(0)} \quad = \quad \rho(q(q^{(0)},p^{(0)};t),p(q^{(0)},p^{(0)};t);t)d\omega(t) \tag{1.31}$$

valószínűség megmaradjon. Ez biztosítja, hogy a várható érték azonos marad azzal a várható értékkel, amit a Heisenberg-képben értelmeztünk.

Ha a rendszer zárt vagy adiabatikus, akkor az időfejlődést a $q^{(0)},p^{(0)} \to q(q^{(0)}, p^{(0)};t), p(q^{(0)},p^{(0)};t)$ kanonikus transzformáció írja le, amelynek generátorfüggvénye a Hamilton-függvény. Ez a transzformáció a fázistér önmagára való leképezése. A dP valószínűség megmaradása azt fejezi ki, hogy ha a rendszerhez rendelt statisztikus sokaság valahány tagja kezdetben a $d\omega^{(0)}$ fázistérfogatelemben található, akkor pontosan ugyanezek a sokaságelemek találhatók t idő múlva a fázistérfogatelem $d\omega(t)$ képében. Az időfüggő sokaság tehát úgy van definiálva, hogy elemeinek száma nem változik. Liouville tétele értelmében $d\omega^{(0)} = d\omega(t)$. Ezt felhasználva és a dP állandóságát kifejező (1.31) összefüggés mindkét oldalát deriválva az idő szerint, azt kapjuk, hogy a $\rho(q,p;t)$ fázissűrűség az alábbi egyenletnek tesz eleget:

$$\begin{aligned}\frac{\partial\rho(q,p;t)}{\partial t} &= -\sum_{a=1}^{s}\left(\frac{\partial\rho}{\partial q_a}\dot{q}_a + \frac{\partial\rho}{\partial p_a}\dot{p}_a\right)\\ &= -\{\rho,H\}_p = -i[H]\rho(q,p;t).\end{aligned} \tag{1.32}$$

Ez az egyenlet a **Liouville-egyenlet.**

A Liouville-egyenlet azt is jelenti (ld. A. Függelék), hogy a statisztikus sokaságot reprezentáló fázispontoknak a fázistérben kontinuitási egyenletnek eleget téve áramlanak. Fázispontok nem keletkeznek és nem tűnnek el; számuk adott térfogatban csak azért változik, mert az adott térfogatba fázispontok áramlanak be ill. onnan fázispontok áramlanak ki.

Az egyenlet formális megoldása:

$$\rho(q,p;t) = e^{-i[H]t}\rho(q,p;t=0) \tag{1.33}$$

A Liouville-egyenlet megoldásáról be lehet bizonyítani, hogy tetszőleges t pillanatban eleget tesz a

$$\rho(q,p;t) \geq 0 \tag{1.34}$$

egyenlőtlenségnek és a

$$\int d\omega \rho(q,p;t) = 1 \tag{1.35}$$

normálási feltételnek, ha ezeknek a kezdeti pillanathoz tartozó fázissűrűség, $\rho^{(0)}(q,p) \equiv \rho(q,p;0)$ eleget tett. **A Liouville-egyenlet megoldásának tehát valóban tulajdoníthatunk valószínűségi jelentést és így használhatjuk az időtől függő sokaság definiálására.**

A $\rho(q,p;t)$ fázissűrűség megadja annak a $\rho(q,p;t)d\omega$ valószínűségét, hogy a statisztikus sokaság egy elemét a (q,p) fázispont körüli $d\omega$ fázistérfogatelemben találjuk a t pillanatban. Egy olyan rendszerben, amelynek fázispontja éppen (q,p), a b mennyiség a $b^{(0)}(q,p)$ értéket veszi fel. A b mennyiség várható értékét megadó (1.30) egyenlet tehát pontosan megfelel a várható érték szokásos kiszámításának.

A rendszer időfejlődésének ezt a leírását, amikor időtől független mikroszkopikus mennyiségeket időtől függő fázissűrűség segítségével átlagolunk, Schrödinger-képnek nevezzük. A makroszkopikus $\langle b\rangle(t)$ mennyiség időfüggését a

$$\frac{d}{dt}\langle b\rangle(t) = -Sp(b^{(0)}i[H]\rho) \tag{1.36}$$

egyenlet írja le. A Schrödinger-kép szemléletének az felel meg, hogy a statisztikus sokaság elemeit hagyjuk időben fejlődni és az így fejlesztett sokaságon átlagoljuk a $b(q,p)$ mikroszkopikus mennyiséget.

A mikroszkopikus mennyiségek makroszkopikus megfelelőinek fenti értelmezése teljesen általános érvényű. Az idő szerinti első deriváltjaikra vonatkozó egyenletek csak zárt vagy adiabatikus rendszer esetén érvényesek.

1.4 Hiányzó információ és entrópia

A statisztikus leírásnak van egy fontos vonása. Nem tudjuk pontosan, hogy az adott kísérleti körülmények között megvalósuló rendszer pontosan melyik mikroállapotban található. A rendszer mikroállapotára vonatkozó hiányos információt az fejezi ki, hogy a mikroállapotok $\{r\}$ halmazából melyik milyen valószínűséggel valósul meg. Szeretnénk a mikroállapotra vonatkozó ismereteink bizonytalanságát mennyiségileg jellemezni. Erre a célra vezetjük be az entrópia fogalmát.

Párhuzamot vonunk a matematikai véletlen kísérlet és az makroszkopikus fizikai rendszer adott makroszkopikus környezetben történő kísérleti megvalósítása között:

fizikai rendszer	$\Leftrightarrow$	véletlen kísérlet
lehetséges mikroállapot	$\Leftrightarrow$	lehetséges kimenetel
mikroállapot valószínűsége	$\Leftrightarrow$	kimenetel valószínűsége

1.4.1 Az információ mérése

Már a matematikai statisztikában feltették azt a kérdést, hogy mi a mértéke egy véletlen kísérlet eredményében jelentkező bizonytalanságnak; mekkora I információ rejlik a véletlen kísérlet lehetséges kimenetelében; mekkora információ hiányzik, ha nem ismert a véletlen kísérlet kimenetele.

Most kitaláljuk, hogyan mérhetjük az információt.

Képzeljünk el egy véletlen kísérletet, amelynek két lehetséges eredménye van, ezek egyenlő valószínűségűek, és az eredményt nem ismerjük. Ilyenkor egyetlen igen-nem kérdés megválaszolása (pl.: Bekövetkezett-e az 1. eredmény?) elegendő a kísérlet eredményének megadásához. A kísérlet eredményében rejlő információ 1 bit. Ez az 1 bit információ hiányzik, ha nem ismerjük a kísérlet eredményét: $I(bit) = 1$.

Vegyünk most egy olyan véletlen kísérletet, amelynek 2^k lehetséges kimenetele van és mind egyenlő valószínűségű. Ilyenkor maximálisan k darab logikailag független igen-nem kérdés tehető fel a kísérlet kimenetelére vonatkozóan, amelyek megválaszolása szükséges és elegendő a kísérlet kimenetelének egyértelmű megadásához. Ez k bit információ: $I(bit) = k$.

A példák alapján elfogadjuk a véletlen kísérlet kimenetelében kódolható információ mérésének módját:

$I(bit) =$ **{a véletlen kísérlet kimenetelének egyértelmű megadásához szükséges és elegendő logikailag független igen-nem kérdések száma}**

Ha nem ismerjük a véletlen kísérlet kimenetelét, akkor ennyi a **hiányzó információ.**

Általánosítsuk az információ fogalmát tetszőleges N kimenetelű véletlen kísérletre, ha az összes kimenetel egyenlő $\rho = 1/N$ valószínűségű

$$I(bit) = log_2 N. \tag{1.37}$$

Most kiterjesztjük az információ definícióját olyan véletlen kísérletekre, amelyek N lehetséges kimenetele különböző ρ_1, ρ_2, ..., ρ_N valószínűségű. Ezt az esetet visszavezetjük arra az esetre, amikor minden kimenetel azonos valószínűségű.

Képzeljünk el egy $\mathcal{M}$ független kísérletből álló kísérletsorozatot, és legyen $\mathcal{M} \to \infty$. A kísérletsorozat egy lehetséges kimenetele a nagy számok törvénye értelmében az egyedi kísérlet r-edik eredményét $(\rho_r \mathcal{M})-$szer tartalmazza. A kísérletsorozat egy kimenetelének valószínűsége

$$p = \rho_1^{\rho_1 \mathcal{M}} \rho_2^{\rho_2 \mathcal{M}} \dots \rho_N^{\rho_N \mathcal{M}} \tag{1.38}$$

Összesen a kísérletsorozatnak $1/p$ lehetséges kimenetele van. A kísérletsorozat egyes kimenetelei csak az egyes kísérletek eredményeinek permutációjában különböznek egymástól. Az egyes kimenetelek mind egyenlő valószínűségűek. A kísérletsorozat eredményének kódolásához

$$I^{(\mathcal{M})}(bit) = log_2 \frac{1}{p} = -log_2 p == -\mathcal{M} \sum_{r=1}^{N} \rho_r log_2 \rho_r \tag{1.39}$$

bit információ szükséges. Igy egy kísérlet eredményének kódolásához átlagosan

$$I(bit) = \frac{1}{\mathcal{M}} I^{(\mathcal{M})}(bit) = -\sum_{r=1}^{N} \rho_r log_2 \rho_r \tag{1.40}$$

bit szükséges.

Ha tehát van egy tetszőleges véletlen kísérletünk, amelynek nem ismerjük a kimenetelét, akkor a hiányzó információ

$$I(bit) = -\sum_{r=1}^{N} \rho_r log_2 \rho_r, \tag{1.41}$$

ahol ρ_r az egyes eredmények bekövetkezési valószínűsége.

1.4.2 Az információ tulajdonságai

Vegyük észre a hiányzó információ alábbi tulajdonságait:

1. **Ha a véletlen kísérletnek egyetlen lehetséges kimenetele van, akkor az eredményében kódolható információ zérus.**

   Ha a véletlen kísérletnek bizonyosan egyetlen kimenetele van, akkor

   $$I(bit) = -1log_2 1 = 0. \tag{1.42}$$

2. **A kimenetelek adott N száma esetén a hiányzó információ olyan véletlen kísérletben veszi fel maximális értékét, amelynek valamennyi lehetséges kimenetele egyenlő valószínűségű.**

   (ii) A logaritmus-függvény konkáv, így

   $$I(bit) = \sum_{r=1}^{N} \rho_r log_2 \frac{1}{\rho_r} \le log_2 \left(\sum_{r=1}^{N} \rho_r \frac{1}{\rho_r} \right) = log_2 N. \tag{1.43}$$

   A bitben mért, hiányzó információ tehát nem haladja meg a véletlen kísérlet lehetséges kimenetelei számának logaritmusát. Az egyenlőség éppen akkor áll fenn, ha a kísérlet valamennyi kimenetele egyenlő $\rho_r = \frac{1}{N}$ valószínűségű:

   $$I(bit) = \sum_{r=1}^{N} \frac{1}{N} log_2 N = log_2 N. \tag{1.44}$$

3. **Tekintsük az A és B kísérlet együtteséből álló $A\&B$ kísérletet. Az utóbbiban nem kódolható több információ mint az A és B véletlen kísérletek kimeneteleiben kódolható információk összege,** azaz

   $$I_{A\&B} \le I_A + I_B. \tag{1.45}$$

   Az egyenlőség azt az esetet fejezi ki, amikor az A kísérlet eredményének ismerete egyáltalán nem segít a B kísérlet eredményének kitalálásában. Ilyenkor $A\&B$ eredményének megadásához szükség van az A és B eredményének külön-külön történő megadásához szükséges valamennyi igen-nem kérdés megválaszolására. Ilyenkor azt mondjuk, hogy A és B független események.

   Ellenkező esetben A eredményének ismeretéből már következtetni lehet B eredményére, így $A\&B$ eredményének megadásához $I_A + I_B$-nél kevesebb igen-nem kérdés megválaszolása is elegendő.

1.4.3 Az entrópia

Vigyük tovább a matematikai véletlen kísérletek és az adott makroszkopikus körülmények között megvalósuló fizikai rendszer közötti, korábban vázolt párhuzamot. Képzeljünk el ehhez egy nagy $\mathcal{M} \to \infty$ számú független véletlen kísérletből álló kísérletsorozatot. Ezt állítjuk párhuzamba a statisztikus sokasággal:

véletlen kísérletek sorozata ($\mathcal{M} \to \infty$)	$\Leftrightarrow$	statisztikus sokaság
a kísérletsorozat kimenetele	$\Leftrightarrow$	a sokaság konfigurációja

A sokaság gondolatkísérletben úgy valósítható meg, hogy előállítjuk a rendszert (azonos makroszkopikus körülmények között) egymástól függetlenül $\mathcal{M}-$szer ($\mathcal{M} \to \infty$). Tegyük fel, hogy N különböző mikroállapot lehetséges. A sokaság egyes elemei adott ρ_r valószínűséggel találhatók az r-edik mikroállapotban. Vezessük be a sokaság konfigurációjának fogalmát. Ezt azzal adjuk meg, hogy megmondjuk a sokaság megszámozott elemeinek mikroállapotát. Ugyanakkor a sokaság állapotán azt értjük, hogy megmondjuk, hogy a sokaságnak hány eleme található rendre az egyes mikroállapotokban. A véletlen kísérletek sorozata és a statisztikus sokaság közötti analógia alapján mondhatjuk: **ahogy a kísérletsorozat minden lehetséges kimenetele egyenlő valószínűségű, ugyanúgy a statisztikus sokaság minden lehetséges konfigurációja is egyenlő valószínűségű:**

$$1/p \;=\; \left(\rho_1^{\rho_1\mathcal{M}}\rho_2^{\rho_2\mathcal{M}}\cdots\rho_N^{\rho_N\mathcal{M}}\right)^{-1}. \tag{1.46}$$

Miután nem ismerjük a rendszer mikroállapotát, azért a mikroállapotra vonatkozóan hiányzó információ mértéke

$$I(bit) = -\sum_r \rho_r log_2 \rho_r. \tag{1.47}$$

Itt összegezni kell a rendszer összes mikroállapotára.

A hiányzó információ helyett szokás az S **entrópiát** használni:

$$S = k(\ln 2)I(bit) = -k\sum_r \rho_r \ln \rho_r, \tag{1.48}$$

ahol a k állandót a Boltzmann-állandóval szokták azonosnak választani. **Az entrópia azt méri, hogy adott makroszkopikus környezet esetén mennyi a rendszer mikroállapotára vonatkozóan hiányzó információ, azaz hogy milyen**

mértékben nem határozza meg a makrokörnyezet a rendszer mikroállapotát. Fűzzünk ehhez a definícióhoz még némi magyarázatot. A fenti fogalmazásban úgy tűnhet, hogy az entrópia a megfigyelőtől függő fogalom. Nem erről van szó. A vizsgált fizikai rendszer mikroállapotát a makroszkopikus környezete bizonyos mértékben meghatározza. Meghatározza, hogy mely mikroállapotokat vehet fel a rendszer, és hogy az egyes mikroállapotokat milyen valószínűséggel veszi fel. A mikroállapot egyértelmű meghatározásához azonban a makroszkopikus feltételeken túl még további, a rendszerre vonatkozó jellemzőket kellene fizikai úton rögzíteni. Ezt a makroszkopikus környezet nem teszi meg. Az entrópia azon hiányzó adatok mennyiségét méri, amelyekre a makroszkopikus környezet megadásán túlmenően lenne még szükség ahhoz, hogy a rendszer mikroállapota egyértelműen meg legyen határozva.

Az entrópia fenti definíciója általános érvényű. Az, hogy mikroszkopikus szinten a rendszert a kvantummechanika vagy a klasszikus mechanika alapján írjuk le, csak abban jelentkezik, hogy hogyan kell a mikroállapotokat jellemezni és hogyan kell a mikroállapotokra történő összeget matematikailag kiszámolni.

1.4.4 Klasszikus mechanikai rendszer entrópiája

A klasszikus mechanikai rendszerek entrópiájának pontosabb értelmezése során nem felejtkezhetünk el arról, hogy a klasszikus mechanikai viselkedés csupán a kvantummechanikai viselkedés speciális körülmények között bekövetkező határesete. Ezért két dolgot okvetlenül figyelembe kell vegyünk: 1. a határozatlansági elvet, 2. a részecske-azonosság elvét.

1. **A határozatlansági elv következménye.**

   Klasszikus mechanikai rendszer esetén a rendszer mikroállapotát a fázistér pontjaival ábrázolhatjuk. Ezek kontinuum-számosságú halmazt alkotnak. A mikroállapotokra történő összegzést azonban nem helyettesíthetjük egyszerűen csak a fázistérfogatra történő integrálással. A Heisenberg-féle határozatlansági elv értelmében a q általános koordináta és a hozzá kanonikusan konjugált p impulzus szórására

   $$\Delta q \Delta p \geq h \tag{1.49}$$

   egyenlőtlenség teljesül, ahol h a Planck-állandó. Ez azt jelenti, hogy két olyan fázispontnak megfelelő mikroállapot, amelyek túl közel vannak a fázistérben, nem különböztethetők meg egymástól fizikailag. A fázistér minden egyes pontjához tartozik egy átlagosan $(2\pi\hbar)^s = h^s$ fázistérfogatú elemi fáziscella, amelyen belüli fázispontokhoz tartozó mikroállapotok nem jelentenek fizikailag megkülönböztethető mikroállapotokat. Ezért valamely, makroszkopikus értelemben kicsiny, de h^s-hez képest nagy $\Delta\omega_r$ fázistérfogatelem $\Delta\omega_r/h^s$ fizikailag megkülönböztethető mikroállapotot tartalmaz. Minden $\Delta\omega_r$ fázistérfogatelemhez

$$\rho_r = \rho(q_r, p_r)\frac{\Delta\omega_r}{(2\pi\hbar)^s} \tag{1.50}$$

valószínűség rendelhető.

A fázissűrűséget eredetileg

$$\int d\omega\rho(q,p) = 1 \tag{1.51}$$

feltétellel normáltuk. A fentiek értelmében azonban a

$$\sum_r \rho_r = 1 \tag{1.52}$$

kvantummechanikai normálásnak az felel meg, ha a klasszikus határesetben is az összes mikroállapotokra összegzünk az

$$\lim_{\Delta\omega_r\to 0}\sum_r \frac{\Delta\omega_r}{(2\pi\hbar)^s}\rho(q_r,p_r) = \int \frac{d\omega}{(2\pi\hbar)^s}\rho(q,p) = 1 \tag{1.53}$$

képlet szerint. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy az így átnormált fázissűrűség dimenziótlan lett. Az entrópia kifejezésére

$$\begin{aligned} S &= -k\sum_r \rho_r \ln\rho_r \\ &= -k\lim_{\Delta\omega_i\to 0}\sum_i \frac{\Delta\omega_i\rho(q_i,p_i)}{(2\pi\hbar)^s}\ln\rho(q_i,p_i) \\ &= -k\int\frac{d\omega\rho(q,p)}{(2\pi\hbar)^s}\ln\rho(q,p) \end{aligned} \tag{1.54}$$

adódik. A levezetés során felhasználtuk a $\lim_{x\to 0} x\ln x = 0$ határértéket. Az átalakítások során ügyeljünk arra, hogy a logaritmus alatt mindig dimenziótlan mennyiség álljon.

2. **A részecskeazonosság következménye.**

A kvantummechanikában az azonos részecskék megkülönböztethetetlenek. Nincsen olyan mérés amellyel például el lehetne dönteni, hogy egy 2 elektront tartalmazó rendszerben melyik az egyik elektron és melyik a másik. Nem lehet megjelölni vagy megszámozni az azonos részecskéket. Ennek az a következménye, hogy n darab azonos részecskéből álló rendszer olyan állapotai, amelyeket gondolatban úgy kapnánk, hogy a részecskéket felcseréljük egymással, valójában nem fizikailag megkülönböztethető mikroállapotok. Mivel az azonos részecskéknek összesen $n!$ permutációja lehetséges, a $\Delta\omega_r$ fázistérfogatban a megkülönböztethető mikroállapotok száma $\Delta\omega_r/n!$. A fázissűrűség normálása tehát ilyenkor

$$\int \frac{d\omega}{n!(2\pi\hbar)^s}\rho(q,p) \quad = \quad 1, \tag{1.55}$$

az entrópia kifejezése pedig

$$S \quad = \quad -k\int \frac{d\omega}{n!(2\pi\hbar)^s}\rho(q,p)\ln\rho(q,p) \tag{1.56}$$

1.5 Az előítéletmentes becslés elve

Eddig két elvet fogadtunk el a statisztikus fizikában, a fázissűrűség (ill. a mikroállapotok valószínűsége) létezésének az elvét, és azt az elvet, hogy valamely adott mikroszkopikus mennyiségnek megfelelő makroszkopikus mennyiséget sokaságátlagként értelmezünk. Az utóbbi becsléshez pontosan meg kell határozni, milyen is a használt statisztikus sokaság, vagyis milyen $\rho(q,p)$ fázissűrűség jellemzi.

A statisztikus fizika további alapelve, hogy a becsléshez olyan fázissűrűséget kell választani, ami reprodukálja a rendszerre vonatkozó információt, és ugyanakkor a rendszer mikroállapotára vonatkozóan hiányzó információt maximálissá teszi. Ez **az előítéletmentes becslés elve.** Azért előítéletmentes az ilyen becslés, mert nem használ fel a rendszer mikroállapotára nézve semmivel több ismeretet, mint amennyi tényleg rendelkezésre áll. A rendelkezésre álló információ egy része a rendszer Hamilton-függvényében van kódolva, más része azonban csak közvetve vehető figyelembe. Az utóbbi információ azt mondja meg, hogy melyek azok a makroszkopikus mennyiségek, amelyek értékét a környezettel való kölcsönhatás állítja be. Most megmutatjuk, hogy **az előítéletmentes becslés elve a fázissűrűség egyértelmű definíciójához vezet.** Az B. Függelékben azt is megmutatjuk, hogy az előítéletmentes becslés elve a legvalószínűbb eloszlást adja, amely szerint a statisztikus sokaság tagjai az egyes mikroállapotokon eloszlanak.

1.5.1 A becsült fázissűrűség

Tegyük fel, hogy a $t = t_0$ pillanatban tudjuk a rendszerről, hogy az $r_i(q,p)$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$ dinamikai mennyiségek makroszkopikus R_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ megfelelőjének értékét a környezettel való kölcsönhatás állítja be. A $\rho(q,p)$ fázissűrűséget az előítéletmentes becslés elve értelmében úgy választjuk, hogy

$$\langle r_i \rangle = Sp(\rho r_i) = R_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, n) \tag{1.57}$$

legyen és ezen mellékfeltételek mellett a hiányzó információ, azaz az entrópia

$$S = -kSp(\rho \ln \rho) \tag{1.58}$$

maximális legyen. Tehát egy feltételes szélsőérték-feladattal állunk szemben. Ezt a λ_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ Lagrange-multiplikátorok segítségével átfogalmazhatjuk feltétel nélküli szélsőérték-feladattá. Megköveteljük, hogy

$$S' = S + k(\Omega + 1)\langle 1 \rangle - k \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \langle r_i \rangle \tag{1.59}$$

maximális legyen. Az Ω és λ_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ Lagrange-multiplikátorokat az

$$\begin{aligned} \langle 1 \rangle &= Sp(\rho 1) = 1 \\ \langle r_i \rangle &= Sp(\rho r_i) = R_i \quad (i = 1, 2, \ldots, n) \end{aligned} \tag{1.60}$$

mellékfeltételekből határozzuk meg.

Képezzük S' infinitezimális megváltozását tetszőleges infinitezimális $\delta\rho(q,p)$ megváltozás esetén:

$$\begin{aligned} \delta S' &= -k\delta Sp\left(\rho \ln \rho - (\Omega+1)\rho + \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \rho r_i\right) \\ &= -kSp\left\{\left(\ln \rho + 1 - (\Omega+1) + \sum_{i=1}^{n} \lambda_i r_i\right)\delta\rho\right\}. \end{aligned} \tag{1.61}$$

A szélsőérték szükséges

$$\delta S' = 0 \tag{1.62}$$

feltételéből

$$\ln \rho - \Omega + \sum_{i=1}^{n} \lambda_i r_i = 0, \tag{1.63}$$

azaz

$$\rho(q,p) = \exp\left\{\Omega - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i r_i(q,p)\right\} \tag{1.64}$$

adódik. Határozzuk meg a Lagrange-multiplikátorokat. A normálási feltételből kapjuk meg az Ω paramétert:

$$1 = \langle 1 \rangle = e^{\Omega} Sp\left\{\exp\left\{-\sum_{i=1}^{n} \lambda_i r_i(q,p)\right\}\right\}, \tag{1.65}$$

ahonnan

$$\Omega = -\ln Z \equiv \Omega(\lambda_i), \tag{1.66}$$

ahol

$$Z = Sp\left\{\exp\left\{-\sum_{i=1}^{n} \lambda_i r_i(q,p)\right\}\right\} \equiv Z(\lambda_i) \tag{1.67}$$

az ún. **állapotösszeg.** Az állapotösszeg és Ω a λ_i Lagrange-multiplikátorok függvénye. A λ_i Lagrange-multiplikátorokat az

$$\begin{aligned} R_i = \langle r_i \rangle &= e^{\Omega} Sp\left\{r_i(q,p)\exp\left\{-\sum_{j=1}^{n} \lambda_j r_j(q,p)\right\}\right\} \\ &= \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_i} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_i} \end{aligned} \tag{1.68}$$

egyenletekből határozhatjuk meg. **A Lagrange-multiplikátorok új makroszkopikus fizikai mennyiségek, amelyeknek nincsen mikroszkopikus megfelelőjük.**

1.5.2 A becsült fázissűrűség egyértelműsége

Bevezetve az $R_0 = r_0 \equiv 1, \lambda_0 = -\Omega$ jelölést, a Lagrange-multiplikátorokat definiáló egyenletek a közös

$$-\frac{\partial \Gamma'}{\partial \lambda_\alpha} = R_\alpha \quad (\alpha = 0, 1, 2, \ldots, n) \tag{1.69}$$

alakot öltik, ahol

$$\Gamma' = Sp \exp\left\{ -\sum_{\alpha=0}^{n} \lambda_\alpha r_\alpha(q,p) \right\} \equiv \Gamma'(\lambda_\alpha). \tag{1.70}$$

Ez az egyenletrendszer feloldható λ_α-ra, ha a $\partial R_\alpha / \partial \lambda_\beta$ mátrix reguláris. Ekkor a megoldás egyértelműen létezik (implicit függvény egyértelmű létezésének szükséges és elégséges feltétele). Ezért a

$$\begin{aligned} -\frac{\partial R_\alpha}{\partial \lambda_\beta} &= \frac{\partial^2 \Gamma'}{\partial \lambda_\alpha \partial \lambda_\beta} = \frac{\partial^2}{\partial \lambda_\alpha \partial \lambda_\beta} Sp \left(\exp\left\{ -\sum_{\gamma=0}^{n} \lambda_\gamma r_\gamma \right\} \right) \\ &= Sp \left(r_\alpha r_\beta \exp\left\{ -\sum_{\gamma=0}^{n} \lambda_\gamma r_\gamma \right\} \right) \\ &= Sp\,(r_\alpha r_\beta \rho) = \langle r_\alpha r_\beta \rangle \end{aligned} \tag{1.71}$$

mátrixnak regulárisnak kell lenni. Ellenkező esetben az $\langle r_\alpha r_\beta \rangle$ mátrix sorainak bizonyos lineáris kombinációja eltűnik és a mátrix szinguláris. Ekkor léteznek olyan a_α valós számok, amelyekre $\sum_\alpha a_\alpha^2 > 0$ és

$$\sum_{\beta=0}^{n} a_\beta \langle r_\beta r_\alpha \rangle = 0. \tag{1.72}$$

Innen

$$\sum_{\alpha=0}^{n} \sum_{\beta=0}^{n} a_\alpha a_\beta \langle r_\beta r_\alpha \rangle = 0 = \left\langle \left(\sum_{\alpha=0}^{n} a_\alpha r_\alpha \right)^2 \right\rangle, \tag{1.73}$$

ahol $(\sum_{\alpha=0}^{n} a_\alpha r_\alpha)^2 \geq 0, \rho(q,p) > 0$, úgyhogy az egyenlőség egyedül akkor tud teljesülni, ha

$$\sum_{\alpha=0}^{n} a_\alpha r_\alpha(q,p) = a_0 + \sum_{i=1}^{n} a_i r_i(q,p) = 0. \tag{1.74}$$

Az $\langle r_\alpha r_\beta \rangle$ mátrix tehát akkor és csak akkor szinguláris, ha az $r_\alpha(q,p)$ mennyiségek lineáris összefüggést elégítenek ki. Ekkor természetesen az R_i várható értékek is ugyanilyen lineáris összefüggést elégítenek ki:

$$a_0 + \sum_{i=1}^{n} a_i R_i = 0 \tag{1.75}$$

Ha tehát az $R_i (i = 1, 2, \ldots, n)$ mennyiségek lineárisan függetlenek, akkor $\rho(q,p)$ is és a λ_i-k is egyértelműen meg vannak határozva. Ha az R_i mennyiségek lineárisan függőek, akkor a λ_i-ket nem tudjuk meghatározni és a feladat megoldhatatlanná válik. Másképpen ezt úgy is lehet mondani, hogy lineárisan függő ismeret felhasználása tautológia és annyit kell belőle elhagyni, hogy lineárisan függetlenné váljon.

Ezzel beláttuk, hogy az előítéletmentes becsléssel kapott fázissűrűség egyértelműen meg van határozva, ha a rendelkezésre álló információ lineárisan független. A Lagrange-multiplikátorok a mellékfeltételekben szereplő R_i makroszkopikus mennyiségek függvényeiként állnak elő, $\lambda_i \equiv \lambda_i(R_1, R_2, \ldots, R_n)$. ha a mellékfeltételi egyenleteket feloldjuk a Lagrange-multiplikátorokra nézve.

1.5.3 A hiányzó információ és az entrópia függvény

Végezetül belátjuk, hogy az (1.64) fázissűsűség a hiányzó információt maximálissá teszi az (1.57) mellékfeltételek mellett és, hogy az (1.64) fázissűrűség szolgáltatja az egyetlen maximumot.

Induljunk ki ehhez az

$$\ln x > 1 - \frac{1}{x}, \quad \text{ha} \quad x > 0, \quad x \neq 1 \tag{1.76}$$

egyenlőtlenségből. Legyen $x = \rho'/\rho$, ahol $\rho(q,p)$ az (1.64) egyenlettel definiált fázissűrűség, $\rho'(q,p)$ pedig tetszőleges,

$$\rho' \neq \rho, \quad Sp\rho' = 1, \quad Sp(\rho' r_i) = R_i \quad (i = 1, 2, \ldots, n) \tag{1.77}$$

tulajdonságú függvény. Az (1.76) egyenlőtlenségből az alábbiak adódnak:

$$\begin{aligned} \ln \frac{\rho'}{\rho} &> 1 - \frac{\rho}{\rho'}, & (1.78)\\ \rho' \ln \rho' - \rho' \ln \rho &> \rho' - \rho, & (1.79)\\ -kSp(\rho' \ln \rho') &< -kSp(\rho' \ln \rho) = -kSp(\rho \ln \rho). & (1.80) \end{aligned}$$

Az utolsó egyenlőség annak a következménye, hogy ρ és ρ' ugyanazokat a mellékfeltételeket elégítik ki. Az (1.64) fázissűrűséghez tartozó hiányzó információ

$$\begin{aligned} S &= -kSp(\rho \ln \rho) = -kSp\{\rho(\Omega - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i r_i)\} \\ &= -k(\Omega - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i R_i) \equiv S(R_i) \end{aligned} \tag{1.81}$$

Első megállapításunk, hogy **a becsült fázissűrűséghez tartozó $S(R_i)$ entrópia-függvény egyértelműen meg van határozva**, ha információként lineárisan független R_i mennyiségeket használunk. Vegyük figyelembe, hogy ilyenkor Ω-t és a λ_i-ket kifejeztük az R_i-k egyértelmű függvényeiként.

A másik megállapításhoz az (1.80) egyenlőtlenség felhasználásával jutunk. A ρ' „fázissűrűséghez" tartozó hiányzó információ

$$\begin{aligned} S' &= -kSp(\rho' \ln \rho') < -kSp(\rho' \ln \rho) = \\ &= -kSp\left\{\rho'\left(\Omega - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i r_i\right)\right\} = -k\left(\Omega - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i R_i\right) = S. \end{aligned} \tag{1.82}$$

Ezek szerint **a rendszer mikroállapotára vonatkozó információról számot adó lehetséges fázissűrűségek között az (1.64) egyenlettel definiált fázissűrűség az egyetlen, amelyik a hiányzó információt maximálissá teszi. Ez tehát az egyetlen, és egyértelműen meg is határozott fázissűrűség, amelynek segítségével végzett becslés pontosan csak annyi adatot használ fel a rendszer mikroállapotára vonatkozóan, mint amennyi az ismert R_i makroszkopikus mennyiségekben rendelkezésre áll.**

1.6 A Legendre-transzformáció

Vegyünk észre egy az előítéletmentes becslés elvéből következő kapcsolatot az

$$\Omega \equiv \Omega(\lambda_1, \ldots, \lambda_n) \tag{1.83}$$

függvény és az

$$S = -kSp(\rho \ln \rho) \equiv S(R_1, \ldots, R_n) \tag{1.84}$$

entrópia között.

A becsléshez használt fázissűrűség

$$\rho = \exp\left(\Omega - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i r_i(q,p)\right) \tag{1.85}$$

alakú. Itt a fázissűrűség normálásából következik, hogy

$$\Omega(\lambda_1, \ldots, \lambda_n) = -\ln Sp \exp\left(-\sum_{i=1}^{n} \lambda_i r_i\right), \tag{1.86}$$

ahol a λ_i Lagrange-multiplikátorokat a

$$\frac{\partial\Omega(\lambda_1,\ldots,\lambda_n)}{\partial\lambda_i} = R_i \qquad (i=1,2,\ldots,n) \tag{1.87}$$

egyenletek határozzák meg mint az R_i mennyiségek függvényeit.

Ha a $\lambda_i = \lambda_i(R_1,\ldots,R_n)$ függvényeket meghatározzuk és behelyettesítjük az entrópia

$$\begin{aligned} S &= -kSp(\rho\ln\rho) = -k\left(\Omega - \sum_{i=1}^{n}\lambda_i R_i\right) \\ &= -k\Omega(\lambda_1,\ldots,\lambda_n) + k\sum_{i=1}^{n}\lambda_i R_i \end{aligned} \tag{1.88}$$

kifejezésébe, akkor az entrópia előáll, mint az ismert R_i mennyiségek függvénye:

$$S \equiv S(R_1,\ldots,R_n). \tag{1.89}$$

Képezzük ennek a differenciálját:

$$dS = -k\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\lambda_i} - R_i\right)\sum_{j=1}^{n}\frac{\partial\lambda_i}{\partial R_j}dR_j + k\sum_{i=1}^{n}\lambda_i dR_i. \tag{1.90}$$

A Lagrange-multiplikátorok értékét rögzítő (1.87) egyenletek értelmében azonban

$$dS = k\sum_{i=1}^{n}\lambda_i dR_i \tag{1.91}$$

adódik. Ebből következik, hogy a Lagrange-multiplikátorok kifejezhetők az entrópia parciális deriváltjaiként:

$$k\lambda_i(R_1,\ldots,R_n) = \frac{\partial S(R_1,\ldots,R_n)}{\partial R_i} \tag{1.92}$$

A becsléshez használt fázissűrűségben használhatjuk tehát az $\Omega(\lambda_1,\ldots,\lambda_n)$ függvényt és a $\lambda_1,\ldots,\lambda_n$ makroszkopikus paramétereket:

$$\rho = \exp\left\{\Omega(\lambda_1,\ldots,\lambda_n) - \sum_{i=1}^{n}\lambda_i r_i(q,p)\right\}, \tag{1.93}$$

vagy pedig az $S(R_1,\ldots,R_n)$ entrópiafüggvényt és az $R_1,\ldots,R_n$ makroszkopikus paramétereket:

$$\rho = \exp\left\{-\frac{1}{k}S(R_1,\ldots,R_n) - \frac{1}{k}\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial S(R_1,\ldots,R_n)}{\partial R_i}\left(r_i(q,p) - R_i\right)\right\}. \tag{1.94}$$

Az $\Omega(\lambda_1, \ldots, \lambda_n)$ és az $S(R_1, \ldots, R_n)$ függvényeket összekötő transzformációt **Legendre-transzformáció**nak nevezik:

$$\begin{aligned} S + k\Omega &= k\sum_{i=1}^{n} \lambda_i R_i, &(1.95)\\ dS &= k\sum_{i=1}^{n} \lambda_i dR_i, &(1.96)\\ d\Omega &= \sum_{i=1}^{n} R_i d\lambda_i. &(1.97)\end{aligned}$$

1.7 A rendszer mikroállapotára vonatkozó információ elévülésének elve

1.7.1 A hiányzó információ állandósága

A rendszer mikroállapotára vonatkozó információ, azaz hogy bizonyos makroszkopikus mennyiségek az R_i értékeket veszik fel, valamilyen $t = t_0$ időpillanatból származik. Ez az a mikroállapotra vonatkozóan hiányos információ, amelynek birtokában becsülni akarjuk a rendszer időfejlődését a makroszkopikus jellemzők tükrében.

Az entrópia időderiváltja (a Schrödinger-képben):

$$\frac{dS}{dt} = -k\frac{d}{dt}Sp\left(\rho(t)\ln\rho(t)\right) = -kSp\left\{\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho(t)\ln\rho(t)\right)\right\}. \tag{1.98}$$

Használjuk fel a Liouville-egyenletet:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\left(\rho(t)\ln\rho(t)\right) &= \frac{\partial\rho}{\partial t}\ln\rho + \rho(t)\frac{\partial\ln\rho}{\partial t}\\ &= -\left\{\rho, H\right\}_P \ln\rho + \frac{\partial\rho}{\partial t} = -\left\{\rho, H\right\}_P\ln\rho - \left\{\rho, H\right\}_P\\ &= -\left\{\rho, H\right\}_P\ln\rho - \rho\left\{\ln\rho, H\right\}_P\\ &= -\left\{\rho\ln\rho, H\right\}_P = i[H](\rho\ln\rho). \end{aligned} \tag{1.99}$$

Innen következik, hogy

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= -kSp\left\{1i[H](\rho\ln\rho)\right\}\\ &= kSp\left\{\rho\ln\rho\left(i[H]1\right)\right\} = 0. \end{aligned} \tag{1.100}$$

Az entrópia időderiváltja tehát zérus.

Az eredmény összhangban van azzal, hogy a becslés hátterében álló mikroszkopikus dinamika szempontjából valamely kezdőfeltétel az ,,idők végezetéig" meghatározza az időfejlődést. A mozgásegyenletek alapján visszafelé mindig nyomon követhető, hogy a rendszer melyik állapotból fejlődött az adott végállapotba. Mikroszkopikusan a rendszer nem veszti el az ,,emlékezetét".

1.7.2 A makroszkopikus folyamatok irreverzibilitása

A statisztikus fizika egyik legnagyobb kihívása annak tisztázása, hogy makroszkopikus viselkedésük szempontjából a rendszerek mégis miért vesztik el az ,,emlékezetüket". A kérdést másképpen is megfogalmazhatjuk. A mikroszkopikus dinamika szempontjából az időnek nincsen kitüntetett iránya. A mozgásegyenletek az időmegfordítási transzformációval szemben invariánsak. Ezzel szemben az a tapasztalat, hogy a makroszkopikus testek számos folyamatát adott környezet esetén csak valamely irányban figyelhetjük meg, és az ellenkező irányban pedig nem. Pl. ha vezetőkörben áramot indítunk, akkor az lecseng, ha nem gondoskodunk a fenntartásáról, és az áram magától nem indul meg újra. A makroszkopikus folyamatok irreverzibilisek.

Ahhoz, hogy statisztikus becslési módszerünk számot tudjon adni a makrovilág folyamatainak irányítottságáról egy további elvre van szükségünk. Ezt az elvet akkor fogjuk alkalmazni, ha a rendszer mikroállapotáról rendelkezésünkre álló információ és becslésünk különböző időpontokra vonatkoznak. **Az elv kimondja, hogy a rendszer mikroállapotára vonatkozó információ az idő múlásával elévülhet.** Tegyük fel, hogy a rendszer mikroállapotára vonatkozó információnk, az R_i makroszkopikus mennyiségek ismerete a $t = t_0$ pillanatból származik. Az információ elévülésének elve értelmében $t > t_0$ pillanatban olyan fázissűrűséget kell használnunk a becsléshez, amelynek kisebb lehet az információ-tartalma, mint a $t = t_0$ pillanatbeli R_i adatokból az előítéletmentes becslés elve alapján meghatározott fázissűrűségnek. Minél nagyobb $t - t_0$, annál kisebb lehet a t pillanatra vonatkozó becsléshez használt fázissűrűség információ-tartalma. Másképpen az információ elévülésének elve megfogalmazható, mint a hiányzó információ vagyis az entrópia növekedésének elve: **Zárt rendszer entrópiája nem csökken.**

Az információ elévülésének az elve azt jelenti, hogy a becslésben nem a Liouville-egyenlet megoldásaként adódó fázissűrűséget kell használni.

Az még napjainkban is részben tisztázatlan kérdés, hogy az információ elévülésének elvét meg lehet-e dinamikai alapon érteni.

Zárt rendszer azon folyamatait, amelyek során az információ nem évül el, azaz az entrópia állandó marad, reverzibiliseknek nevezzük. Azokat a folyamatokat, amelyek során a zárt rendszer entrópiája nő, irreverzibilisnek nevezzük.

Szokás egy (változó) külső hatásoknak kitett rendszer folyamatát is reverzibilisnek nevezni, ha a rendszer ugyanazon állapotok fordított sorozatán át visszavihető kezdeti állapotába, mint amelyeken keresztül eljutott a végállapotába.

1.8 Összefoglalás

Ebben a fejezetben megismerkedtünk a statisztikus fizika alapelveivel. A makroszkopikus rendszerek viselkedésének leírásához a valószínűségszámítás eszközeihez folyamodtunk. Elvként fogadtuk el, hogy a makroszkopikus környezet egyértelműen meghatározza azokat a valószínűségeket, amelyekkel a rendszer az egyes mikroállapotokat felveszi. Ezen valószínűségekkel definiáltuk a statisztikus sokaságot. A mikroszkopikus mennyiségeknek megfelelő makroszkopikus dinamikai mennyiségeket sokaságátlagként értelmeztük. Az előítéletmentes becslés elve segítségével olyan becslési eljárást adtunk adott makroszkopikus feltételek között megvalósuló fizikai rendszer statisztikus sokaságának meghatározására, amely pontosan csak annyi információt használ fel, amennyi a mikroállapotra vonatkozóan a makroszkopikus feltételekben rejlik.

A makroszkopikus rendszer időbeli fejlődésének leírását visszavezettük a hozzá tartozó statisztikus sokaság időbeli fejlődésére. Megállapítottuk azonban, hogy a zárt (és az adiabatikus) rendszernek megfelelő statisztikus sokaság időbeli fejlődését leíró Liouville-egyenlet nem tud számot adni a makrovilágban lezajló folyamatok irreverzibilitásáról. Ezért elvként fogadtuk el, hogy a makrovilág folyamatai során a mikroállapotra vonatkozó kezdeti információ elévülhet. Nyitvahagytuk ugyanakkor azt a kérdést, hogy az információ elévülésének elvét hogyan kell egy következetes dinamikai leírásban érvényre juttatni.

2 EGYENSÚLYI SOKASÁGOK

Ebben a fejezetben olyan statisztikus fizikai rendszerekkel fogunk foglalkozni, amelyekben bármely makroszkopikus mennyiség értéke időben állandó. Az ilyen rendszereket statisztikus egyensúlyban lévő rendszereknek nevezzük. A statisztikus egyensúlyban lévő rendszerek különbözőek lehetnek aszerint, hogy milyen környezetben valósulnak meg. Most sorra vesszük a legfontosabb egyensúlyi rendszereket és a statisztikus sokaságok módszerével tárgyaljuk őket.

2.1 Statisztikus egyensúly

2.1.1 A statisztikus egyensúly feltétele

Statisztikus egyensúlyról akkor beszélünk, ha a rendszert jellemző bármely $< b >$ makroszkopikus mennyiség értéke időben állandó. A Schrödinger-képben:

$$\frac{d}{dt}\langle b\rangle = \frac{d}{dt}\int d\omega \rho(q,p;t) b^{(0)}(q,p) = 0, \tag{2.1}$$

ahonnan

$$\frac{\partial \rho(q,p;t)}{\partial t} = 0 \tag{2.2}$$

adódik az egyensúly szükséges és elégséges feltételéül. **Az egyensúlyi rendszert** tehát (a Schrödinger-képben) **időtől független** fázissűrűsséggel, azaz **statisztikus sokasággal kell leírni.**

2.1.2 Zárt rendszer egyensúlya

Zárt rendszer esetén a fázissűrűség (a Schödinger-képben) a Liouville-egyenletnek tesz eleget. Zárt rednszer egyensúlyának szükséges és elégséges feltétele tehát az, hogy

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\left\{\rho, H\right\}, \tag{2.3}$$

azaz hogy a fázissűrűség megmaradó mennyiség. Ez azt jelenti, hogy a fázissűrűség csak a rendszer mozgásállandóin keresztül függhet a rendszer általános koordinátáitól és impulzusaitól. **Egyensúlyi zárt rendszerhez tartozó statisztikus sokaság fázissűrűsége tehát csak a mozgásállandóktól függ.**

2.1.3 Tartállyal érintkező rendszer egyensúlya

Tegyük fel, hogy a vizsgált A rendszer hőtartállyal vagy hő- és részecsketartállyal áll kölcsönhatásban és van ezen kölcsönhatás révén egyensúlyban. Ennek következtében energia- ill. energia- és részecskecsere lehetséges a rendszer és B környezete, a tartály között. A rendszerben az $\mathcal{E}_A$ energia ill. az $\mathcal{E}_A$ energia és az $\mathcal{N}_A$ részecskeszám véletlenszerűen ingadozik. Az A rendszerből és B környezetéből álló teljes $U = A \cup B$ rendszerben azonban mindkettő megmarad. A B környezetet akkor nevezzük **tartály**nak, ha az E_B átlagos energiája és a részecskéinek N_B átlagos száma olyan nagy, hogy ahhoz képest az A rendszerrel való kölcsönhatás során bekövetkező $\mathcal{E}_B - E_B$ energia- ill. $\mathcal{N}_B - N_B$ részecskeszámingadozás elhanyagolható. Ha azt is feltesszük, hogy ezek az ingadozások az A rendszer E_A átlagos energiájához és N_A átlagos részecskeszámához képest is kicsinyek, akkor A-ban az $\mathcal{E}_A$ energia és az $\mathcal{N}_A$ részecskeszám közelítőleg állandó és egyenlő az átlagos értékével. Ekkor feltehetjük, hogy az A rendszer ilyen körülmények között megvalósuló egyensúlyát olyan fázissűrűség írja le közelítőleg, amely csak a rendszer („majdnem megmaradó") $\mathcal{E}_A$ energiájától ill. $\mathcal{E}_A$ energiájától és $\mathcal{N}_A$ részecskeszámától függ.

Ekkor a környezet és a vizsgált rendszer egymástól lényegében függetlenül veszik fel a mikroállapotaikat. Az U rendszerhez tartozó egyensúlyi sokaság fázissűrűsége az A rendszer és a B tartály fázissűrűségének szorzata:

1. az A rendszer a B hőtartállyal van egyensúlyban:

$$\rho_U(E_U; N_A + N_B) = \rho_B(E_U - \mathcal{E}_A, N_B)\rho_A(\mathcal{E}_A, N_A); \tag{2.4}$$

2. az A rendszer a B hő- és részecsketartállyal van egyensúlyban:

$$\rho_U(E_U; N_U) = \rho_B(E_U - \mathcal{E}_A, N_U - \mathcal{N}_A)\rho_A(\mathcal{E}_A, \mathcal{N}_A). \tag{2.5}$$

Annak a valószínűsége, hogy az A és a B részrendszerek milyen mikroállapotokat vesznek fel csupán annyiban nem független, hogy a teljes U rendszerben a megmaradási törvények nem sérülhetnek meg.

2.1.4 A sokaságátlag és az időátlag ekvivalenciájáról

Zárt, egyensúlyi rendszerrel kapcsolatban az alábbi **sejtés** nyert megfogalmazást. A rendszert jellemző bármely $b(q,p)$ fizikai mennyiség a rendszer időfejlődése során valahogyan változik, általában egy átlagos érték körül ingadozik. A sejtés az, hogy **zárt, egyensúlyi rendszerben tetszőleges** $b(q,p)$ **mennyiség időátlaga**, végtelenhez tartó átlagolási időt véve az átlagoláshoz, **megegyezik ezen mennyiség sokaságátlagával:**

$$\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T dtb\left(q(t),p(t)\right)=\int\frac{d\omega}{(2\pi\hbar)^s}b(q,p)\rho(q,p). \tag{2.6}$$

Ezt a sejtést sikerült elég általános feltételek esetén igazolni, noha jóllehet, mind a mai napig nem létezik teljesen általános érvényű bizonyítása. A sokaságátlagoknak az időátlagokkal való azonosságát így csak korlátozott érvénnyel tekinthetjük az egyensúlyi rendszerek esetében bizonyítottnak. Ennek ellenére elfogadjuk általános érvénnyel, elvként a makroszkopikus mennyiségek sokaságátlagokként történő értelmezését. Nem egyensúlyi rendszerek esetén egyébként sem használhatunk időátlagokat, legfeljebb csak lassan változó rendszerek esetében.

2.2 Az állapotsűrűség

2.2.1 Miért van szükség a mikroállapotok leszámlálására?

Mielőtt rátérnénk az egyensúlyi rendszerek részletes vizsgálatára, foglalkozzunk a rendszer lehetséges mikroállapotainak számával.

Vizsgáljuk meg, hogyan lehet a rendszer mikroállapotainak számát mennyiségileg jellemezni. Tesszük ezt azért, mert az eddigiekből már látszik, hogy a rendszer lehetséges mikroállapotainak száma a statisztikus leírásban fontos szerepet fog játszani. Valóban, a mechanikai mennyiségek makroszkopikus megfelelői sokaságátlagok, amelyek a mikroállapotokra történő összegzést tartalmaznak:

$$\langle b\rangle \quad = \quad \sum_r \rho_r b_r, \tag{2.7}$$

ahol b_r a b mennyiség értéke az r mikroállapotban. Hasonlóképpen az entrópia is összegzést tartalmaz a rendszer összes mikroállapotára.

Azt, hogy egy rendszernek melyek a lehetséges mikroállapotai, a kvantummechanika mondja meg. A mikroállapotok kimerítő jellemzése általában végesszámú, s darab fizikai mennyiség értékének megadásával tehető meg. Ezen mennyiségek értékei a valós számegyenesen folytonosan vagy diszkrét pontok módján helyezkednek el. Az állapotjellemzés egy lehetséges módja, hogy az állapot energiáját szerepeltetjük a mikroállapotot meghatározó fizikai mennyiségek teljes rendszerében. A mikroállapot jelölésére használt r index a fizikai mennyiségek teljes rendszere lehetséges értékeinek sorozatait jelenti. A továbbiakban ezek között mindig szerepeltetjük a rendszer energiáját. A mikroállapot kvantummechanikai megadásához nagyságrendileg annyi fizikai mennyiség értékét kell megadni, ahány részecskét tartalmaz a rendszer: $s \sim \mathcal{O}(N)$. Ebből következik, hogy a rendszernek nagyon sok azonos energiájú mikroállapota lehet, ha sok részecskét tartalmaz. Például, ha minden más, az állapot megadásához szükséges $s-1$ darab fizikai mennyiség az adott energiájú rendszerben csak két különböző értéket vehet fel, már akkor is 2^{s-1} az adott energiához tartozó mikroállapotok száma. Ha az n-edik energiaszinthez d_n lehetséges mikroállapot tartozik, akkor azt mondjuk, hogy ez az energiaszint d_n-szeresen elfajult. A rendszer Schrödinger-egyenletének megoldása szolgáltatja a rendszer lehetséges E_n energiaszintjeit és azok elfajultságának mértékét.

2.2.2 Az állapotsűrűség fogalma

A kötött állapotú kvantummechanikai rendszerek energiája diszkrét értékeket vehet fel, ha a rendszer rendezett mozgásától eltekintünk. Célszerű bevezetni**az $E_n < E$ energiájú mikroállapotok számát, a $\Sigma(E)$ állapotösszeget:**

$$\tilde{\Sigma}(E) \;=\; \sum_{n=0}^{\infty} d_n \Theta(E - E_n). \tag{2.8}$$

Itt az összegzés az energiaszintekre történik. A kvantummechanikai rendszereknek létezik egy legkisebb energiájú állapota, az $n=0$ alapállapot. Ez egyféleképpen tud megvalósulni, ezért az alapállapot nem elfajult: $d_0 = 1$. A fenti állapotösszegben az összegzés kiterjed az alapállapottól kezdve az összes olyan energiaszintre, amelynek az energiája nem haladja meg az E értéket. Nyilvánvalóan az állapotösszeg az E energiaváltozónak lépcsős függvénye. $\tilde{\Sigma}(E) = 0$, ha $E < E_0$; $\tilde{\Sigma}(E) = 1$, ha $E_0 < E < E_1$, stb. Az állapotösszeget felírhatjuk a mikroállapotokra történő összegzés alakjában is:

$$\tilde{\Sigma}(E) \;=\; \sum_r \Theta(E - E_r) \tag{2.9}$$

Az egységnyi energiaintervallumba eső mikroállapotok számát, a $\tilde{g}(E)$ állapotsűrűséget az

$$\tilde{\Sigma}(E) = \int_0^E dE' \tilde{g}(E') \tag{2.10}$$

összefüggéssel definiáljuk. Innen az állapotsűrűségre az alábbi kifejezést kapjuk:

$$\tilde{g}(E) = \frac{\partial\tilde{\Sigma}(E)}{\partial E} = \sum_{n=0}^{\infty} \delta(E - E_n)d_n = \sum_r \delta(E - E_r). \tag{2.11}$$

Amennyiben a rendszer energiaszintjei diszkrétek, akkor az így definiált állapotsűrűség az egyes energiaszinteknek megfelelő $E = E_r$ helyeken Dirac-delta szingularitással rendelkezik.

Általában a rendszer szomszédos energiaszintjeinek átlagos $D(E)$ energiakülönbsége monoton csökkenő függvény, a $D(E)/E$ relatív nívótávolság pedig szigorúan monoton csökken. Ezért az alapállapottól távol, azaz elegendően nagy gerjesztési energiájú rendszer esetén az állapotösszeg és a nívósűrűség is jól közelíthető folytonos függvénnyel. Folytonos, közelítő $g(E)$ állapotsűrűséghez úgy juthatunk, hogy a szingularitásokkal rendelkező $\tilde{g}(E)$ állapotsűrűség mozgó átlagát képezzük,

$$\int_{E-\frac{1}{2}\Delta E}^{E+\frac{1}{2}\Delta E} dE'\tilde{g}(E') \equiv g(E)\Delta E. \tag{2.12}$$

Az átlagoláshoz (pontosabban „simításhoz") olyan ΔE mozgó intervallumot használunk, amelyre $D(E) \ll \Delta E \ll E$ teljesül. Természetesen hasonlóan értelmezzük az állapotösszeg „simított" kifejezését, $\Sigma(E)$-t is mint az energia folytonos függvényét. A „simított" állapotösszeg és a simított állapotsűrűség között a kapcsolat:

$$\Sigma(E) = \int_0^E dE g(E). \tag{2.13}$$

2.2.3 Klasszikus mechanikai rendszer állapotsűrűsége

Végezetül foglalkozzunk klasszikus mechanikai rendszerek mikroállapotainak leszámlálásával. A naiv próbálkozás, hogy határozzuk meg a rendszerhez tartozó lehetséges (q,p) fázispontok számát, csődöt mond, hiszen azok számossága nem megszámlálható. A megoldás kulcsát az adja, hogy a klasszikus mechanikai rendszerek valójában olyan kvantummechanikai rendszerek, amelyekre a hatás értéke sok-sok nagyságrenddel meghaladja a Planck-állandó értékét. Ez makroszkopikus, elegendő gerjesztési energiával rendelkező rendszerek esetén általában teljesül. Másrészt, bármely elegendően nagy gerjesztési energiával rendelkező kvantummechanikai rendszerre érvényes az ún. kváziklasszikus közelítés. Ebben a közelítésben be lehet bizonyítani, hogy a rendszer minden mikroállapotához a $2s$ dimenziós fázistérben

$(2\pi\hbar)^s$ térfogatú fáziscella tartozik. Ebben a tényben jut kifejeződésre a Heisenberg-féle határozatlansági elv. Az a-adik részecskéhez tartozó (q_a, p_a) változópár tagjai egyidejűleg nem mérhetők tetszőleges pontossággal. Minden egyes koordinátának és impulzusnak létezik ugyan a q_a ill. p_a várhatóértéke, azonban a koordinátamérés és az impulzusmérés eredményének szórása van, amelyre

$$\Delta q_a \Delta p_a \sim 2\pi\hbar \tag{2.14}$$

teljesül. Ennek következtében az olyan mikroállapotok, amelyekben a független koordináta- és impulzusmérésekkel meghatározott (q,p) pontok azonos fáziscellába esnek, nem tekinthetők egymástól megkülönböztethetőnek. Ez azt jelenti, hogy egy klasszikus mechanikai viselkedést mutató kvantummechanikai rendszer lehetséges mikroállapotainak számát megkapjuk, hogyha a rendszer számára rendelkezésre álló fázistérfogatot osztjuk az egy mikroállapothoz tartozó fáziscella fázistérfogatával:

$$\begin{aligned} \Sigma(E) &= \int_{H\leq E} \frac{d\omega}{(2\pi\hbar)^s} \\ &= (2\pi\hbar)^{-s} \int d\omega \Theta\left(E - H(q,p)\right). \end{aligned} \tag{2.15}$$

Az állapotsűrűségre innen

$$g(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} = (2\pi\hbar)^{-s} \int d\omega \delta\left(E - H(q,p)\right) \tag{2.16}$$

adódik.

A kvantummechanikából még egy másik fontos dolog is következik a klasszikus mechanikai rendszerek mikroállapotainak számára vonatkozóan. Tegyük fel, hogy a rendszer azonos részecskékből pl. O_2 molekulákból, vagy elektronokból, stb. épül fel. Kvantummechanikai szempontból az azonos részecskék teljesen megkülönböztethetetlenek. Ezért nincsen mód különbséget tenni két olyan eset között, amelyik csak abban különbözik, hogy a részecskéket gondolatban másképpen sorszámozzuk. Ebből következően a klasszikus határesetben nem tehetünk különbséget két olyan állapot között, amelyek mindegyikében N db. részecske van elhelyezve ugyanazon (q_1, p_1), (q_2, p_2), stb. koordinátájú és impulzusú állapotokban, csak a részecskéket másképpen permutálva helyeztük el ezekben az állapotokban. Valamennyi $N!$ mikroállapot, amelyet a részecskék permutációjával kapunk, azonos. Nincsen olyan mérés, amelyik különbséget tudna köztük tenni. A mikroállapotok száma tehát azonos részecskékből álló rendszer esetén a korábban kiszámolthoz képest $1/N!$ tényezővel szorzandó:

$$\Sigma_a(E) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^s}\int d\omega\Theta\left(E - H(q,p)\right) \tag{2.17}$$

$$g_a(E) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^s}\int d\omega\delta\left(E - H(q,p)\right) \tag{2.18}$$

Az $1/N!$ tényezőt Gibbs-féle korrekciós tényezőnek nevezik. Ha a rendszer N_1, N_2, stb. számú különböző típusú azonos részecskékből épül fel, akkor a mikroállapotok számát értelemszerűen az $(N_1!N_2!\ldots)^{-1}$ tényezővel kell helyesbíteni.

Több, különböző típusú részecskét tartalmazó rendszer entrópiája a részecske-azonosság figyelembevételével

$$S = -\int \frac{d\omega}{(2\pi\hbar)^s N_1!N_2!\ldots}\rho(q,p)\ln\rho(q,p) \tag{2.19}$$

alakot ölt.

2.2.4 Mitől függ az állapotsűrűség?

Végezetül figyeljünk fel a következő fontos körülményre. A rendszer Hamilton-függvénye általában függ a rendszert jellemző additív megmaradó mennyiségektől, mint amilyen a rendszer V térfogata, részecskéinek N száma, q töltése, $\vec{d}$ elektromos és $\vec{m}$ mágneses dipólmomentuma stb. Ezenkívül a Hamilton-függvény paraméterként tartalmazhat (általában időtől is függő) külső tereket. Általában a megmaradó mennyiségek és a külső terek különböző rögzített értékei esetén, más és más a rendszer állapotsűrűsége. Így a rendszer állapotsűrűsége a rendszert jellemző X_i additív megmaradó mennyiségek és a ξ_j külső terek függvénye:

$$g = g\left(E, X_i, \xi_j\right). \tag{2.20}$$

Hasonlóképpen a rendszer energiaszintjeinek helyzete is az X_i és ξ_j paraméterek függvénye:

$$E_r = E_r(X_i, \xi_j). \tag{2.21}$$

2.2.5 Speciális fizikai rendszerek állapotsűrűsége

A lineáris harmonikus oszcillátor állapotsűrűsége állandó. A dobozba zárt szabad részecske állapotsűrűsége a részecske energiájának négyzetgyökével

arányosan nő. A gázok, folyadékok és a szilárdtestek olyan sokrészecskés rendszerek, amelyeknek állapotsűrűsége általában az energia hatványfüggvénye szerint nő, a hatványkitevő a részecskeszám (a szabadsági fokok számának) nagyságrendjébe esik. Az atommagok állapotainak sűrűsége a hatványfüggvénynél gyorsabban nő az $E - E_0$ gerjesztési energiával:

$$g(E) \sim \exp\left\{a\sqrt{E - E_0}\right\}, \tag{2.22}$$

ahol $a > 0$ állandó. Még érdekesebb a hadronok állapotsűrűsége, ami a hadronok $E = Mc^2$ nyugalmi energiájával (M tömegével) exponenciálisan nő:

$$\rho(M) \sim \exp\left\{bMc^2\right\}, \tag{2.23}$$

ahol $b > 0$ állandó.

A fenti esetekben a rendszereket az jellemzi, hogy az energiaspektrumuk alulról korlátos, de felülről nem. Vannak egészen különleges viselkedésű mágneses rendszerek, amelyeknek az energiaspektruma nemcsak alulról, hanem felülről is korlátos. Ilyen esetben az állapotsűrűségnek valahol a minimális és a maximális energia között maximuma van és a minimális és a maximális energiához közeledve az állapotsűrűség értéke egyaránt zérushoz tart.

A fentiek alátámasztására a C. Függelékben mutatunk néhány példát.

2.3 Mikrokanonikus sokaság

2.3.1 A mikrokanonikus sokaság fogalma

Tekintsünk egy rendszert, amely zárt, vagy környezetével való kölcsönhatása külső terek segítségével írható le. A külső terek időben állandóak, vagy olyan lassan változnak, hogy a rendszer számára elegendő idő áll rendelkezésre, hogy mindig felvegye a terek pillanatnyi értékéhez tartozó egyensúlyi állapotot. A rendszer energiája azon idő alatt állandónak tekinthető, amelyre az egyensúly beállásához szükség van. Az ilyen tulajdonságú rendszer egyensúlyi állapotához tartozó statisztikus sokaságot mikrokanonikus sokaságnak nevezzük.

A valóságos rendszerek hőszigetelése mindig csak közelítőleg valósítható meg. Ez azt jelenti, hogy a majdnem zárt rendszer energiája egy $(E, E+\Delta E)$ intervallumba esik, ahol $\Delta E \ll E$, ha jó a hőszigetelés.

2.3.2 Mikrokanonikus fázissűrűség

A mikrokanonikus sokaság a legsajátosabb egyensúlyra vonatkozik, amikor a rendszer zártsága miatt a környezet egyetlen megmaradó mennyiség értékének kialakulását sem tudja befolyásolni. Ilyenkor az előítéletmentes becslés elve azt mondja, hogy azt a fázissűrűséget kell használni, amely a hiányzó információt, azaz az entrópiát minden mellékfeltétel nélkül maximálissá teszi. Ez nem más, mint

$$\rho(q,p)|_{\text{lehetséges állapotok}} = e^{\Omega} = \text{const.}, \tag{2.24}$$

amelynek értékét a

$$\int_{(\Gamma)} \frac{d\omega}{(2\pi\hbar)^s}\rho(q,p) = 1 \tag{2.25}$$

normálási feltétel határozza meg. A zártság nem a megmaradó fizikai mennyiségek értékére jelent megszorítást, hanem a fázistér azon Γ tartományát korlátozza, amelyet a rendszer lehetséges mikroállapotai jelölnek ki.

A kezdőfeltételek rögzítik a rendszer $H(q,p) = E$ energiáját. Igy a rendszer a fázistér $H(q,p) = E$ hiperfelületén mozoghat. A zártság fázisteret korlátozó szerepét beolvaszthatjuk a fázissűrűségbe Dirac-delta függvény segítségével, amely a fázistérfogatra vett integrált a $H(q,p) = E$ hiperfelületre korlátozza. Az alábbiakban ezt megmutatjuk és egyúttal meghatározzuk a fázissűrűség értékét.

Statisztikus egyensúly esetén a zárt rendszer sokaságának fázissűrűsége tehát állandó, azaz minden lehetséges mikroállapot egyenlően valószínű. Jelölje $\Gamma(E, X_i, \xi_j; \Delta E)$ az $(E, E+\Delta E)$ intervallumba eső energiájú mikroállapotok számát, ha a rendszert (az energián túl) az X_i additív megmaradó mennyiségek jellemzik és ξ_j adott külső tereket jelölnek. A $H(q,p;X_i,\xi_j) = E$ és $H(q,p;X_i,\xi_j) = E+\Delta E$ hiperfelületek közti fázistérfogat bármely $d\omega$ elemében a mikroállapotok száma

$$\frac{d\omega}{(2\pi\hbar)^s N!} \tag{2.26}$$

és annak a valószínűsége, hogy ezek az állapotok a sokaságban szerepelnek,

$$\frac{1}{\Gamma(E, X_i, \xi_j; \Delta E)}. \tag{2.27}$$

Ezért a sokaságban az ilyen $d\omega$ fázistérfogatelemek

$$\frac{d\omega}{(2\pi\hbar)^s N!}\frac{1}{\Gamma\left(E, X_i, \xi_j; \Delta E\right)} = \rho(q,p)\frac{d\omega}{(2\pi\hbar)^s N!} \tag{2.28}$$

valószínűséggel vannak jelen. A többi mikroállapot, amely nem esik a $H(q,p;X_i,\xi_j) = E$ és $H(q,p;X_i,\xi_j) = E + \Delta E$ hiperfelületek közé, nem szerepel a mikrokanonikus sokaságban. A továbbiakban a Hamilton-függvényben nem jelöljük annak függését az X_i, ξ_j paraméterektől. Felhasználva, hogy

$$\begin{aligned}\frac{\Theta\left(E+\Delta E - H(q,p)\right) - \Theta\left(E - H(q,p)\right)}{\Delta E}\Delta E = \frac{\Delta\Theta}{\Delta E}\Delta E = \\ = \begin{cases} 1, & \text{ha} \quad E \le H(q,p) \le E + \Delta E \\ 0, & \text{egyébként,}\end{cases}\end{aligned} \tag{2.29}$$

írhatjuk, hogy

$$\rho(q,p) = \frac{1}{\Gamma\left(E, X_i, \xi_j; \Delta E\right)}\frac{\Theta\left(E+\Delta E - H(q,p)\right) - \Theta\left(E - H(q,p)\right)}{\Delta E}\Delta E \tag{2.30}$$

A $\Delta E \to 0$ határesetben

$$\begin{aligned}\Gamma\left(E, X_i, \xi_j; \Delta E\right) &= \Sigma\left(E + \Delta E, X_i, \xi_j\right) - \Sigma\left(E, X_i, \xi_j\right) \\ &\approx \frac{\partial \Sigma\left(E, X_i, \xi_j\right)}{\partial E}\Delta E = g(E, X_i, \xi_j)\Delta E\end{aligned} \tag{2.31}$$

és

$$\lim_{\Delta E \to 0}\frac{\Theta\left(E + \Delta E - H\right) - \Theta(E - H)}{\Delta E} = \delta(E - H). \tag{2.32}$$

Ezeket felhasználva a mikrokanonikus sokaság fázissűrűségére a

$$\rho(q,p) = \frac{1}{g(E, X_i, \xi_j)}\delta\left(E - H(q,p)\right) \tag{2.33}$$

kifejezés adódik.

2.3.3 Mikrokanonikus állapotösszeg és entrópia

A mikrokanonikus sokaság entrópiájára az alábbi eredményt kapjuk:

$$\begin{aligned} S &= -k\int\frac{d\omega}{(2\pi\hbar)^s N!}\frac{1}{\Gamma}\Delta\Theta\ln\left(\frac{\Delta\Theta}{\Gamma}\right) = -k\int\frac{d\omega}{(2\pi\hbar)^s N!}\Delta\Theta\frac{1}{\Gamma}\ln\frac{1}{\Gamma} \\ &= k\Gamma\cdot\frac{1}{\Gamma}\ln\Gamma = k\ln\Gamma = k\ln\frac{\Delta\omega}{(2\pi\hbar)^s} - k\ln N!\end{aligned} \tag{2.34}$$

Itt felhasználtuk, hogy az $(E, E + \Delta E)$ energia-intervallumba eső energiájú mikroállapotok száma

$$\Gamma\left(E, X_i, \xi_j; \Delta E\right) = \int \frac{d\omega}{(2\pi\hbar)^s N!} \Delta\Theta = \frac{\Delta\omega}{(2\pi\hbar)^s N!} \quad , \tag{2.35}$$

ahol $\Delta\omega$ az E és $E + \Delta E$ hiperfelületek által határolt fázistérfogat. A sokaság entrópiája tehát

$$S = k \ln \Gamma\left(E, X_i, \xi_j\right). \tag{2.36}$$

A mikrokanonikus értelmezés szerint az entrópia a rendszer mikroállapotai számának logaritmusa.

2.4 Kanonikus sokaság

2.4.1 A kanonikus sokaság fogalma

Tekintsük az A rendszert, amely a B hőtartállyal termikus kölcsönhatásban van. Ez azt jelenti, hogy A és B között rendezetlen munkavégzés révén energiaátadás történik. Ugyanakkor, mivel nincsen rendezett munkavégzés, az A test minden további additív jellemzője, amely az $U = A \cup B$ teljes rendszerben megmaradó, az A-ra nézve is megmaradó. Az A rendszer $H_A^0(q, p)$ energiája azonban véletlenszerűen változik, és ha beáll az egyensúly, akkor a B hőtartály által megszabott E egyensúlyi érték körül ingadozik. **A hőtartállyal termikus egyensúlyban levő rendszerhez tartozó statisztikus sokaságot nevezzük kanonikus sokaságnak.**

2.4.2 A kanonikus fázissűrűség

A kanonikus sokaság tehát olyan egyensúlyi rendszerhez tartozó statisztikus sokaság, amelynek átlagos energiáját a környezet szabja meg. Ekkor az előítéletmentes becslés elvét a

$$\langle H_A^0(q, p) \rangle = E \tag{2.37}$$

mellékfeltétel figyelembevételével kell alkalmazni. A becslést a

$$\rho(q, p) = \exp\left\{\Omega - \beta H_A^0(q, p)\right\} \tag{2.38}$$

fázissűrűséggel kell végezni, ahol β-t a mellékfeltételből, $\Omega = \Omega(\beta)$-t pedig a fázissűrűség normálásával kell meghatározni.

Miután a kanonikus fázissűrűség csak a rendszer $\mathcal{E}_A = H_A^0(q,p)$ energiájától függ, azért minden olyan mikroállapot egyenlően valószínű, amelynek az energiája adott $\mathcal{E}_A$. Annak a valószínűsége, hogy a sokaságban előfordul az $[\mathcal{E}_A, \mathcal{E}_A + d\mathcal{E}_A]$ intervallumba eső energiaszint,

$$P(\mathcal{E}_A)d\mathcal{E}_A \quad = \quad e^{-\beta\mathcal{E}_A}g(\mathcal{E}_A)d\mathcal{E}_A, \tag{2.39}$$

az $\mathcal{E}_A$ energiaszint $e^{-\beta\mathcal{E}_A}$ betöltési valószínűségének és a $g(\mathcal{E}_A)$ állapotsűrűségnek a szorzatával arányos.

A fázissűrűség normálásából következik, hogy $\Omega = -\ln Z(\beta)$, ahol

$$Z(\beta) \quad = \quad \int d\omega\rho = \int_0^\infty d\mathcal{E}g(\mathcal{E})e^{-\beta\mathcal{E}} \tag{2.40}$$

az **ún. kanonikus állapotösszeg.**

2.4.3 A kanonikus sokaság fizikai háttere

A fenti eredményhez egy másik úton, közvetlen fizikai megfontolások alapján is el lehet jutni. Az $U = A \cup B$ teljes rendszer zárt, így mikrokanonikus sokasággal írható le. Az U rendszer ρ_U fázissűrűsége csak a rendszert jellemző megmaradó mennyiségek függvénye. Éljünk azzal a feltevéssel, hogy a környezet V_B térfogata sokkal nagyobb, mint az A rendszer térfogata, $V_B \gg V_A$. Ekkor az energiaviszonyok is hasonlóak:

$$H_U = H_A^0 + H_B^0 + H_{AB}, \qquad \text{ahol} \qquad H_B^0 \gg H_A^0. \tag{2.41}$$

Másrészt ilyenkor $H_B^0 \gg \mid H_{AB} \mid$ lehet, hiszen H_B^0 a környezet térfogatával, míg $\mid H_{AB} \mid$ a környezet és a vizsgált A test érintkezési felületének közelében levő keskeny sáv térfogatával arányos, amelynek vastagságát a részecskék (effektív) hatótávolsága szabja meg. Ha a részecskék (effektív) hatótávolsága valóban kicsi, akkor az alábbi megfontolások alkalmazhatóak.

A $\mid H_{AB} \mid$ kölcsönhatási energia elhanyagolható a környezet energiájához képest. Ezért egyensúly esetén a környezet energiája csak kicsiny értékkel fog ingadozni, amelynek nagyságrendje $\mid H_{AB} \mid / N_{AB}$, ahol N_{AB} a felületi kölcsönhatásban résztvevő részecskepárok száma. Másképpen ez azt jelenti, hogy beszélhetünk B mikroállapotainak betöltési valószínűségéről az A rendszertől függetlenül.

Legyen a teljes U rendszer energiája ΔE pontossággal E_U. Ha az A rendszer éppen az r mikroállapotban van, amelynek E_r az energiája, akkor a környezet energiája $E_B = E_U - E_r \approx E_U$, mert $E_r \ll E_U$. Ha a rendezetlen energiacsere folytán az A rendszer $\mathcal{E}_A$ energiája a különböző E_r energiaértékek között véletlenszerűen ,,ugrál", akkor a környezet energiája csak nagyon kicsit ingadozik. Annak a ρ_r valószínűsége, hogy az A rendszer az egyik, E_r energiájú r mikroállapotban található, megegyezik annak a valószínűségével, hogy a B környezet $E_U - E_r$ energiájú. Így

$$\rho_r = \frac{\Gamma_B\left(E_U - E_r, X_{iU} - X_i, \xi_j\right)}{\Gamma_U\left(E_U, X_{iU}, \xi_j\right)}, \tag{2.42}$$

ahol Γ_B illetve Γ_U a B illetve U rendszer mikroállapotainak száma. A ξ_j külső tereket jelöl, melyek értéke adott. Az X_{iU} és X_i megmaradó, additív mennyiségek, amelyek értéke mind az U, mind az A rendszerre nézve állandó.

Fejtsük sorba ρ_r számlálóját a kicsiny, változó (ingadozó) értékű E_r mennyiség szerint:

$$\begin{aligned}
\rho_r &\approx \left[\Gamma_B(E_U, X_{iB}, \xi_j) - \frac{\partial \Gamma_B}{\partial E}\,|_{E_U} \cdot E_r\right] \frac{1}{\Gamma_u(E_U, X_{iU}, \xi_j)} \\
&= \frac{\Gamma_B(E_U, X_{iB}, \xi_j)}{\Gamma_U(E_U, X_{iU}, \xi_j)}\left[1 - \frac{\partial \ln \Gamma_B}{\partial E}\,|_{E_U} \cdot E_r\right] \\
&\approx \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}.
\end{aligned} \tag{2.43}$$

Itt a β paraméter a környezetet jellemzi,

$$\beta = -\frac{\partial \ln \Gamma_B}{\partial E}\,|_{E_U}\,. \tag{2.44}$$

Az egyensúlyi ρ_r eloszlásban szereplő állandó együttható kifejezhető a normálási feltétel segítségével a β paraméterrel:

$$1 = \sum_r \rho_r = \frac{1}{Z}\sum_r e^{-\beta E_r}, \tag{2.45}$$

ahonnan

$$Z(\beta) = \sum_r e^{-\beta E_r}. \tag{2.46}$$

A $Z(\beta)$ mennyiség az ún. $e^{-\beta E_r}$ Boltzmann-faktorok összege az összes r mikroállapotra vonatkozóan. Ezért nevezzük $Z(\beta)$-t kanonikus állapotösszegnek. Mivel az r mikroállapot E_r energiája és elfajultságának mértéke függ az A testet jellemző megmaradó fizikai mennyiségek rögzített X_i értékétől és a külső terek rögített ξ_j értékétől, azért a kanonikus állapotösszeg is függ ezektől a mennyiségektől:

$$\begin{aligned} Z = Z(\beta, X_i, \xi_j) &= \sum_r \exp\{-\beta E_r(X_i, \xi_j)\} \\ &= \sum_m d_m(X_i, \xi_j) \exp\{-\beta E_m(X_i, \xi_j)\}. \end{aligned} \tag{2.47}$$

Itt az m szerinti összegzés az energiaszintekre történő összegzést jelöl és $d_m(X_i, \xi_j)$ az E_m energiaszinthez tartozó mikroállapotok száma, azaz az E_m energiaszint elfajultságának foka.

2.4.4 Belső energia

Mint az a fázissűrűség normálásából következik, az Ω paraméter a Z állapotösszeggel $\Omega(\beta) = -\ln Z(\beta)$ kapcsolatban áll. Az állapotösszeget β szerint deriválva az A rendszer energiájának várható értékét kapjuk:

$$\begin{aligned} < H_A^0 >= E &= \sum_r E_r \rho_r = \frac{1}{Z} \sum_r E_r e^{-\beta E_r} \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\partial \ln Z}{-\partial \beta} = \frac{\partial \Omega}{\partial \beta} \equiv U. \end{aligned} \tag{2.48}$$

Az A rendszer energiájának E várható értékét belső energiának nevezzük és U-val jelöljük. (Csak nyugalomban levő rendszert vizsgálunk.) Az energia várható értékére és a kanonikus állapotösszegre kapott összefüggést felhasználhatjuk arra, hogy meghatározzuk belőle a β paramétert, mint az A rendszer energiája várható értékének és additív, megmaradó X_i fizikai jellemzőinek ill. az esetleg jelenlevő állandó ξ_j külső tereknek a függvényét:

$$\beta = \beta(U, X_i, \xi_j). \tag{2.49}$$

A környezetével termikus kölcsönhatásban álló rendszer sokaságának eloszlásfüggvénye

$$\rho_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z(\beta; X_i, \xi_j)}. \tag{2.50}$$

Ez az ún. **Boltzmann-eloszlás. A környezet meghatározza a β paraméter értékét, s annak révén azt, hogy mi lesz egyensúlyi állapotban az energia várható értéke.**

A kanonikus sokaság eloszlása a klasszikus határesetben

$$\rho(q,p) = \frac{\exp\left\{-\beta H_A^0(q,p;X_i,\xi_j)\right\}}{Z(\beta;X_i,\xi_j)}, \tag{2.51}$$

ahol

$$Z(\beta;X_i,\xi_j) = e^{-\Omega} = e^{-F/kT} \int \frac{d\omega}{N!(2\pi\hbar)^s} \exp\Big\{-\beta H_A^0(q,p;X_i,\xi_j)\Big\}. \tag{2.52}$$

2.4.5 A kanonikus entrópia

A környezetével termikus egyensúlyban lévő rendszer entrópiája definició szerint:

$$\begin{aligned} S &= -k\sum_r \rho_r \ln \rho_r = -\sum_r \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}\left(-\beta E_r - \ln Z\right) \\ &= k(\beta U + \ln Z), \end{aligned} \tag{2.53}$$

azaz részletesen kiírva a változókat

$$S(U,X_i,\xi_j) = k\beta(U,X_i,\xi_j)U + k\ln Z\left(\beta(U,X_i,\xi_j),X_i,\xi_j\right). \tag{2.54}$$

Ahhoz a fontos eredményhez jutottunk, hogy **a környezetével termikus egyensúlyban levő rendszer entrópiája a rendszer belső energiájának, az X_i additív megmaradó mennyiségeknek és a ξ_j külső tereknek a függvénye. $S(U,X_i,\xi_j)$ megadja az összetartozó belső energia és entrópia értékeket a különböző hőmérsékletű környezetekkel érintkezésben megvalósuló egyensúlyi állapotokban.**

2.4.6 Kanonikus hőmérséklet

A β paraméter kifejezhető mint az $S(U,X_i,\xi_j)$ entrópia belső energia szerinti parciális deriváltja:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(U,X_i,\xi_j)}{\partial U} &= k\left(\frac{\partial\beta}{\partial U}\cdot U + \beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial\beta}\frac{\partial\beta}{\partial U}\right) \\ &= k\left(\frac{\partial\beta}{\partial U}\cdot U + \beta - U\frac{\partial\beta}{\partial U}\right) = k\beta. \end{aligned} \tag{2.55}$$

Az A rendszer T hőmérsékletét a fenti összefüggés alapján értelmezzük A tetszőleges egyensúlyi állapotában:

$$T = \frac{1}{k\beta(U,X_i,\xi_j)} = \left[\frac{\partial S(U,X_i,\xi_j)}{\partial U}\right]^{-1} = \frac{1}{k}\left[\frac{\partial I(U,X_i,\xi_j)}{\partial U}\right]^{-1}. \tag{2.56}$$

A hőmérséklet ezen definíciója során felhasználtuk azt a specifikus $S(U, X_i, \xi_j)$ függvényt, amely környezetével termikus egyensúlyban lévő rendszer esetén megadja az entrópiának a rendszer belső energiájától és egyéb jellemzőitől való függését. Ez az entrópia-függvény a kanonikus sokasághoz, a környezettel termikus kölcsönhatás révén megvalósuló egyensúlyhoz kötött. Ez azt jelenti, hogy semmi sem garantálja, hogy ha ugyanennek a rendszernek az egyensúlya más környezeti feltételek között valósul meg, akkor az entrópia-függvény ugyanaz marad. Ezért az itt bevezetett hőmérséklet-fogalom is a termikus egyensúlyhoz kötött.

A k állandó számértéke és dimenziója attól függ, hogy a T hőmérsékletet milyen egységben kívánjuk mérni. A magfizikában például a hőmérsékletet energiaegységekben szokás mérni, ekkor $k = 1$ a szokásos választás. A fizika többi területein a víz hármasponti hőmérsékletét választják 273.16 egységnek. Az így nyert hőmérsékleti skála egységét Kelvin foknak nevezik. A választást az indokolja, hogy a hármaspont, amelyben a víz szilárd- (jég-), folyadék- és gőz-fázisa egyensúlyban van, csak egyetlen nyomás-hőmérséklet értékpárnál valósul meg. Ezek az értékek függetlenek az egyensúlyban levő fázisok arányától. A hármaspontban $\left[\frac{\partial I}{\partial U}\right]^{-1}_{H_2O,h.p.}$ egy rögzített érték (mindhárom fázis esetén azonos). Így elfogadva a $T_h = 273.16K$ választást a hármasponti hőmérsékletre, a k állandó értéke is rögzítetté válik:

$$k = \frac{1}{273.16K}\left[\frac{\partial I}{\partial U}\right]^{-1}_{H_2O,h.p.} = 1.38 \cdot 10^{-23} J/K. \tag{2.57}$$

Ennek értékét többnyire közvetve, olyan ismert mennyiségű ideális gáz térfogatának és nyomásának mérésével határozzuk meg az ideális gáz állapotegyenletéből, amelynek hőmérséklete a hármasponti hőmérséklet. Az így kapott érték a k Boltzmann-állandó.

2.4.7 A szabadenergia

Az általános megfontolásokból tudjuk, hogy a kanonikus sokaság a sokaság elemeinek a rendszer mikroállapotain való legvalószínűbb eloszlása azon eloszlások közül, amelyekhez az energia adott E várható értéke tartozik.

A kanonikus eloszlás egyúttal maximálissá teszi az entrópiát azon feltétel mellett, hogy az energia várható értéke E rögzített érték. Ha az

$$S[\rho_r] - \lambda \sum_r \rho_r - k\beta E[\rho_r] \tag{2.58}$$

funkcionálnak maximuma van, akkor az

$$\mathcal{F}[\rho_r] = E[\rho_r] - \frac{1}{k\beta} S[\rho_r] \tag{2.59}$$

funkcionálnak minimuma van a kanonikus eloszlást helyettesítve ρ_r helyébe. Az $\mathcal{F}[\rho_r]$ funkcionált **szabadenergia-funkcionál**nak nevezzük. Ha behelyettesítjük $\mathcal{F}[\rho_r]$-be a kanonikus eloszlást, akkor **az** A **rendszer szabadenergiáját** kapjuk, amely az egyensúlyi állapotban van értelmezve:

$$\begin{aligned} F(\beta, X_i, \xi_j) &= \mathcal{F}\left[\frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}\right] \\ &= U(\beta, X_i, \xi_j) - \frac{1}{k\beta} S(\beta, X_i, \xi_j). \end{aligned} \tag{2.60}$$

A szabadenergia-funkcionál segítségével a rendszer egyensúlyi állapotát az entrópia feltételes maximumának keresése helyett a szabadenergia feltétel nélküli minimumának keresésére vezettük vissza.

A szabadenergia egyensúlyi állapotban közvetlenül kifejezhető a kanonikus állapotösszeggel:

$$F = U - \frac{1}{k\beta} S = U - \frac{1}{\beta}(\beta U + \ln Z) = -kT \ln Z. \tag{2.61}$$

A szabadenergia a belső energia Legendre-transzformáltja:

$$F(T) = U(S) - TS, \tag{2.62}$$

ahol

$$T = \frac{\partial U(S)}{\partial S} \quad , \quad S = -\frac{\partial F(T)}{\partial T}. \tag{2.63}$$

2.4.8 Energiaeloszlás kanonikus sokaságban

Annak a valószínűsége, hogy a kanonikus sokaság valamely elemét $(E, E + dE)$ energiájú állapotban találjuk,

$$P(E)dE = \sum_{E \le E_r \le E + dE} \rho_r = g(E) \frac{e^{-\beta E}}{Z} dE. \tag{2.64}$$

Mivel

$$\int_0^\infty P(E)dE = 1, \tag{2.65}$$

az állapotösszeg

$$Z = \int_0^\infty dE g(E) e^{-\beta E} \tag{2.66}$$

alakba is átírható.

A $P(E)$ energiaeloszlásnak többnyire maximuma van valamely E^* energiánál, mert $g(E)$ rendszerint monoton növekvő függvény, míg a Boltzmann-faktor szigorúan monoton csökken az energiával. A szélsőérték szükséges feltétele

$$0 = \frac{dP}{dE} = \frac{\partial g}{\partial E} e^{-\beta E} - \beta g e^{-\beta E} = \left(\frac{1}{g} \frac{\partial g}{\partial E} - \beta \right) g e^{-\beta E}, \tag{2.67}$$

azaz

$$\frac{1}{g} \frac{\partial g}{\partial E} \mid_{E=E^*} = \beta \tag{2.68}$$

határozza meg a szélsőérték helyét. Fejtsük sorba $\ln P(E)$-t $E = E^*$ körül:

$$\ln P(E) \simeq \ln P(E^*) + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dE^2} \ln P(E) \mid_{E^*} (E - E^*)^2 + \ldots \tag{2.69}$$

ahol

$$\frac{d^2}{dE^2} \ln P(E) \mid_{E^*} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{g} \frac{\partial g}{\partial E} \right) \mid_{E^*} = \frac{\partial^2 \ln g}{\partial E^2} \mid_{E^*} . \tag{2.70}$$

A kanonikus sokaságot olyan rendszerre vezettük be, amelynek energiája csak kicsiny ingadozást mutat a környezet energiájához képest. Ez a feltevésünk csak akkor teljesülhet, ha $P(E)$-nek maximuma van, vagyis

$$-a = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln g}{\partial E^2} \mid_{E^*} < 0. \tag{2.71}$$

Ha az állapotsűrűség logaritmusának energia szerinti második deriváltja negatív, akkor a kanonikus sokaság értelmezhető, és az energiaeloszlás a maximumhely közelében normális eloszlással közelíthető:

$$P(E) \simeq P(E^*) e^{-a(E-E^*)^2}. \tag{2.72}$$

A (2.71) egyenlőtlenség annak a szükséges feltétele, hogy a vizsgált rendszer hőtartállyal termikus egyensúlyban lehessen. Ha ez a feltétel nem teljesül, akkor nincsen olyan hőtartály, amellyel a rendszer egyensúlyban lehetne.

N-részecskés rendszer esetén becslő jelleggel írhatjuk, hogy

$$g \sim E^{3N}, \quad \frac{3N}{E^*} \sim \beta \Rightarrow E^* \sim \frac{3N}{\beta}, \tag{2.73}$$

$$a \sim \frac{1}{2}\frac{3N}{E^{*2}} \sim \frac{1}{2}\frac{\beta^2}{3N}. \tag{2.74}$$

Az energia ingadozását annak a Gauss-eloszlásból meghatározott relatív szórásával jellemezzük:

$$\frac{(2a)^{-1/2}}{E^*} \approx \frac{(3N/\beta^2)^{1/2}}{3N/\beta} = \frac{1}{\sqrt{3N}} \sim O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right). \tag{2.75}$$

Az energia relatív ingadozása tehát a részecskeszám négyzetgyökével fordítottan arányos. Termikus egyensúlyban lévő makroszkopikus rendszer energiájának ingadozása így rendkívül kicsi ($N \sim 10^{23}$, $1/\sqrt{N} \sim 10^{-11}$).

2.4.9 Hőmérséklet-kiegyenlítődés és termikus egyensúly

Az előzőekben olyan A rendszer egyensúlyát vizsgáltuk, amely termikus kölcsönhatásban van egy nagyméretű testtel, amelyet környezetnek neveztünk. A környezet olyan nagy, hogy a vizsgált rendszer energiaingadozásai következtében a környezet elhanyagolhatóan kicsiny energiaváltozásokat szenved. A környezet statisztikus tulajdonságait az A rendszer nem tudja befolyásolni. Az ilyen feltevésnek elegettevő B környezetet hőtartálynak szoktuk nevezni.

Most vizsgáljuk meg két egymással termikusan kölcsönható A_1 és A_2 rendszer egyensúlyát olyan esetben, amikor a testek energiái azonos nagyságrendbe esnek. Az A_1 (ill. A_2) rendszer egyensúlyi állapotait az $S_1(U_1)$ (ill. $S_2(U_2)$) entrópia - belsőenergia összefüggés jellemzi.

Feltesszük, hogy a termikus kölcsönhatásért felelős kölcsönhatási energia az A_1 és A_2 közös határfelületének közelében elhelyezkedő részecskepárok számával arányos, s így sokkal kisebb mint A_1 illetve A_2 saját energiája. Ekkor az $A = A_1 \cup A_2$ rendszer Hamilton-függvénye közelítőleg

$$H_A = H_1 + H_2. \tag{2.76}$$

Ilyenkor A állapotai úgy jellemezhetők, hogy A_1 és A_2 állapotát egymástól függetlenül megadjuk. Ennek megfelelően A valamely $(r_1 r_2)$ mikroállapotának ρ_r valószínűsége előállítható mint azon független ρ_{r_1}, ρ_{r_2} valószínűségek szorzata, hogy A_1

illetve A_2 az r_1 illetve r_2 állapotban van:

$$\rho_r = \rho_{r_1}\rho_{r_2}. \tag{2.77}$$

Az A rendszer entrópiája

$$\begin{aligned} S_A &= -k\sum_r \rho_r \ln\rho_r = -k\sum_{r_1}\sum_{r_2}\rho_{r_1}\rho_{r_2}\ln(\rho_{r_1}\rho_{r_2}) \\ &= -k\sum_{r_1}\sum_{r_2}\rho_{r_1}\rho_{r_2}(\ln\rho_{r_1}+\ln\rho_{r_2}) \\ &= -k\sum_{r_1}\rho_{r_1}\ln\rho_{r_1} - k\sum_{r_2}\rho_{r_2}\ln\rho_{r_2} = S_1 + S_2. \end{aligned} \tag{2.78}$$

Így két, egymással közel termikus egyensúlyban lévő test entrópiája összegezhető.

Keressük most az A zárt rendszer azon egyensúlyi állapotát, amelyet az S_A entrópia maximuma jellemez. Ha az összes lehetséges eloszlások közül csak azokra szorítkozunk, amikor külön-külön A_1 és A_2 egyensúlyban van és U_1 ill. U_2 belső energiával jellemezhető, akkor az $S(U_1, U_2) = S_1(U_1) + S_2(U_2)$ függvény maximumát kell keresni. A szélsőértéket olyan mellékfeltételekkel keressük, amelyek megfelelnek annak, hogy A zárt és A_1 és A_2 csak termikusan hat kölcsön. Ezért a teljes energia állandó,

$$U_A = U_1 + U_2, \tag{2.79}$$

és külön-külön állandók az A_1-et és A_2-t jellemző további additív megmaradó mennyiségek értékei. Az entrópia szélsőértékének szükséges feltétele

$$\begin{aligned} 0 = \frac{\partial S}{\partial U_1} &= \frac{\partial S_1}{\partial U_1} + \frac{\partial S_2}{\partial U_2}\frac{\partial U_2}{\partial U_1} \\ &= \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = k(\beta_1 - \beta_2). \end{aligned} \tag{2.80}$$

A termikus egyensúly tehát úgy jön létre, hogy a β mennyiség, azaz annak reciproka, a hőmérséklet, kiegyenlítődik az érintkező két testen.

Megjegyezzük, hogy belső energia helyett beszélhettünk volna az energia várható értékéről a fenti érvelés során. Ezért az nemcsak makroszkopikus testek termikus egyensúlyára vonatkozik.

Megmutatjuk, hogy **a termikus egyensúly két test között mindig úgy áll be, hogy a magasabb hőmérsékletű test energiát ad át az alacsonyabb hőmérsékletű testnek.** Vegyünk ehhez két, A_1 és A_2 testet, amelyek T_1 és T_2

hőmérséklete infinitezimálisan különbözik és $T_1 > T_2$. Ha ezeket a testeket termikus kölcsönhatásba hozzuk, akkor a magasabb hőmérsékletű A_1 test energiát fog átadni az alacsonyabb hőmérsékletű A_2 testnek. Az energiaátadás révén áll be a $T_1 > T_1' = T_2' > T_2$ egyenlőtlenségnek elegettevő új $T_1' = T_2'$ hőmérséklettel a termikus egyensúly. Valóban, az entrópiának az egyensúlyi állapotban maximuma van. Így a kezdeti $S = S_1(U_1) + S_2(U_2)$ entrópiájú, az A szempontjából nem egyensúlyi állapot entrópiája kisebb mint a végső, egyensúlyi állapot S_0 entrópiája:

$$dS = S_0 - S > 0. \tag{2.81}$$

Másrészt, mivel inifinitezimálisan "közeli" állapotokról van szó

$$dS = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} dU_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} dU_2 = k(\beta_1 - \beta_2) dU_1 > 0. \tag{2.82}$$

Mivel $\beta_1 < \beta_2$, így $dU_1 < 0$ és $dU_2 = -dU_1 > 0$, tehát valóban a magasabb hőmérsékletű A_1 test ad le energiát az alacsonyabb hőmérsékletű A_2 testnek. (Ha magát a β paramétert tekintenénk hőmérsékletnek, akkor az a furcsaság állna elő, hogy az alacsonyabb hőmérsékletű test adna le energiát.)

2.5 Makrokanonikus sokaság

2.5.1 A makrokanonikus sokaság fogalma

Tegyük fel, hogy az A rendszer a B környezettel termikus és részecskekicserélő kölcsönhatásban van. Felteszük, hogy az $U = A \cup B$ egyesített rendszerben az energia és a részecskeszám megmaradó. Ilymódon az A rendszer energiája és részecskéinek száma ingadozik egyensúlyi állapotban, nem rögzített értékű. Az A rendszer részecskéi $\mathcal{N}$ számának átlagos N értékét a B környezettel való kölcsönhatás állítja be, akárcsak az A rendszer $\mathcal{E} = H_A^0(q, p, \mathcal{N})$ energiájának E várható értékét.

2.5.2 Makrokanonikus fázissűrűség

Az előítéletmentes becsléshez a

$$\rho(q, p, \mathcal{N}) = e^{\Omega} - \lambda_1 H_A^0(q, p, \mathcal{N}) - \lambda_2 \mathcal{N} \tag{2.83}$$

fázissűrűséget kell használnunk. Ez az entrópiát a

$$\langle H_A^0(q, p, \mathcal{N}) \rangle = E, \qquad \langle \mathcal{N} \rangle = N \tag{2.84}$$

mellékfeltételek és a normálási feltétel teljesülése mellett teszi maximálissá.

A hagyományt követve és kényelmi okoknál fogva bevezethetjük a λ_1 és λ_2 Lagrange-multiplikátorok helyett a β és μ mennyiségeket:

$$\lambda_1 = \beta, \quad \lambda_2 = -\beta\mu. \tag{2.85}$$

Ekkor az állapotösszeg negatív logaritmusa:

$$\Omega(\lambda_1, \lambda_2) \equiv \tilde{\Omega}(\beta, \mu) = -\ln \Xi. \tag{2.86}$$

A λ_1 és λ_2 Lagrange-multiplikátorok az

$$E = \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_1}, \qquad N = \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_2} \tag{2.87}$$

összefüggések invertálása révén kifejezhetők az energia és a részecskeszám várható értékével. Képezzük $\tilde{\Omega}(\beta, \mu)$ első deriváltjait:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\Omega}}{\partial \beta} &= \left[\frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_1} + \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_2}(-\mu)\right]_{\lambda_1=\beta, \lambda_2=\beta\mu} = E - \mu N \\ \frac{\partial \tilde{\Omega}}{\partial \mu} &= -\frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_2}\beta = -\beta N. \end{aligned} \tag{2.88}$$

Ezek segítségével

$$N = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \tilde{\Omega}}{\partial \mu}, \qquad E = \frac{\partial \tilde{\Omega}}{\partial \beta} + \mu N \tag{2.89}$$

adódik. Az entrópia

$$S = -k(\tilde{\Omega} - \beta E + \beta\mu N) = -k\tilde{\Omega} + k\beta \frac{\partial \tilde{\Omega}}{\partial \beta} \tag{2.90}$$

alakot ölt. Ha az entrópiát kifejezzük E és N függvényeként, akkor

$$\beta = \frac{1}{k}\frac{\partial S}{\partial E}, \qquad \mu = -\frac{1}{k\beta}\frac{\partial S}{\partial N}. \tag{2.91}$$

2.5.3 A makrokanonikus sokaság fizikai tartalma

A makrokanonikus fázissűrűséghez közvetlen fizikai megfontolás útján is eljuthatunk. A B környezet energiája és részecskéinek száma is ingadozik. B-ről azonban feltesszük, hogy nagyméretű. Ezért B energiájának és részecskéi számának relatív ingadozása jó közelítéssel elhanyagolható. Így B is, akárcsak a teljes $U = A \cup B$ rendszer, mikrokanonikus sokasággal írható le. Annak a valószínűsége, hogy az A rendszer az $\mathcal{N}-$részecskés, $E_{r\mathcal{N}}$ energiájú r mikroállapotban van:

$$\rho_{r\mathcal{N}} = \frac{\Gamma_B(E_U - E_{r\mathcal{N}}, N_U - \mathcal{N}; X_{iU} - X_i, \xi_j)}{\Gamma_U(E_U, N_U, X_{iU}, \xi_j)}. \tag{2.92}$$

Itt X_i az A rendszerben megmaradó mennyiségeket, ξ_j pedig állandó külső tereket jelöl.

Fejtsük sorba a B környezet mikroállapotainak Γ_B számát az A rendszer változói, $E_{r\mathcal{N}}$ és $\mathcal{N}$ szerint:

$$\begin{aligned} &\Gamma_B(E_U - E_{r\mathcal{N}}, N_U - \mathcal{N}, X_{iU} - X_i, \xi_j) \approx \\ &\approx \Gamma_B(E_U, N_U, X_{iU} - X_i, \xi_j)\left[1 - \beta E_{r\mathcal{N}} + \beta\mu\mathcal{N}\right], \end{aligned} \tag{2.93}$$

ahol bevezettük a

$$\beta = \frac{\partial \ln \Gamma_B(E, \mathcal{N}, X_{iB}, \xi_j)}{\partial E}\Big|_{E=E_U, \mathcal{N}=N_U}, \tag{2.94}$$

$$\mu = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln \Gamma_B(E, \mathcal{N}, X_{iB}, \xi_j)}{\partial \mathcal{N}}\Big|_{E=E_U, \mathcal{N}=N_U} \tag{2.95}$$

paramétereket, amelyek a környezetet jellemzik a termikus és a részecskekicserélő kölcsönhatás szempontjából. A makrokanonikus sokaság eloszlásfüggvénye tehát

$$\rho_{r\mathcal{N}} = \frac{e^{-\beta(E_{r\mathcal{N}} - \mu\mathcal{N})}\Gamma_B(E_U, N_U, X_{iB}, \xi_j)}{\Gamma_U(E_U, N_U, X_{iU}, \xi_j)} \tag{2.96}$$

alakba írható. Felhasználva a

$$\sum_{N=1}^{\infty} \sum_r \rho_{r\mathcal{N}} = 1 \tag{2.97}$$

normálási feltételt, a **makrokanonikus eloszlás**

$$\rho_{r\mathcal{N}} = \frac{e^{-\beta(E_{r\mathcal{N}} - \mu\mathcal{N})}}{\Xi(\beta, \mu, X_i, \xi_j)} \tag{2.98}$$

alakra hozható, ahol

$$\Xi(\beta, \mu, X_i, \xi_j) = \sum_{\mathcal{N}=1}^{\infty} \sum_r e^{-\beta(E_{r\mathcal{N}} - \mu\mathcal{N})} \tag{2.99}$$

a **makrokanonikus állapotösszeg.**

A klasszikus határesetben a makrokanonikus eloszlás

$$\rho(q,p;\mathcal{N}) = \frac{e^{-\beta(H(q,p;\mathcal{N})-\mu\mathcal{N})}}{\Xi}, \tag{2.100}$$

ahol

$$\Xi = \sum_{\mathcal{N}=0}^{\infty} \int \frac{d\omega_{\mathcal{N}}}{(2\pi\hbar)^{3\mathcal{N}}\mathcal{N}!} e^{-\beta(H(q,p;\mathcal{N})-\mu\mathcal{N})}. \tag{2.101}$$

A sokaságátlag képzéséhez használt spur ilyenkor

$$Sp\ldots = \sum_{\mathcal{N}=0}^{\infty} Sp_{\mathcal{N}}\ldots = \sum_{\mathcal{N}=0}^{\infty} \int \frac{d\omega_{\mathcal{N}}}{(2\pi\hbar)^{3\mathcal{N}}\mathcal{N}!}\ldots \tag{2.102}$$

alakot ölt, mert az összes, különböző részecskeszámú mikroállapotra is összegezni kell.

2.5.4 A makrokanonikus és a kanonikus sokaság kapcsolata

A makrokanonikus állapotösszeg egyúttal az $\mathcal{N}$-részecskés rendszer kanonikus állapotösszegének partíciós függvénye. Erről meggyőződhetünk, ha bevezetjük a

$$\zeta = e^{\beta\mu} \tag{2.103}$$

fugacitást. Ekkor azonos átalakítással nyerjük az alábbi kifejezést

$$\Xi(\zeta,\beta,X_i,\xi_j) = \sum_{\mathcal{N}=1}^{\infty} e^{\beta\mu\mathcal{N}} \sum_r e^{-\beta E_{r\mathcal{N}}} = \sum_{\mathcal{N}=1}^{\infty} \zeta^{\mathcal{N}} Z(\beta,\mathcal{N},X_i,\xi_j). \tag{2.104}$$

Innen $\mathcal{N}$-szeri ζ szerinti deriválással,

$$Z(\beta,\mathcal{N}) = \frac{1}{\mathcal{N}!}\frac{\partial^{\mathcal{N}}\Xi}{\partial\zeta^{\mathcal{N}}}\,|_{\zeta=0}, \tag{2.105}$$

csakugyan az $\mathcal{N}$-részecskés rendszer kanonikus partíciós függvényét kapjuk.

2.5.5 A termodinamikai potenciál

A makrokanonikus eloszlás az entrópiát az $\langle H_A^0\rangle = E, \quad \langle\mathcal{N}\rangle = N$ és a triviális $\sum_{\mathcal{N}}\sum_r \rho_{r\mathcal{N}} = 1$ mellékfeltételek mellett teszi maximálissá. Az

$$S[\rho_{r\mathcal{N}}] - k\beta\langle H_A^0\rangle[\rho_{r\mathcal{N}}] + \beta\mu\langle\mathcal{N}\rangle[\rho_{r\mathcal{N}}] \tag{2.106}$$

funkcionál maximuma egyúttal megfelel a

$$\phi[\rho_{r\mathcal{N}}] = \langle H_A^0\rangle[\rho_{r\mathcal{N}}\rangle - \frac{1}{k\beta}S[\rho_{r\mathcal{N}}] - \mu\langle\mathcal{N}\rangle[\rho_{r\mathcal{N}}] \tag{2.107}$$

funkcionál minimumának. Behelyettesítve a $\phi[\rho_{r\mathcal{N}}]$ funkcionálba az azt minimálissá tevő makrokanonikus eloszlást, az ún. **termodinamikai potenciál**t kapjuk:

$$\begin{aligned}\phi(T,\mu,X_i,\xi_j) &= \phi\left[\frac{1}{\Xi}\exp\left(-\beta(E_{r\mathcal{N}}-\mu\mathcal{N})\right)\right] \\ &= E(T,\mu,X_i,\xi_j) - TS(T,\mu,X_i,\xi_j) \\ &- \mu N(T,\mu,X_i,\xi_j).\end{aligned} \tag{2.108}$$

A termodinamikai potenciál kifejezhető a makrokanonikus partíciós függvény segítségével:

$$\begin{aligned}\phi &= E - TS - \mu N \\ &= E - T\left(-k\Omega + \frac{E}{T} - \frac{\mu}{T}N\right) - \mu N \\ &= kT\Omega = -kT\ln\Xi.\end{aligned} \tag{2.109}$$

A termodinamikai potenciál,

$$\phi(T,\mu) = E(S,N) - TS - \mu N \tag{2.110}$$

az energia Legendre-transzformáltja, hiszen

$$\begin{aligned}T &= \frac{\partial E(S,N)}{\partial S}, \qquad \mu = \frac{\partial E(S,N)}{\partial N}, \\ S &= -\frac{\partial\phi(T,\mu)}{\partial T}, \qquad N = -\frac{\partial\phi(T,\mu)}{\partial\mu}.\end{aligned} \tag{2.111}$$

2.5.6 Részecskeszám-eloszlás a makrokanonikus sokaságban

Annak a valószínűsége, hogy a rendszer $\mathcal{N}$ részecskét tartalmaz

$$\begin{aligned}P(\mathcal{N}) &= \sum_r \frac{1}{\Xi}e^{-\beta(E_{r\mathcal{N}}-\mu\mathcal{N})} \\ &= \frac{1}{\Xi}\int_0^\infty dEg(E;\mathcal{N})e^{-\beta(E-\mu\mathcal{N})},\end{aligned} \tag{2.112}$$

ahol $g(E;\mathcal{N})$ az $\mathcal{N}-$részecskés rendszer állapotsűrűsége. Ha $\mathcal{N}$ nagy értékeinél vizsgáljuk a $P(\mathcal{N})$ valószínűséget, akkor az $\mathcal{N}$ változó jó közelítéssel folytonosnak tekinthető. $P(\mathcal{N})$ szélsőértékének szükséges feltétele, hogy

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{P(\mathcal{N}+1)-P(\mathcal{N})}{1} \approx \frac{dP(\mathcal{N})}{d\mathcal{N}} \\ &= \frac{1}{\Xi}\int_0^\infty dE \left(\frac{\partial g(E,\mathcal{N})}{\partial \mathcal{N}} + \beta\mu g(E,\mathcal{N})\right) e^{-\beta(E-\mu\mathcal{N})}, \end{aligned} \tag{2.113}$$

ahonnan

$$\mu = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln\left(g(E,\mathcal{N})\right)}{\partial \mathcal{N}} \,|_{\mathcal{N}=\mathcal{N}^*} \tag{2.114}$$

adódik egyenletként a szélsőérték $\mathcal{N}^*$ helyének meghatározására.

Azonos részecskék rendszerében az állapotsűrűség többnyire a

$$g(E;\mathcal{N}) \sim \frac{E^{\mathcal{N}}}{\mathcal{N}!} \tag{2.115}$$

alakban függ a részecskeszámtól. Ekkor

$$\begin{aligned} \ln g &\sim \mathcal{N}\ln E - \ln \mathcal{N}! \sim \mathcal{N}\ln E - \mathcal{N}\ln\mathcal{N} + \mathcal{N} \\ &\sim -\mathcal{N}\ln\mathcal{N} \quad (\mathcal{N}\to\infty) \end{aligned} \tag{2.116}$$

írható. Következésképpen

$$\mu \approx -\frac{1}{\beta}(-1-\ln\mathcal{N}^*) \approx \frac{\ln\mathcal{N}^*}{\beta}, \tag{2.117}$$

s így a részecskeszám-eloszlás az

$$\mathcal{N}^* \approx e^{\beta\mu} \tag{2.118}$$

részecskeszámnál vesz fel szélsőértéket, ami éppen a fugacitás. **A fugacitás tehát a részecskeszám legvalószínűbb értéke.**

A szélsőérték közelében $\ln P(\mathcal{N})$-et sorbafejthetjük:

$$\begin{aligned} \ln P(\mathcal{N}) &= \ln P(\mathcal{N}^*) - b(\mathcal{N}-\mathcal{N}^*)^2 + \dots \\ P(\mathcal{N}) &\approx P(\mathcal{N}^*)e^{-b(\mathcal{N}-\mathcal{N}^*)^2}, \end{aligned} \tag{2.119}$$

ahol

$$b = -\frac{1}{2}\frac{d^2\ln P(\mathcal{N})}{d\mathcal{N}^2}\,|_{\mathcal{N}^*}\,. \tag{2.120}$$

A részecskeszám ingadozása csak akkor lehet kicsiny, ha $b > 0$. A részecskeszám-eloszlás relatív szélességére nagyságrendi becslést adhatunk. Tegyük fel, hogy az állapotsűrűség

$$g \sim \frac{E^{\mathcal{N}}}{\mathcal{N}!} \tag{2.121}$$

módon függ a részecskeszámtól, ekkor

$$b \approx -\frac{1}{2}\frac{\partial^2 \ln g}{\partial \mathcal{N}^2}\bigg|_{\mathcal{N}^*} \sim \frac{1}{2\mathcal{N}^*}, \tag{2.122}$$

úgyhogy a normális eloszlás relatív szélessége,

$$\frac{b^{-1/2}}{\mathcal{N}^*} \sim \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}^*}} \tag{2.123}$$

fordítva arányos a legvalószínűbb részecskeszám négyzetgyökével.

Az energiaeloszlásra korábban kapott eredményünket is felhasználva **azt mondhatjuk, hogy makrokanonikus egyensúlyi rendszerben az energia és a részecskeszám relatív szórása a részecskeszám négyzetgyökével fordítva arányos. Makroszkopikus rendszerek esetén ez a relatív szórás olyan kicsi, hogy az egyedi energia- ill. részecskeszámmérés eredménye gyakorlatilag az energia ill. a részecskeszám várható értéke lesz. Ez igazolja utólag azt az eljárásunkat, hogy a makroszkopikusan mérhető mennyiségeket a sokaságátlagokkal azonosítjuk.**

2.5.7 A kémiai potenciál és a hőmérséklet kiegyenlítődése

Láttuk, hogy két termikus kölcsönhatásban lévő test akkor kerül egyensúlyba egymással, ha kiegyenlítődik a hőmérsékletük. Most belátjuk, hogy **termikus és részecskekicserélő kölcsönhatás révén kölcsönható testek egyensúlyát a hőmérséklet és a kémiai potenciál kiegyenlítődése jellemzi.**

Legyen A_1 és A_2 két rendszer, amelyek kezdetben külön-külön egyensúlyban vannak rendre U_{10}, N_{10} és U_{20}, N_{20} belsőenergia és részecskeszám mellett. Az A_1 testet egyensúlyi állapotban az $S_1 = S_1(U_1, N_1)$, az A_2 testet az $S_2 = S_2(U_2, N_2)$ entrópia-függvény jellemzi. Hozzuk most a két testet termikus és részecskekicserélő kölcsönhatásba. A két testből álló zárt rendszer nem lesz egyensúlyban. Addig várunk, amíg beáll az új egyensúly, amelyet az összentrópia szélsőértéke jellemez,

$$S = S_1(U_1, N_1) + S_2(U_2, N_2) = \max . \tag{2.124}$$

azon feltételek mellett, hogy az $A = A_1 \cup A_2$ rendszer belső energiája,

$$U = U_1 + U_2 \tag{2.125}$$

és részecskéinek száma

$$N = N_1 + N_2 \tag{2.126}$$

állandó. Így

$$S(U_1, N_1) = S_1(U_1, N_1) + S_2(U - U_1, N - N_1) \tag{2.127}$$

két független változóval rendelkezik. A szélsőérték szükséges feltétele:

$$0 = \frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{U-U_1}, \tag{2.128}$$

$$0 = \frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{N-N_1}, \tag{2.129}$$

ahonnan

$$\beta_1 = \beta_2 \quad \text{és} \quad \beta_1\mu_1 = \beta_2\mu_2 \tag{2.130}$$

adódik. **Az egyensúly szükséges feltétele tehát** valóban

$$T_1 = T_2 \quad \text{és} \quad \mu_1 = \mu_2, \tag{2.131}$$

azaz **a hőmérsékletek és a kémiai potenciálok kiegyenlítődése.**

2.6 Általánosított kanonikus sokaságok

A makrokanonikus sokaság mintájára általánosított kanonikus sokaságokhoz juthatunk. Ezek olyan rendszer egyensúlyi állapotát írják le, amelyek környezetükkel termikus és más (általános értelemben vett) mechanikai kölcsönhatásokban vannak. Utóbbiak valamilyen x_1, ..., x_k mennyiségek energiacserével kísért átadását jelentik a rendszer és környezete között. Az x_1 ... x_k mennyiségek a rendszer és környezetének egészére vonatkozóan megmaradó, additív fizikai mennyiségek. Az $x_1, \dots, x_k$ mennyiségeknek az értéke nem állandó a rendszerben, az egyensúlyi állapothoz valamilyen várható értékük, $\langle x_1 \rangle = X_1, \dots, \langle x_k \rangle = X_k$ tartozik.

Az előítéletmentes becslés elvét alkalmazzuk. Az egyensúlyi fázissűrűség

$$\rho_k(q,p) = \frac{1}{\Xi_k} \exp\left\{\Omega - \lambda_0 H_A^0(q,p;X_i,\xi_j) - \sum_{\ell=1}^{k} \lambda_\ell x_\ell(q,p)\right\} \tag{2.132}$$

alakúnak adódik, ahol

$$\Omega(\lambda_0, \lambda_1, \ldots, \lambda_k; X_i, \xi_j) = -\ln \Xi_k \tag{2.133}$$

és

$$\begin{aligned} \Xi_k &= \Xi_k(\lambda_0, \lambda_1, \ldots, \lambda_k; X_i, \xi_j) \\ &= \int \frac{d\omega}{(2\pi\hbar)^s \mathcal{N}!} \exp\left\{-\lambda_0 H_A^0(q,p;X_i,\xi_j) - \sum_{\ell=1}^{k} \lambda_\ell x_\ell(q,p)\right\} \end{aligned} \tag{2.134}$$

az állapotösszeg. A λ_0, λ_1, …, λ_k Lagrange-multiplikátorokat a

$$\langle H_A^0 \rangle = Sp\left(\rho_k H_A^0\right) = E, \tag{2.135}$$

$$\langle x_\ell \rangle = Sp\left(\rho_k x_\ell\right) = X_\ell \qquad (\ell = 1, 2, \ldots, k) \tag{2.136}$$

mellékfeltételekből határozzuk meg. A 1. fejezetben megmutattuk, hogy

$$E = \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_0}, \quad X_\ell = \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_\ell} \quad (\ell = 1, 2, \ldots, k) \tag{2.137}$$

összefüggések állnak fenn.

Vezessük be a λ_0, λ_1, … , λ_k Lagrange-multiplikátorok helyett a szokásosabb $\beta = \lambda_0$, $y_\ell = -\lambda_\ell/\beta$ $(\ell = 1, 2, \ldots, k)$ mennyiségeket. Ekkor

$$\Omega(\lambda_{01} = \beta, \quad \lambda_\ell = -\beta y_\ell; X_i, \xi_j) = -\tilde{\Omega}(\beta, y_\ell; X_i, \xi_j) \tag{2.138}$$

és fennállnak a

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_\ell} &= -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \tilde{\Omega}}{\partial y_\ell}, \\ \frac{\partial \tilde{\Omega}}{\partial \beta} &= \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_0} - \sum_{\ell=1}^{k} \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_\ell} y_\ell = \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_0} + \frac{1}{\beta}\sum_{\ell=1}^{k} \frac{\partial \tilde{\Omega}}{\partial y_\ell} y_\ell \\ &\Rightarrow \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda_0} = \frac{\partial \tilde{\Omega}}{\partial \beta} - \frac{1}{\beta}\sum_{\ell=1}^{k} \frac{\partial \tilde{\Omega}}{\partial y_\ell} y_\ell \end{aligned} \tag{2.139}$$

összefüggések. Ezeket felhasználva a mellékfeltételek

$$E = -\frac{\partial \ln \Xi_k}{\partial \beta} + \frac{1}{\beta}\sum_{\ell=1}^{k} \frac{\partial \ln \Xi_k}{\partial y_\ell} y_\ell, \tag{2.140}$$

$$X_\ell = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln \Xi_k}{\partial y_\ell} \qquad (\ell = 1, 2, \ldots, k) \tag{2.141}$$

alakot öltenek, ahol a Ξ_k állapotösszeget mint a β, $y_1, \ldots, y_k$ változók függvényét kell használni,

$$\Xi_k = \Xi_k(\beta, y_1, \ldots, y_\ell; X_i, \xi_j). \tag{2.142}$$

A mellékfeltételi egyenleteket megoldva megkaphatjuk a β , $y_1, \ldots, y_k$ mennyiségeket, mint E és X_ℓ ($\ell = 1, \ldots, k$) függvényeit:

$$\begin{aligned} \beta &= \beta(E, X_1, \ldots, X_k; X_i, \xi_j) \\ y_\ell &= y_\ell(E, X_1, \ldots, X_k; X_i, \xi_j) \qquad (\ell = 1, 2, \ldots, k). \end{aligned} \tag{2.143}$$

Most is megmutatható, hogy β és $y_1, \ldots, y_k$ a kölcsönhatást jellemző paraméterek, amelyek kiegyenlítődése révén áll be az egyensúly. Az összes ilyen intenzív paraméter kifejezhető az entrópia parciális deriváltjaival. Az entrópia egyensúlyi esetben

$$S = \frac{1}{T}\left(E - \sum_{\ell=1}^{k} y_\ell X_\ell\right) + \ln \Xi_k. \tag{2.144}$$

Ezt az E, $X_1, \ldots, X_k$ mennyiségek függvényeként tekintve, a

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E, X_1, \ldots, X_k)}{\partial E}, \tag{2.145}$$

$$-\frac{y_\ell}{T} = \frac{\partial S(E, X_1, \ldots, X_k)}{\partial X_\ell} \qquad (\ell = 1, 2, \ldots, k) \tag{2.146}$$

összefüggéseket kapjuk.

Megmutatható - hasonlóan mint a makrokanonikus esetben -, hogy létezik egy

$$\phi[\rho] = \left(\langle H_A^0 \rangle - \frac{1}{k\beta} S - \sum_{\ell=1}^{k} y_\ell \langle x_\ell \rangle\right)[\rho] \tag{2.147}$$

funkcionál, amelynek az egyensúlyi ρ_k eloszlás esetén minimuma van. Ez az **általánosított termodinamikai potenciál**, mint a Lagrange-multiplikátorok függvénye

$$\begin{aligned} \phi[\rho_k] &\equiv \phi_k\,(T, y_1, \ldots, y_k; X_i, \xi_j) \\ &= -kT \ln \Xi_k \end{aligned} \tag{2.148}$$

kifejezhető a partíciós függvénnyel. Az $\{$ $S_A = \max \mathrm{az} \langle x_\ell \rangle = X_\ell$ $(\ell = 1, \ldots, k)$ mellékfeltételek mellett$\}$ szélsőérték-feladat így átfogalmazható a vizsgált rendszer $\phi[\rho]$ termodinamikai potenciáljának minimalizálásává.

Az általánosított kanonikus sokaság egyik speciális esete a **nyomássokaság**. Ekkor $x = \mathcal{V}$ a véletlenszerűen ingadozó térfogat és annak $\langle \mathcal{V} \rangle = V$ várható értékét az adott nyomású környezettel való mechanikai kölcsönhatás állítja be. Az adott nyomású környezetet a gyakorlatban többnyire dugattyú valósítja meg. A megfelelő Lagrange-multiplikátor a nyomás negatívja: $y = -p = -T\frac{\partial S}{\partial V}$. A megfelelő általánosított termodinamikai potenciál pedig a $G(T, p) = E - TS + pV$ szabadentalpia (Gibbs-potenciál).

A Ξ_k partíciós függvényekből általánosított mikrokanonikus állapotösszegeket nyerhetünk, ha a T-S változópár tekintetében inverz Laplace-transzformációt hajtunk végre. A megfelelő sokaságok olyan egyensúlyi rendszereket írnak le, amelyek a környezetüktől hőszigeteltek, de azzal olyan mechanikai kölcsönhatásban állnak, amely lehetővé teszi az $x_1, \ldots, x_k$ mennyiségek cseréjét. Például a hőszigetelt, állandó nyomású környezetben elhelyezkedő rendszer egyensúlya a $H(S, p) = E+pV$ potenciál, az entalpia minimumának felel meg.

2.7 Az ideális Boltzmann-gáz

Vizsgáljuk meg, hogyan függ az egymással kölcsön nem ható klasszikus részecskékből álló gáz, az ideális Boltzmann-gáz, energiája a gáz hőmérsékletétől,

1. ha a gáz hőmérsékleti egyensúlyban van a T hőmérsékletű környezetével;
2. ha a gáz hőmérsékleti és kémiai egyensúlyban van a T hőmérsékletű és μ kémiai potenciálú környezetével.

Az ideális gáz Hamilton-függvénye:

$$H(q, p) \quad = \quad \sum_{a=1}^{N} \frac{\vec{p}_a^{\,2}}{2m}, \tag{2.149}$$

ahol $\vec{p}$ a részecskék impulzusa, m a tömegük.

2.7.1 Ideális gáz hőtartályban

A hőtartállyal egyensúlyban lévő gázt a kanonikus sokasággal kell leírni. A kanonikus állapotösszeg:

$$Z(T; N, V) \quad = \quad \frac{1}{N!}\left(\sum_{a=1}^{N} \int \frac{d^3p_a V}{h^3}\right) \exp\left\{-\beta \sum_{a=1}^{N} \frac{\vec{p}_a^{\,2}}{2m}\right\} = \frac{z_1^N}{N!}, \tag{2.150}$$

ahol

$$z_1 = \frac{V}{h^3}\int d^3p \exp\left\{-\beta\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}\right\} = \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \tag{2.151}$$

az egy-részecskés ,,gáz" állapotösszege. Az állapotösszeg tehát

$$Z(T;N,V) = \frac{V^N(2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \tag{2.152}$$

alakú. Az ideális gáz szabadenergiája ($\ln N! \approx N \ln N$):

$$F(T;N,V) = -kT\ln Z \approx -kTN\ln\left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3(N/V)}\right). \tag{2.153}$$

Innen deriválással kapjuk az entrópiát:

$$S = -\frac{\partial F(T;N,V)}{\partial T} = -\frac{F}{T} + \frac{3}{2}Nk. \tag{2.154}$$

A T hőmérsékletű hőtartállyal termikus egyensúlyban lévő ideális gáz energiájára

$$E = F + TS = F - F + \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}NkT \tag{2.155}$$

adódik.

2.7.2 Ideális gáz hő- és részecsketartályban

A hő- és részecsketartállyal egyensúlyban lévő ideális gázt a makrokanonikus sokasággal kell leírni. A makrokanonikus állapotösszeg:

$$\Xi(T,\mu) = \sum_{\mathcal{N}=0}^{\infty} e^{\beta\mu\mathcal{N}} Z(T;\mathcal{N},V) = \sum_{\mathcal{N}=0}^{\infty}\left(e^{\beta\mu}\right)^{\mathcal{N}}\frac{z_1^{\mathcal{N}}}{\mathcal{N}!} = \exp\left\{z_1 e^{\beta\mu}\right\}. \tag{2.156}$$

A termodinamikai potenciál:

$$\phi(T,\mu;V) = -kT\ln\Xi = -kTz_1e^{\beta\mu} = -kT\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}e^{\beta\mu}. \tag{2.157}$$

Az energia kiszámításához szükségünk van az entrópia és a részecskeszám kifejezéseire:

$$S = -\frac{\partial\phi}{\partial T} = -\frac{\phi}{T} - \frac{3}{2T}\phi + \frac{\mu}{kT^2}\phi, \tag{2.158}$$

$$N = -\frac{\partial \phi}{\partial \mu} = -\frac{\phi}{kT}. \qquad (2.159)$$

Ezeket felhasználva kapjuk a T hőmérsékletű és μ kémiai potenciálú környezettel egyensúlyban lévő ideális gáz energiájára az alábbi kifejezést:

$$E = \phi + TS + \mu N = \phi + \left(-\phi + \frac{3}{2}NkT - \mu N\right) + \mu N = \frac{3}{2}NkT. \qquad (2.160)$$

Vegyük észre, hogy az ideális gáz energiája a hőmérsékletnek ugyanaz a függvénye, függetlenül attól, hogy az egyensúly csak a hőtartállyal való kölcsönhatásban, vagy a hő- és a részecsketartállyal való egyidejű kölcsönhatásban valósul meg. Az energia és a hőmérséklet közötti összefüggés az egyensúlyi ideális gázra jellemző függetlenül attól, hogy az egyensúly milyen makroszkopikus környezeti feltételek között valósul meg.

A makrokanonikus tárgyalás alapján meghatározhatjuk azt is, hogy hogyan függ az egyensúlyi ideális gáz kémiai potenciálja a hőmérséklettől és a sűrűségtől. A (2.159) egyenletből kapjuk, hogy

$$\mu(T; N/V) = kT \ln\left(\frac{N}{V}\frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}}\right). \qquad (2.161)$$

A kémiai potenciál zérus hőmérsékleten eltűnik, alacsony hőmérsékleteken lineárisan nő növekvő hőmérséklettel, majd elérve a maximumot szigorúan monoton csökkenni kezd. A T_c hőmérsékleten zérussá válik és utána gyre nagyobb negatív értékeket vesz fel. Nagy hőmérsékleten a $\mu \sim -T\ln T$ hőmérsékletfüggés érvényes. A T_c hőmérsékletértéket adott N/V sűrűség esetén az

$$\frac{N}{V} = \frac{(2\pi mkT_c)^{3/2}}{h^3} \qquad (2.162)$$

egyenlőség határozza meg. A kapott eredményt azonban óvatosan kell kezelnünk. A valóságban a nagyon alacsony hőmérsékletű gáz részecskéinek kvantummechanikai természetétől nem lehet eltekinteni, ezért a klasszikus részecskékből álló ideális gáz nem helyes modellje a valóságos gázoknak nagyon alacsony hőmérsékleten. Az ideális Boltzmann-gázra kapott eredmények azért csak magas hőmérsékleten érvényesek a (nagyon ritka) gázokra.

2.8 A viriáltétel és az ekvipartíció tétele

Egyensúlyi statisztikus fizikai rendszerben az egy részecskére jutó energia várható értékére akarunk olyan összefüggéseket levezetni, amelyek kapcsolatba hozzák azt a rendszer hőmérsékletével.

2.8.1 Néhány egyensúlyi várható érték

Az eredmények levezetéséhez a kanonikus sokaságot használjuk. Később látni fogjuk, hogy az egyensúlyi sokaságok a makroszkopikus rendszerek leírásában egyenértékűek. Eredményeink ezért függetlenek lesznek attól a körülménytől, hogy éppen a kanonikus sokaságot használjuk levezetésükhöz.

Jelölje $\xi_a (a = 1, \ldots, 6N)$ az N-részecskés mechanikai rendszer általános koordinátáit és a hozzájuk kanonikusan konjugált impulzusokat. Képezzük az alábbi sokaságátlagokat:

$$\langle \xi_a \frac{\partial H}{\partial \xi_b} \rangle = \frac{1}{Z(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int d^{6N}\xi e^{-\beta H(\xi)} \xi_a \frac{\partial H}{\partial \xi_b}. \tag{2.163}$$

Mivel

$$e^{-\beta H} \frac{\partial H}{\partial \xi_b} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \xi_b} e^{-\beta H}, \tag{2.164}$$

a ξ_b változóra parciálisan integrálhatunk; ξ_{b1} és ξ_{b2} jelölje az integrálás alsó és felső határát:

$$\begin{aligned} \langle \xi_a \frac{\partial H}{\partial \xi_b} \rangle &= -\frac{1}{Z\beta(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int d^{6N-1}\xi \int_{\xi_{b1}}^{\xi_{b2}} d\xi_b \xi_a \frac{\partial}{\partial \xi_b} e^{-\beta H} \\ &= -\frac{1}{Z\beta(2\pi\hbar)^{3N} N!} \left[\int d^{6N-1}\xi \xi_a e^{-\beta H} \mid_{\xi_{b1}}^{\xi_{b2}} - \int d_\xi^{6N} \xi \delta_{ab} e^{-\beta H} \right] \end{aligned} \tag{2.165}$$

Ha ξ_b impulzus, akkor $\xi_{b1} \to -\infty$ és $\xi_{b2} \to +\infty$ és a kinetikus energia a Hamilton-függvényben minden határon túl nő ezeken a határokon, így ebben az esetben

$$e^{-\beta H} \mid_{\xi_{b1}}^{\xi_{b2}} = 0. \tag{2.166}$$

Ha ξ_b koordináta, akkor ξ_{b1} és ξ_{b2} a rendszer geometriai határán levő pontok koordinátái, ahol a potenciál válik végtelenné. (A kanonikus rendszer térfogata állandó!) Ekkor is igaz a (2.166) egyenlőség. A (2.165) egyenlőség tehát az alábbi alakot ölti:

$$\langle \xi_a \frac{\partial H}{\partial \xi_b} \rangle = \frac{\delta_{ab}}{\beta} \frac{1}{Z(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int d^{6N}\xi e^{-\beta H} = \frac{\delta_{ab}}{\beta} = \delta_{ab} kT. \tag{2.167}$$

Tekintsük ennek az eredménynek $a = b$ esetét. Ha $\xi_a = q_a$ általános koordináta, akkor

$$\langle q_a \frac{\partial H}{\partial q_a} \rangle = -\langle q_a \dot{p}_a \rangle = -\langle q_a F_a \rangle = kT, \tag{2.168}$$

ahol F_a az a-adik szabadsági fokhoz tartozó általános erő. Ha $\xi_a = p_a$ általános impulzus, akkor

$$\langle p_a \frac{\partial H}{\partial p_a} \rangle = \langle p_a \dot{q}_a \rangle = kT. \qquad (2.169)$$

2.8.2 A viriáltétel

Alkalmazzuk először a fenti összefüggéseket nem relativisztikus mechanikai rendszerre. Jelölje $(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$ $(i = 1, 2, \ldots, N)$ a részecskék helyvektorát és impulzusát. Egy részecske átlagos kinetikus energiája

$$\langle k_i \rangle = \frac{3}{2} \langle p_{i\alpha} \dot{r}_{i\alpha} \rangle = \frac{3}{2} kT \qquad (2.170)$$

(az α indexre nincs összegzés), és egy részecske viriálja

$$-\langle \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \rangle = 3kT. \qquad (2.171)$$

Összegezve az összes részecskék átlagos kinetikus energiáját és viriálját, a

$$\langle K \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle k_i \rangle = \frac{3}{2} NkT = -\frac{1}{2} \langle \sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \rangle \qquad (2.172)$$

viriáltételt nyerjük. A jobboldali mennyiség, az ún. Clausius-féle viriál a rendszer átlagos potenciális energiáját méri. Csakugyan, ha feltesszük, hogy az erők $V_i(\vec{r}_i) \sim r_i^{\alpha} (\alpha = \text{const.})$ potenciálból származtathatók, akkor a viriál arányosnak adódik a részecskék átlagos potenciális energiájával

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \langle \sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i \vec{F}_i \rangle &= \frac{1}{2} \langle \sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i \vec{\nabla} V_i \rangle = \frac{1}{2} \langle \sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i \frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} \rangle \\ &= \frac{\alpha}{2} \langle \sum_{i=1}^{N} V_i \rangle = \frac{1}{2} N \alpha \langle V_i \rangle \qquad (2.173) \end{aligned}$$

Ezt felhasználva, a viriáltétel az alábbi alakot ölti:

$$\langle K \rangle = \frac{\alpha}{2} N \langle V_i \rangle. \qquad (2.174)$$

A viriáltétel tehát kimondja, hogy egyensúlyi rendszerben a részecskék átlagos kinetikus energiája a Clausius-féle viriállal egyenlő, ami (konzervatív erők esetén) a részecskék átlagos potenciális energiájával arányos. Konzervatív rendszerben tehát a teljes kinetikus energia várható értéke arányos a teljes potenciális energia várható értékével.

2.8.3 Az ekvipartíció tétele

Az ekvipartíció tétele értelmében egyensúlyban a klasszikus mechanikai rendszer minden ξ_a szabadsági foka, amely kvadratikusan szerepel a Hamilton-függvényben, átlagosan $\frac{1}{2}kT$ energiával járul hozzá a rendszer átlagos energiájához:

$$\langle H\rangle = U = \frac{1}{2}fkT, \tag{2.175}$$

ahol f a szabadsági fokok száma. **A rendszer energiája tehát egyenletesen oszlik el a szabadsági fokokon.** A tétel bizonyításához induljunk ki a

$$H = \sum_{a=1}^{3N}\left(A_a p_a^2 + B_a q_a^2\right) \tag{2.176}$$

alakú Hamilto-függvényből, ahol A_a, B_a állandó paraméterek. Mivel a Hamilton-függvény változóinak másodrendű homogén függvénye, azért

$$2H = \sum_{a=1}^{3N}\left(p_a\frac{\partial H}{\partial p_a} + q_a\frac{\partial H}{\partial q_a}\right). \tag{2.177}$$

Az energia várható értéke

$$\langle H\rangle = \frac{1}{2}\sum_{a=1}^{3N}\left(\langle p_a\frac{\partial H}{\partial p_a}\rangle + \langle q_a\frac{\partial H}{\partial q_a}\rangle\right) \tag{2.178}$$

Itt minden tag $\frac{1}{2}kT$ járulékot ad. Az $f = 6N$ darab kvadratikus tag járuléka összesen

$$\langle H\rangle = \frac{1}{2}fkT. \tag{2.179}$$

Ebből következik, hogy egy nem relativisztikus, pontszerű szabad részecske átlagos energiája

$$\langle E\rangle = 3\frac{1}{2}kT \tag{2.180}$$

(ha a részecske háromdimenziós térben mozog). Egy egydimenziós harmonikus oszcillátor átlagos energiája

$$\langle E\rangle = kT. \tag{2.181}$$

A D. Függelékben megmutatjuk, hogy ultrarelativisztikus rendszerben az egy részecskére jutó átlagos energia $3kT$, a nem relativisztikus részecske átlagos energiájának a kétszerese.

2.9 Összefoglalás

Megmutattuk, hogy a környezetükkel gyenge felületi kölcsönhatásban álló egyensúlyi rendszerek fázissűrűsége csak olyan fizikai mennyiségek révén függ a rendszer általános koordinátáitól és impulzusaitól, amelyek a rendszerből és a környezetéből álló teljes rendszerben állandók. Meghatároztuk a zárt- (mikrokanonikus), a hőtartályba helyezett (kanonikus) és a hő- és részecsketartályba helyezett (makrokanonikus) egyensúlyi rendszerek fázissűrűségeit. Láttuk, hogy a statisztikus becslés során bevezetett Lagrange-multiplikátorok (hőmérséklet, nyomás, kémiai potenciálok) olyan makroszkopikus fizikai mennyiségek, amelyek értéke egyensúly esetén kiegyenlítődik a rendszer és környezete között. Ezeket a makroszkopikus mennyiségeket, nem úgy értelmeztük mint mikroszkopikus dinamikai mennyiségek várható értékeit. Értelmezésük azzal kapcsolatos, hogy hogyan változik a rendszer mikroállapotainak sűrűsége, ha a rendszer energiáját, térfogatát, részecskéinek számát, vagyis általában valamilyen additív makroszkopikus jellemzőjét változtatjuk.

Az a tény, hogy az egyensúlyi sokaságok fázissűrűsége csak néhány additív, a rendszerből és környezetéből álló ,,együttesben" megmaradó mennyiségtől függnek, különös jelentőséget fog kapni makroszkopikus rendszerek esetén. A következő fejezetben megmutatjuk, hogy az egyensúlyi sokaságok makroszkopikus rendszerek esetén egyenértékűek. Ez lehetővé teszi, hogy definiáljuk a makroszkopikus rendszerek makroszkopikus egyensúlyi állapotait, amelyeket néhány additív fizikai mennyiség kimerítően jellemez.

A jelen fejezet végén beláttuk az ekvipartíció tételét: a klasszikus egyensúlyi rendszerek energiája egyenletesen oszlik el a rendszer szabadsági fokain.

3 DINAMIKAI FOLYAMATOK

Az eddigiekben egyensúlyi rendszerek statisztikus leírásával foglalkoztunk. Ezek olyan rendszerek, amelyekben a makroszkopikus mennyiségek értékei időben állandók. Szigorúan véve egyensúlyi rendszer nem létezik, hiszen ha létezne, akkor az idők kezdete óta változatlanul létezne egészen az idők végezetéig, hogy irodalmi szóhasználattal éljünk. Természetesen a valóságban előforduló egyensúlyi rendszerek csak a megfigyelés véges ideje alatt rendelkezhetnek azzal a tulajdonsággal, hogy bennük a makroszkopikus mennyiségek értékei időben állandóak. Ezek a rendszerek is időbeli változások, folyamatok eredményeként állnak elő a természetben. Ezen kívül ahhoz, hogy ismereteket szerezzünk az egyensúlyi rendszerről, méréseket kell rajta végezzünk. Ezek a mérések mindig megzavarják a rendszer egyensúlyi állapotát. Mindez azt mutatja, hogy a statisztikus fizikában ugyanúgy, mint a mechanikában, a dinamikát, a folyamatok vizsgálatát kell központi kérdésnek tekinteni és az egyensúlyt speciális esetnek.

3.1 A dinamikai folyamatokra vonatkozó második főtétel

A dinamikai folyamatokra vonatkozóan már a statisztikus fizika általános elveinek tárgyalása során tettünk egy nagyon fontos kijelentést. **Elvként**, bizonyítás nélkül **elfogadtuk, hogy zárt rendszeren adott időpillanatban végzett makroszkopikus mérések eredményének a rendszer későbbi időhöz tartozó mikroállapotára vonatkozó információtartalma nem növekedhet, azaz hogy zárt rendszer entrópiája nem csökkenhet. Ez a dinamikai folyamatokra vonatkozó második főtétel.**

Az adott kezdeti makroszkopikus jellemzőkkel rendelkező zárt rendszer mikroállapota már kezdetben sem határozódik meg ezen jellemzők által egyértelműen. A dinamikai folyamatokra vonatkozó második főtétel értelmében a makroszkopikus jellemzők kezdeti értékei a rendszer későbbi mikroállapotát legfeljebb ugyanolyan mértékben, de többnyire még kevésbé egyértelműen határozzák meg, mint a kezdeti mikroállapotot. A makroszkopikus jellemzők alapján becsült fázissűrűség időfüggése tekintetében nem elégítheti ki a Liouville-egyenletet. A Liouville-egyenlet megoldása, azaz a rendszert mikroszkopikusan is kimerítően jellemző fázissűrűség azzal a tulajdonsággal rendelkezik, hogy a segítségével meghatározott entrópia időben állandó.

3.2 A dinamikai folyamatokra vonatkozó első főtétel

A dinamikai folyamatokra vonatkozó első főtétel kimondja, hogy egy rendszer energiája azért és csak azért változhat, mert rendezett vagy rendezetlen munkavégzés formájában energiát kap a környezetétől, ill. ad annak le.

Az első főtételt két lépésben látjuk be:

1. Először meghatározzuk a B környezetével kölcsönhatásban álló A rendszer (egzakt) fázissűrűségének mozgásegyenletét.
2. Meghatározzuk az A rendszer energiájának időszerinti első deriváltját.

Vegyük sorra ezeket a lépéseket részletesen.

1. Tegyük fel, hogy az A rendszer és B környezete együttvéve zárt rendszert alkot, amelynek ρ fázissűrűsége kielégíti a Liouville-egyenletet,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho, H\}_P\,, \tag{3.1}$$

ahol $H = H_A + H_B + H_{AB}$ a teljes rendszer Hamilton-függvénye, $H_A(q,p)$ ill. $H_B(Q,P)$ az A rendszer ill. a B környezet Hamilton-függvénye, és H_{AB} $(q,p;$ $Q,P)$ az A rendszer és a B környezet közötti kölcsönhatás; (q,p) az A rendszer és (Q,P) a B környezet általános koordinátáit és a hozzájuk kanonikusan konjugált impulzusokat jelöli. Az A rendszer fázissűrűségét a

$$\rho_A(q,p) = \int d\omega_B \rho(q,p;Q,P) \tag{3.2}$$

integrál definiálja, az integrálás a B környezet fázisterére történik.

Integráljuk a Liouville-egyenlet mindkét oldalát a környezet fázisterére:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_A}{\partial t} &= \int d\omega_B \sum_a \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_a}\frac{\partial(H_A+H_B+H_{AB})}{\partial p_a} - \frac{\partial \rho}{\partial p_a}\frac{\partial(H_A+H_B+H_{AB})}{\partial q_a}\right] \\ &\quad - \int d\omega_B \sum_b \left[\frac{\partial \rho}{\partial Q_b}\frac{\partial(H_A+H_B+H_{AB})}{\partial P_b} - \frac{\partial \rho}{\partial P_b}\frac{\partial(H_A+H_B+H_{AB})}{\partial Q_b}\right].\end{aligned} \tag{3.3}$$

Felhasználjuk, hogy H_B-nek a (q,p) változók szerinti parciális deriváltjai és H_A-nak a (Q,P) változók szerinti parciális deriváltjai eltűnnek. A többi tagot átcsoportosítva kapjuk:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_A}{\partial t} &= -\{\rho_A, H_A\}_P \\ &\quad - \int d\omega_B \left[\sum_a \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_a}\frac{\partial H_{AB}}{\partial p_a} - \frac{\partial \rho}{\partial p_a}\frac{\partial H_{AB}}{\partial q_a}\right)\right. \\ &\qquad \left. + \sum_b \left(\frac{\partial \rho}{\partial Q_b}\frac{\partial H_{AB}}{\partial P_b} - \frac{\partial \rho}{\partial P_b}\frac{\partial H_{AB}}{\partial Q_b}\right)\right] \\ &\quad + \int d\omega_B \sum_b \left[\frac{\partial \rho}{\partial Q_b}\frac{\partial H_B}{\partial P_b} - \frac{\partial \rho}{\partial P_b}\frac{\partial H_B}{\partial Q_b}\right]. \end{aligned} \tag{3.4}$$

Integráljunk parciálisan a jobb oldal harmadik és negyedik tagjában. Ekkor azt kapjuk, hogy azok azonosan nullák. Az A nyílt rendszer ρ_A fázissűrűsége tehát az alábbi egyenletnek tesz eleget:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_A}{\partial t} &= -\{\rho_A, H_A\}_P - \int d\omega_B \{\rho, H_{AB}\} \\ &= -\{\rho_A, H_A\}_P - \sum_a \left(\frac{\partial}{\partial q_a}\left\langle \frac{\partial H_{AB}}{\partial p_a}\right\rangle_B - \frac{\partial}{\partial p_a}\left\langle \frac{\partial H_{AB}}{\partial q_a}\right\rangle_B\right). \end{aligned} \tag{3.5}$$

Rendezés után kapjuk, hogy

$$\begin{aligned}\frac{d\rho_A}{dt} &\equiv \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \{\rho_A, H_A\}_P \\ &= -\sum_a \left(\frac{\partial}{\partial q_a}\left\langle \frac{\partial H_{AB}}{\partial p_a}\right\rangle_B - \frac{\partial}{\partial p_a}\left\langle \frac{\partial H_{AB}}{\partial q_a}\right\rangle_B\right) \neq 0. \end{aligned} \tag{3.6}$$

Az egyenlet nem azonos a Liouville-egyenlettel, mert a jobb oldalon általában a rendszer és a környezete közötti kölcsönhatásból származó, zérustól különböző tag áll.

2. Legyen az A rendszer Hamilton-függvénye $H_A = H_A(q,p;\xi_k(t))$, ahol feltesszük, hogy a Hamilton-függvény az idő adott függvényeiként változó $\xi_k(t)$ külső terektől is függ. A nyílt A rendszer energiája:

$$E_A = \int d\omega_A H_A \rho_A. \tag{3.7}$$

Ennek időszerinti első deriváltja:

$$\frac{dE_A}{dt} = \int d\omega_A \rho_A \sum_k \frac{\partial H_A}{\partial \xi_k}\frac{d\xi_k}{dt} + \int d\omega_A H_A \frac{\partial \rho_A}{\partial t}. \tag{3.8}$$

Használjuk fel a jobb oldal második tagjában a fázissűrűségnek az előző pontban megtalált mozgásegyenletét:

$$
\begin{aligned}
\frac{dE_A}{dt} &= \sum_k \left\langle \frac{\partial H_A}{\partial \xi_k} \right\rangle_A \frac{d\xi_k}{dt} \\
&\quad - \int d\omega_A H_A \left\{ \rho_A, H_A \right\}_P \\
&\quad - \int d\omega_A H_A \sum_a \left[\frac{\partial}{\partial q_a} \left\langle \frac{\partial H_{AB}}{\partial p_a} \right\rangle_B - \frac{\partial}{\partial p_a} \left\langle \frac{\partial H_{AB}}{\partial q_a} \right\rangle_B \right]. \qquad (3.9)
\end{aligned}
$$

A jobb oldal második tagja parciális integrálás után eltűnik:

$$
\int d\omega_A H_A \left\{ \rho_A, H_A \right\}_P = \int d\omega_A \rho_A \left\{ H_A, H_A \right\}_P = 0. \qquad (3.10)
$$

Írjuk ki a harmadik tagban a B környezet szerinti várható értéket explicit alakban:

$$
\begin{aligned}
&\int d\omega_A H_A \sum_a \left[\frac{\partial}{\partial q_a} \left\langle \frac{\partial H_{AB}}{\partial p_a} \right\rangle_B - \frac{\partial}{\partial p_a} \left\langle \frac{\partial H_{AB}}{\partial q_a} \right\rangle_B \right] \\
&= \int d\omega H_A \sum_a \left[\frac{\partial}{\partial q_a} \left(\rho \frac{H_{AB}}{\partial p_a} \right) - \frac{\partial}{\partial p_a} \left(\rho \frac{H_{AB}}{\partial q_a} \right) \right] \\
&= \int d\omega H_A \sum_a \left[- \frac{\partial H_{AB}}{\partial q_a} \frac{\partial \rho}{\partial p_a} + \frac{\partial H_{AB}}{\partial p_a} \frac{\partial \rho}{\partial q_a} \right]. \qquad (3.11)
\end{aligned}
$$

Az A rendszer energiájának időszerinti deriváltjára tehát az alábbi kifejezés adódik:

$$
\frac{dE_A}{dt} = \sum_k \left\langle \frac{\partial H_A}{\partial \xi_k} \right\rangle_A \frac{d\xi_k}{dt} + \int d\omega H_A \left\{ H_{AB}, \rho \right\}_P, \qquad (3.12)
$$

azaz

$$
\frac{dE_A}{dt} = \sum_k \left\langle \frac{\partial H_A}{\partial \xi_k} \right\rangle_A \frac{d\xi_k}{dt} + \left\langle \left\{ H_A, H_{AB} \right\}_P \right\rangle. \qquad (3.13)
$$

Az energia megváltozása két tag összege. Az első tag az az energiaváltozás, ami azért következik be, mert a $\xi_k(t)$ külső terek az idő adott függvényeiként változnak. Ezt a tagot nevezzük a külső terek A rendszeren végzett munkájának, vagy más néven **rendezett munkának.** Az energiaváltozás másik tagjáért a rendszer és a környezete közötti kölcsönhatás felelős. Ebben a rendszernek és a környezetének valamennyi részecskéje résztvehet. Ezt **rendezetlen munkavégzésnek,** vagy más néven **hőközlésnek** nevezzük.

4 KVÁZISZTATIKUS FOLYAMATOK

4.1 Hőszigetelt rendszer kvázisztatikus folyamatai

Vizsgáljunk olyan rendszert, amely a környezetével csak a $\xi_k(t)$ külső terek révén hat kölcsön. Ilyenkor azt mondjuk, hogy **a rendszer adiabatikus.** Tegyük fel, hogy a külső terek mint az idő adott függvényei csak lassan változnak. Legyen ez a változás olyan lassú, hogy a rendszernek legyen ideje felvenni a külső terek pillanatnyi értékeihez tartozó egyensúlyi állapotot. Ekkor az adiabatikus rendszer **kvázisztatikus folyamat**áról beszélünk.

4.1.1 Az adiabatikussági feltevés

Ha a rendszer egyensúlya egzakt lenne, azaz ha a rendszert nem vezérelnénk időben változó külső terekkel, akkor a rendszer statisztikus sokaságának fázissűrűsége az egyensúly $\partial\rho/\partial t = 0$ feltétele és a Liouville-egyenlet értelmében eleget tenne a $\{\rho, H\}_P = 0$ egyenletnek, azaz csak megmaradó mennyiségeken keresztül függhetne az általános koordinátáktól és a hozzájuk kanonikusan konjugált impulzusoktól.

Az adiabatikus rendszer fázissűrűsége ugyancsak eleget tesz a Liouville-egyenletnek. Az adiabatikus rendszer folyamatai esetén azonban általában nem teljesül az egyensúly feltétele. Kvázisztatikus folyamatban az adiabatikus rendszer paraméterei, a külső terek csak nagyon lassan változnak, így **feltehetjük, hogy a rendszer fázissűrűsége a kvázisztatikus folyamat során mindvégig eleget tesz az egyensúly feltételének:**

$$\frac{\partial \rho(q,p;t)}{\partial t} = 0. \tag{4.14}$$

Ebből következik, hogy a fázissűrűség az általános koordinátáknak és a hozzájuk kanonikusan konjugált impulzusoknak mindvégig ugyanaz a függvénye marad:

$$\rho(q,p;t=0) \equiv \rho(q,p,t). \tag{4.15}$$

Ez **az adiabatikussági feltevés.** (Helyesebb lenne kvázisztatikussági feltevésnek nevezni, mert akkor bizonyul igaznak, ha a külső terek nagyon lassan változnak.)

Az adiabatikussági feltevés és a Liouville-egyenlet értelmében a kvázisztatikus folyamatban az adiabatikus rendszer fázissűrűsége eleget tesz az alábbi Poissonzárójeles egyenletnek:

$$\{ \rho(q,p;t), H(q,p;\xi_k(t)) \}_P = 0. \tag{4.16}$$

Ez azt jelenti, hogy a fázissűrűség ,,mozgásállandó" az időtől függő Hamilton-függvény tekintetében. ,,Mozgásállandó" az olyan mennyiség, amelynek a mindenkori Hamilton-függvénnyel képezett Poisson-zárójele zérus. A fázissűrűség ,,mozgásállandó", így csak a ,,mozgásállandókon" keresztül függ az általános koordinátáktól és a hozzájuk kanonikusan konjugált impulzusoktól. Ilyenek a $H(q,p;\xi_k(t))$ Hamilton-függvény és esetleg más $a_i(q,p;\xi_k(t))$ mennyiségek. Ezek a mennyiségek azonban időben nem állandók, mert függenek az időben változó külső terektől. Hogyan lehetséges az, hogy a fázissűrűség ilyen időben változó mennyiségek révén függ a (q,p) változóktól és mégis ezen változóknak ugyanazon függvénye marad (időtől függetlenül)? Ez úgy lehetséges, hogy a fázissűrűség az időtől függő $\xi_k(t)$ külső terektől explicit módon is függ:

$$\rho(q,p;t) \equiv \tilde{\rho}(H(q,p;\xi_k(t)), a_i(q,p;\xi_k(t)), \xi_k(t)) = \text{ const. }, \tag{4.17}$$

ahol az explicit és az implicit időfüggés éppen kompenzálja egymást.

Abból következően, hogy az adiabatikus rendszerre érvényes a Liouville-egyenlet, a rendszer entrópiája időben állandó:

$$S(t=0) = -k \int d\omega \rho(0) \ln \rho(0) = -k \int d\omega \tilde{\rho}(t) \ln \tilde{\rho}(t) = S(t). \tag{4.18}$$

Adiabatikus rendszer entrópiája tehát állandó.

4.1.2 Reverzibilis munka

Tekintsünk egy egyensúlyi rendszert. Tegyük fel, hogy a $H(q,p)$ Hamilton-függvény és az $a_i(q,p)$ mennyiségek együttesen a fizikai mennyiségek egy teljes rendszerét alkotják. Egyensúlyi rendszerben ezek mind megmaradó mennyiségek.

A továbbiakban feltesszük, hogy a rendszer Hamilton-függvényében szereplő $\xi_K (K = 1, 2, \dots, n)$ paraméterek az idővel lassan változnak: $\xi_K = \xi_K(t)$. Ekkor a ,,megmaradó mennnyiségek" is lassan változnak időben: $H(q,p;\xi(t))$, $a_i(q,p;\xi(t))$.

Az adiabatikus rendszer energiájának megváltozása a dinamikai folyamatokra vonatkozó első főtétel értelmében teljes egészében abból a rendezett munkavégzésből adódik, amit a külső terek változásuk során végeznek a rendszeren:

$$dE = \sum_K \langle \frac{\partial H_A}{\partial \xi_K} \rangle d\xi_K. \tag{4.19}$$

Alább megkeressük a munka kifejezését kvázisztatikus adiabatikus munkavégzés esetén. Kvázisztatikus adiabatikus folyamatban a fázissűrűség időben állandó:

$$\tilde{\rho}(H(q,p;\xi(t)), a_i(q,p;\xi(t)); \xi(t)) = \text{const.} \tag{4.20}$$

és ennek következtében az entrópia is állandó. Másrészt $\ln \rho(q,p;\xi(0)) = \ln \tilde{\rho}(q,p;\xi(t))$ kifejthető a „megmaradó" $H(q,p;\xi(t))$, $a_i(q,p;\xi(t))$ mennyiségek teljes rendszere szerint:

$$\ln \rho(q,p;\xi(0)) = \Omega(\xi) - \beta(\xi) H(\xi) - \sum_\alpha \lambda_\alpha(\xi) a_\alpha(\xi). \tag{4.21}$$

Ez a kifejtés definiálja az $\Omega(\xi)$, $\beta(\xi)$, $\lambda_i(\xi)$ Lagrange-multiplikátorok paraméterektől való függését. Ezek birtokában:

$$\tilde{\rho}(q,p;\xi) = \exp\left\{\Omega(\xi) - \beta(\xi) H(\xi) - \sum_i \lambda_i(\xi) a_i(\xi)\right\}. \tag{4.22}$$

A csaknem megmaradó mennyiségek várható értékeinek meghatározása az

$$\begin{aligned} E(\xi) &= Sp\,(\tilde{\rho}(\xi) H(\xi)) = \frac{\partial \Omega(\xi)}{\partial \beta}, \\ A_i(\xi) &= Sp\,(\tilde{\rho}(\xi) a_i(\xi)) = \frac{\partial \Omega(\xi)}{\partial \lambda_i} \end{aligned} \tag{4.23}$$

összefüggések alapján történhet. A kvázisztatikus adiabatikus folyamatot leíró fázissűrűséget tehát formálisan úgy tekinthetjük, mintha minden időpillanatban újra elvégzett előítéletmentes becslés alapján kapnánk. A mellékfeltételek a (4.23) egyenletek. Következésképpen az entrópia a rendszer $E(\xi_K(t))$ energiájának és egyéb $A_i(\xi_K(t))$ „megmaradó mennyiségeinek" a függvénye. Az entrópia állandó értékét csak az biztosíthatja, ha az időben változó külső terektől explicit módon is függ:

$$S\left\{E(\xi_K(t)), A_i(\xi_K(t)); \xi_K(t)\right\} = \text{const.}. \tag{4.24}$$

(Ez a Lagrange-multiplikátorok ξ_K-függése miatt valóban így is van.) Az előítéletmentes becsléssel kapott entrópia az alábbi alakú:

$$S = -k\left[\Omega(\xi) - \beta(\xi) E(\xi) - \sum_i \lambda_i(\xi) A_i(\xi)\right]. \tag{4.25}$$

Képezzük az entrópia megváltozását, ha a ξ_K paraméterek infinitezimálisan változnak:

$$0 = dS = k\beta(\xi)dE + k\sum_i \lambda_i(\xi)dA_i + \sum_{K=1}^{n} \left.\frac{\partial S}{\partial \xi_K}\right|_{E,A_i} d\xi_K, \tag{4.26}$$

ahol

$$k\beta(\xi) = \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{A_i,\xi}, \qquad k\lambda_i(\xi) = \left.\frac{\partial S}{\partial A_i}\right|_{E,\xi} \tag{4.27}$$

és

$$\begin{aligned} dE &= \sum_{K=1}^{n} \frac{\partial E(\xi)}{\partial \xi_K} d\xi_K, \\ dA_i &= \sum_{K=1}^{n} \frac{\partial A_i(\xi)}{\partial \xi_K} d\xi_K. \end{aligned} \tag{4.28}$$

A paraméterek kvázisztatikus megváltozását követő energiaváltozás tehát:

$$dE = -\frac{1}{\beta}\sum_i \lambda_i(\xi)dA_i - \frac{1}{k\beta}\sum_{K=1}^{n} \left.\frac{\partial S}{\partial \xi_K}\right|_{E,A_i} d\xi_K \equiv d'W. \tag{4.29}$$

Ez a kifejezés megmondja, hogy mennyivel változik az adiabatikus rendszer energiája, ha a Hamilton-függvény ξ_K paramétereit kvázisztatikusan változtatjuk. A jobb oldalon a paraméterek megváltoztatásához szükséges $d'W$ munka áll. A befektetett energia visszanyerhető, ha a paramétereket visszaváltoztatjuk eredeti értékükre. Ezért a jobboldali kifejezés az ún. **kvázisztatikus reverzibilis munka.**

A megmaradó mennyiségek dA_i növekményeit a

$$\mu_i = \lambda_i/\beta \tag{4.30}$$

potenciálok, a külső terek $d\xi_K$ növekményeit a

$$\mu_K = -\frac{1}{k\beta}\frac{\partial S[E, A; \beta(\xi), \lambda(\xi)]}{\partial \xi_K}\Big|_{E,A_i} \tag{4.31}$$

potenciálok szorozzák a kvázisztatikus adiabatikus munka kifejezésében:

$$d'W = \sum_i \mu_i dA_i + \sum_{K=1}^{n} \mu_K d\xi_K. \tag{4.32}$$

A külső terek változása egyrészt a μ_K potenciálokkal arányos közvetlen munkát jelent. Ugyanakkor megjelenik egy közvetett munka is annak következtében, hogy az energiától különböző többi ,,csaknem megmaradó" mennyiség is megváltozik, ha a külső terek megváltoznak. Ezt adja meg a munka kifejezésében a jobb oldalon az első összeg. Az utóbbi, közvetett munka általában elhanyagolható. Ekkor a kvázisztatikus adiabatikus munka:

$$d'W \;=\; -\frac{1}{k\beta}\sum_{K=1}^{n}\left.\frac{\partial S}{\partial \xi_K}\right|_{E,A_i} d\xi_K. \tag{4.33}$$

Általában a V térfogat, az N részecskeszám stb. szerepelhetnek külső terekként, mint az idő adott függvényei. Ezeknek a változása a kvázisztatikus reverzibilis munkához

$$d'W \;=\; -pdV + \mu dN + \ldots \tag{4.34}$$

járulékot ad, ahol

$$p = \frac{1}{k\beta}\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{E,A_i,N,\ldots} \tag{4.35}$$

a nyomás és

$$\mu \;=\; -\frac{1}{k\beta}\left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{E,A_i,V,\ldots} \tag{4.36}$$

a kémiai potenciál.

A kvázisztatikus adiabatikus munka (4.33) kifejezését összehasonlítva az adiabatikus munkára vonatkozó általános (4.19) kifejezéssel, megkaphatjuk a ,,csaknem" egyensúlyi rendszer μ_K potenciáljainak a közelítő mikroszkopikus értelmezését:

$$\mu_K \;\approx\; \left\langle \frac{\partial H_A}{\partial \xi_K} \right\rangle. \tag{4.37}$$

4.2 Kvázisztatikus hőközlés

Az előző pontban azt vizsgáltuk, hogyan változik kvázisztatikus folyamatban az adiabatikus rendszer energiája, amelynek a környezettel való kölcsönhatása teljes egészében úgy írható le, mint a Hamilton-függvény bizonyos paramétereinek kvázisztatikus változása.

A környezettel való kölcsönhatás másik fontos esete a termikus kölcsönhatás, amikor az A rendszer a B környezettel a gyenge H_{AB} kölcsönhatás révén hat kölcsön, amelyben a rendszer és a környezet részecskéi véletlenszerűen, hőmozgásuk révén vesznek részt. Ha a kölcsönhatás elegendően hosszú ideig tart, akkor kialakul egy egyensúlyi állapot. Változtassuk meg a környezet hőmérsékletét infinitezimálisan. A termikus kölcsönhatás révén a hőmérséklet kiegyenlítődik, miközben a teljes

$$E_U \approx \langle H_A^0 \rangle + \langle H_B^0 \rangle = E_A + E_B \tag{4.38}$$

energia állandó marad.

Ha az A test és B környezete is nyugalomban van, akkor E_A ill. E_B a megfelelő U_A ill. U_B belső energiákkal egyenlő. A belső energia megváltozása a kölcsönhatás során

$$0 = dU_A + dU_B, \quad \text{azaz} \quad dU_A = -dU_B. \tag{4.39}$$

A termikus kölcsönhatást az jellemzi, hogy az energián kívül a rendszer valamennyi mozgásállandója változatlan marad, $dA_\alpha = 0$ és a rendszert jellemző külső paraméterek sem változnak, $d\xi_K = 0$. Az ilyen feltételekkel közölt energiát hő(mennyiség)nek nevezzük

$$dU_A = d'Q. \tag{4.40}$$

A közölt hő $d'Q$ jele arra utal, hogy nem létezik egy hőmennyiség-függvény, amelynek teljes differenciálja a közölt hő.

Az energiaközlésnek ez a formája is úgy valósul meg, hogy a környezet munkát végez a rendszeren. A hőközlést eredményező munkavégzésben azonban a környezet nagyszámú szabadsági foka rendezetlen módon, véletlenszerűen vesz részt. A rendezetlen munka nem írható le egyetlen, a Hamilton-függvényben szereplő paraméter változásával.

Tegyük fel a továbbiakban, hogy a hőtartály hőmérsékletét végtelenül lassan változtatjuk. Akkor a rendszer lényegében egyensúlyi állapotok sorozatán halad végig. Ez **a kvázisztatikus hőközlés. A kvázisztatikus hőközlés reverzibilis:** ha a környezet hőmérsékletét visszaállítjuk eredeti értékére, akkor az A test is visszatér eredeti egyensúlyi állapotába.

Miután a kvázisztatikus hőközlés során a rendszer a végtelenül lassan változó hőmérsékletű hőtartállyal mindvégig egyensúlyban marad, minden pillanatban használhatjuk a kanonikus sokaság fázissűrűségét a rendszer leírására. Természetesen a $\beta(t)$ paraméternek az adott t pillanathoz tartozó értékét kell benne szerepeltetni:

$$\rho_A(t) = e^{\Omega(\beta(t)) - \beta(t) H_A}. \tag{4.41}$$

A rendszer energiája a $\beta(t)$ paraméter időbeli változása miatt függeni fog az időtől: $E_A(t) = \int d\omega \rho_A(t) H_A$. Ekkor az entrópia is változik időben annak megfelelően, ahogy az energia változik:

$$dS_A = k\beta(t)dE_A = \frac{\partial S_A}{\partial E_A} dE_A. \tag{4.42}$$

Innen a kvázisztatikus hőközlésre a

$$dE_A = d'Q = \frac{dS_A}{k\beta} = TdS_A \tag{4.43}$$

kifejezés adódik.

A dinamikai folyamatokra vonatkozó első főtétellel való összehasonlítás azt adja, hogy kvázisztatikus hőközlés esetén:

$$\langle \{H_A, H_{AB}\}_P \rangle = T\frac{dS_A}{dt}. \tag{4.44}$$

Fontos megjegyezni, hogy ha csak hőközlés van, akkor $dE_A = d'Q$ a hőközlés bármilyen módjára igaz. A hőmennyiség $d'Q = TdS_A$ kifejezése azonban csak kvázisztatikus reverzibilis hőközlés esetén érvényes.

A kvázisztatikus hőközlés a rendszer és a hőtartály együttese, az $U = A \cup B$ rendszer **szempontjából irreverzibilis.** Ez abban nyilvánul meg, hogy a környezet hőmérsékletének visszaállításához kívülről be kell avatkozni az $U = A \cup B$ rendszerbe. Ha ezt nem tesszük meg, akkor nem áll többé vissza az energiának az az eloszlása A és B között, amellyel kezdetben indultunk a termikus kölcsönhatás bekapcsolása előtt.

4.3 A kvázisztatikus folyamat energiamérlege

Az energiamegmaradás törvénye értelmében az A rendszer E energiájának megváltozása egyenlő a környezet által a rendszeren végzett rendezett és rendezetlen munka összegével:

$$dE = d'Q + d'W. \tag{4.45}$$

Kvázisztatikus folyamat esetén a munkavégzés

$$d'W = \sum_{\alpha} \mu_\alpha dA_\alpha + \sum_{K=1}^{n} \mu_K d\xi_K, \tag{4.46}$$

alakú és a kvázisztatikusan közölt hő pedig

$$d'Q = TdS. \tag{4.47}$$

A fenti képletek olyan esetre vonatkoznak, amikor a kölcsönhatás a fizikai mennyiségek egy teljes rendszere mindegyikének cseréjét lehetővé teszi a rendszer és környezete között. A valóságos esetekben az egyensúly speciálisabb esetei valósulnak meg, amikor a kölcsönhatás csak néhány mozgásállandó cseréjét teszi lehetővé. Ekkor azok a λ_i Lagrange-multiplikátorok, ill. μ_i kémiai potenciálok, amelyekhez tartozó A_i mennyiségek értéke rögzített, vagyis amelyek nem cserélhetők, zérus értékűek. Fel szokás tételezni, hogy a speciális egyensúly a kvázisztatikus folyamat során mindvégig fennmarad. Az energiakifejezésbe új tagok lépnek azonban be, ha külső beavatkozásra megváltozik az A rendszer és B környezete közötti kölcsönhatás.

A kvázisztatikus folyamatokban bekövetkező energiaváltozás

$$dE = TdS + \sum_{i=1}^{m} \mu_i dA_i + \sum_{K=1}^{n} \mu_K d\xi_K \tag{4.48}$$

kifejezése speciális egyensúly esetén csak m darab A_i mozgásállandóhoz tartozó $\mu_i dA_i$ tagot tartalmaz. Ezek azok az $A_1, \ldots, A_m$ mennyiségek, amelyeknek cseréjét - az energiacsere mellett -, megengedi a rendszer és környezete közti kölcsönhatás. A rendszer az $A_1, \ldots, A_m$ mennyiségek cseréjével szemben nyitott, értéküket a kölcsönhatás állítja be a

$$\langle a_i \rangle = A_i \qquad i = 1, \ldots, m \tag{4.49}$$

feltételek szerint. Ugyanakkor a rendszer a többi A_i $(i > m)$ megmaradó menynyiség cseréjével szemben zárt. Ezen A_i $(i > m)$ mennyiségek értéke rögzített, esetleg az idő adott függvénye. Az utóbbi esetben az A_i mennyiségek mint paraméterek jelennek meg a kvázisztatikus folyamat tárgyalásában és beleértendők a ξ_K paraméterek sorába. Ezért pl. a részecskeszám mint az N paraméter a ξ_K-khoz sorolandó kanonikus tárgyalásban, ha értéke az idő adott függvényeként változik. Ugyanakkor a részecskeszámot, mint az $\mathcal{N}$ dinamikai mennyiséget az a_i mennyiségek között találjuk makrokanonikus tárgyalásban. Utóbbi esetben $\langle \mathcal{N} \rangle = N$ szolgáltatja a rendszerben a részecskeszám várható értékét.

4.4 Összefoglalás

Kvázisztatikus folyamatokról akkor beszélünk, ha a rendszer számára elegendő idő áll rendelkezésre, hogy mindig felvegye a lassan változó környezetnek megfelelő egyensúlyi állapotot. A kvázisztatikus folyamatokban a munkavégzés és a hőközlés reverzibilis. Meghatároztuk a kvázisztatikus folyamatok energiamérlegét.

5 TERMODINAMIKA

A termodinamika az egyensúlyi rendszerek és a kvázisztatikus folyamatok statisztikus fizikájának alkalmazása makroszkopikus rendszerekre.

A statisztikus fizika egyik fontos eredménye, hogy **a makroszkopikus rendszerek egyensúlyi sokaságai egyenértékűek.** Ez teszi lehetővé, hogy beszélhessünk az egyensúlyi rendszer **makroállapot**áról, amelyet már néhány additív makroszkopikus mennyiség egyértelműen jellemez, függetlenül attól, hogy a rendszer egyensúlyi állapota milyen körülmények között (hőtartályban, hő- és részecsketartályban, stb.) valósul meg. A rendszer egyensúlyi állapotát megadó ún. termodinamikai szabadsági fokok száma általában $O(1)$ nagyságrendű a mikroszkopikus szabadsági fokok óriási számával szemben. A makroállapotot meghatározó makroszkopikus mennyiségeket **állapothatározók**nak nevezzük. Az állapothatározók között a makroszkopikus fizikai rendszerre jellemző összefüggések állnak fenn, amelyeket **állapotegyenletek**nek nevezünk.

A termodinamika alkalmazásai között központi kérdés a makroszkopikus testek közötti energiaátadás ill. –átalakítás lehetséges módjainak és hatásfokának vizsgálata. A termodinamika törvényei meghatározzák, hogy a mechanikai, az elektromos, stb. energia hogyan alakítható át a testeket alkotó részecskék hőmozgásából adódó belső energiává, ill. az utóbbi hogyan alakítható vissza mechanikai munkává. Az energiafajták egymásba való átalakításának folyamatait azonban csak akkor lehet a termodinamika segítségével tárgyalni, ha a kezdeti és a végső egyensúlyi állapotot akarjuk összehasonlítani, vagy ha a folyamat kvázisztatikusan, egyensúlyi állapotok sorozatán keresztül zajlik.

5.1 A termodinamikai limesz

5.1.1 A termodinamikai limesz fogalma

Tekintsük a V_0 térfogatú makroszkopikus rendszert, amely a határának bizonyos felületei mentén el van szigetelve a környezetétől, más határoló felületdarabjain keresztül pedig kölcsönhatásban áll környezetével. Képezzük most gondolatban az eredetihez hasonló fizikai rendszerek α folytonos sorozatát, amely az alábbi tulajdonságokkal rendelkezik:

1. Az α-adik rendszer térfogata $V_\alpha = \alpha V_0$ ($\alpha \to \infty$).
2. A részecskesűrűség az α-adik rendszerben is ugyanakkora, mint az eredeti rendszerben, $\rho_\alpha = \rho_0 = N_0/V_0$, amiből következik, hogy az α-adik rendszerben az N_α részecskeszám az eredeti N_0 részecskeszám α-szorosa: $N_\alpha = \alpha N_0$.
3. A sorozat tagjai geometriailag is hasonlók, beleértve, hogy a felnagyított rendszer határfelületének megfelelő darabjain a határfeltételek változatlanok; ugyanaz a szigetelés ill. a külső környezet hőmérséklete, nyomása, kémiai potenciálja stb.

Azt az eljárást, amellyel előállítjuk a hasonló rendszerek fent leírt sorozatát, a **termodinamikai határeset** képzésének nevezzük. Az eljárást a 1. ábra szemlélteti.

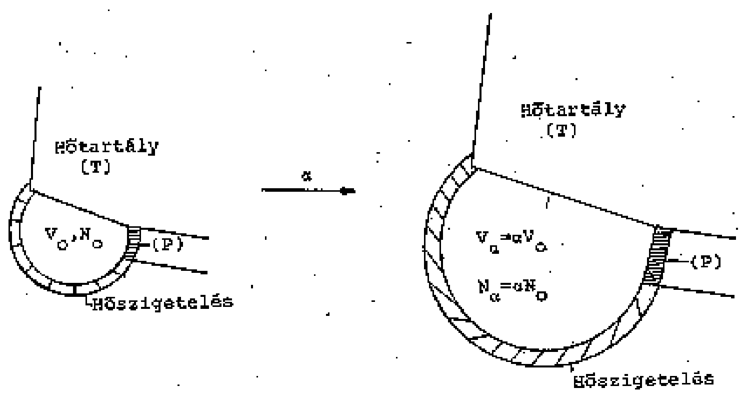

Figure 1: A termodinamikai limesz képzéséhez használt sorozat két tagja: az eredeti és a hozzá hasonló, α-szorosra felnagyított rendszer.

5.1.2 A termodinamikai limesz létezése

A statisztikus fizikai becslés kulcsfontosságú mennyisége a Ξ állapotösszeg, illetve az

$$\Omega = -kT \ln \Xi \tag{5.1}$$

termodinamikai potenciál. Ez vagy paraméterként tartalmazza a részecskeszámot és a térfogatot, vagy a β és λ_i Lagrange-multiplikátorokon keresztül függ tőlük. Végül mindig

$$\Omega = \Omega(V, N, \ldots) \tag{5.2}$$

alakú függést találunk. A termodinamikai limesz képzése homogén rendszer esetén azt jelenti, hogy a termodinamikai potenciál sűrűségének az $N \to \infty$, $V \to \infty$, de N/V =const. határértékét képezzük.

Azt mondjuk, hogy **a termodinamikai határeset létezik, ha létezik a**

$$\lim_{V\to\infty, N\to\infty, N/V=\rho=\text{const.}} \frac{1}{V}\Omega(V,N,\ldots) = \omega(\rho,\ldots) \tag{5.3}$$

határérték.

Ha létezik a termodinamikai határérték, akkor a V térfogatú, $\Omega_V = V\omega$ termodinamikai potenciálú rendszer a termodinamikai limesz képzéséhez konstruált sorozat aszimptotikus (α nagyon nagy értékeihez tartozó), fizikailag közelítőleg egyenértékű tagjait reprezentálja. Matematikailag pontatlanul azt mondhatnánk, hogy ez az $\alpha \to \infty$ rendszer lekicsinyített mása.

A termodinamikai limesz létezésének a kérdését minden rendszer esetében konkrétan kell megvizsgálni és el kell dönteni, hogy létezik-e a szóbanforgó határérték. A válasz a mindennapi környezetünkben előforduló gázok, folyadékok és szilárdtestek esetében általában igenlő. Ha a rendszert alkotó részecskék között rövid hatótávolságú erők (Van der Waals-erők, vagy árnyékolt Coulomb-erők) működnek, akkor létezik a termodinamikai limesz. Vannak azonban olyan rendszerek, amelyeknek nem létezik a termodinamikai limesze. Elképzelhető ugyanis, hogy a határérték képzéséhez szükséges egyre nagyobb méretű rendszerekben egy bizonyos kritikus méret meghaladása esetén

1. a vonzóerők hatása válik uralkodóvá és a rendszer összezuhan (erre gravitáló anyag esetén van példa: a gravitációs kollapszus);

2. a taszító erők hatása válik dominálóvá (például a kritikus tömeget meghaladó mennyiségű urán felrobban).

5.1.3 Termodinamikai limesz és statisztikus függetlenség

A termodinamikai limesz létezése azt jelenti, hogy V térfogatú rendszer Ω_V termodinamikai potenciálját az állandó ω sűrűség V-szereseként kapjuk meg. Ez másképpen azt jelenti, hogy a termodinamikai potenciál a test makroszkopikus darabjai termodinamikai potenciáljainak összege. Például, ha a testet gondolatban két makroszkopikus darabra bontjuk, akkor $\Omega = \Omega_1 + \Omega_2$.

Termodinamikai határesetben a makroszkopikus test két makroszkopikus része közti kölcsönhatás energiája a részek energiájához képest elhanyagolható. Így határesetben a két rész statisztikailag függetlennek tekinthető. Jelölje s_1 és s_2 az egyik ill. a másik részrendszer mikroállapotát meghatározó kvantumszámokat. Legyenek továbbá R_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ azok az additív megmaradó mennyiségek, amelyek cseréje révén áll be az egyensúly a két részrendszer között. A teljes rendszerben ezek értéke $R_{i,s_1 s_2} = R_{i,s_1} + R_{i,s_2}$, miután a két makroszkopikus rész közötti kölcsönhatást a termodinamikai limeszben elhanyagolhatjuk. Ekkor viszont a teljes rendszer fázissűrűsége,

$$\begin{aligned} \rho_{s_1 s_2} &= \exp\{-\Omega - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i R_{i,s_1 s_2}\} \\ &= \exp\{-\Omega_1 - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i R_{i,s_1}\} \exp\{-\Omega_2 - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i R_{i,s_2}\} = \rho_{s_1} \rho_{s_2} \end{aligned} \tag{5.4}$$

szétesik két független valószínűség szorzatára, a részrendszerek fázissűrűségeinek szorzatára. A makroszkopikus részek közötti kölcsönhatás elhanyagolása tehát a statisztikus függetlenségre vezet.

Természetesen megfordítva is igaz, hogy a statisztikus függetlenség a termodinamikai potenciál additivitását vonja maga után.

Mondhatjuk tehát, hogy **termodinamikai limeszben a makroszkopikus test makroszkopikus darabjai statisztikusan függetlenek.**

5.2 Extenzív és intenzív mennyiségek

5.2.1 Definíciók

A statisztikus állapotösszeg logaritmusa a termodinamikai határesetben additívan tevődik össze az makroszkopikus test egyes makroszkopikus darabjaihoz tartozó járulékokból. Ennek következtében bármely általánosított termodinamikai potenciál és a belőle leszármaztatott energia, részecskeszám, entrópia is additív. **Extenzív mennyiségeknek nevezzük azokat az X mennyiségeket, amelyeknek az értéke az egész rendszeren úgy adódik ki, hogy össze kell adni a test makroszkopikus darabjain felvett értékeiket.**

Az extenzív mennyiségek térfogati sűrűségei és a Lagrange-multiplikátorok szerepét játszó mennyiségek (hőmérséklet, kémiai potenciál, nyomás stb.) értékei homogén rendszer minden egyes makroszkopikus darabján azonosak. **Azokat a menynyiségeket, amelyeknek az értéke a homogén test minden makroszkopikus darabján azonos, intenzív mennyiségeknek nevezzük.**

5.2.2 Homogén függvények

Mielőtt az extenzív és az intenzív mennyiségek tulajdonságaira rátérünk idézzük fel, hogy mit mond a matematika a homogén függvényekről:

1. Az $f(x_1, x_2, \ldots, x_s)$ függvényt n**-edrendű homogén függvény**nek nevezzük, ha tetszőleges valós α esetén:

$$f(\alpha x_1, \alpha x_2, \ldots, \alpha x_s) \quad = \quad \alpha^n f(x_1, x_2, \ldots, x_s). \tag{5.5}$$

2. Az $f(x_1, x_2, \ldots, x_s)$ n-edrendű homogén függvényre érvényes Euler tétele:

$$\sum_{i=1}^{s} \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i \quad = \quad n f(x_1, x_2, \ldots, x_s). \tag{5.6}$$

   Euler tételét úgy láthatjuk be, hogy az n-edrendű homogén függvény definícióját jelentő (5.5) egyenlet mindkét oldalát deriváljuk az α paraméter szerint és a kapott egyenletet az $\alpha = 1$ értéknél vesszük.

5.2.3 Tulajdonságok

Vegyük sorra az extenzív és intenzív mennyiségek néhány fontos tulajdonságát:

1. Extenzívek hányadosa intenzív. Pl. az extenzívek térfogatsűrűsége intenzív:

$$\rho_{X\alpha} = \frac{X_\alpha}{V_\alpha} = \frac{\alpha X}{\alpha V} = \frac{X}{V} = \rho_X. \tag{5.7}$$

2. Ha $X_1 \ldots X_n$ a makroállapotot kimerítően jellemző extenzívek, akkor az $y = y(X_1, \ldots X_n)$ intenzívek az extenzívek homogén nulladrendű függvényei:

$$y_\alpha = y\left(X_{1\alpha}, \ldots, X_{n\alpha}\right) = y\left(\alpha X_1, \ldots, \alpha X_n\right) = y\left(X_1 \ldots X_n\right). \tag{5.8}$$

3. Intenzívek bármely függvénye intenzív.

4. Egy extenzívet nem lehet előállítani csak intenzívek függvényeként.

5. Ha $X_1, \ldots, X_n$ a makroállapotot kimerítően jellemző extenzívek, akkor $X = X(X_1, \ldots, X_n)$ akkor és csak akkor extenzív, ha $X_1, \ldots, X_n$ homogén lineáris függvénye. Csakugyan, ha X homogén elsőrendű függvény, akkor

$$X_\alpha = X(\alpha X_1, \ldots, \alpha X_n) = \alpha X(X_1, \ldots, X_n). \tag{5.9}$$

Másrészt, ha X extenzív, akkor

$$X_\alpha = \alpha X \quad \text{azaz} \quad X(\alpha X_1, \ldots, \alpha X_n) = \alpha X(X_1, \ldots, X_n). \tag{5.10}$$

6. A független intenzívek száma kisebb mint a független extenzívek száma. Legyenek $y_1, \ldots, y_n$ tetszőleges intenzívek. Ezek $X_1 \ldots, X_n$ homogén nulladrendű függvényei, így

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial y_k}{\partial X_i} X_i = 0. \tag{5.11}$$

Ennek az egyenletrendszernek akkor és csak akkor létezik adott $\partial y_k / \partial X_i$ együtthatók esetén nem triviális megoldása, ha az együtthatómátrix determinánsa eltűnik:

$$\frac{\partial(y_1, \ldots, y_n)}{\partial(X_1, \ldots, X_n)} = 0. \tag{5.12}$$

Ez viszont azt jelenti, hogy $y_1, \ldots, y_n$ nem független függvényrendszer.

7. Az előző pontból következik, hogy az állapothatározók bármely teljes rendszere legalább egy extenzívet tartalmaz. Ez lehet pl. a térfogat vagy a részecskeszám.

8. Az extenzívek sűrűsége független a térfogattól. Csakugyan, ρ_X intenzív, azaz

$$\rho_{X\alpha} = \frac{X_\alpha}{V_\alpha} = \frac{X(\alpha E, \alpha V, \alpha N, \ldots, \alpha X_n)}{\alpha V} = \rho_X \tag{5.13}$$

bármely α-ra, így $\alpha = 1/V$-re is, azaz

$$(\rho_X)_{1/V} = X(E/V, 1, N/V, \ldots, X_n/V) \equiv \rho_X(\rho_E, \rho_N, \ldots, \rho_{X_n}). \tag{5.14}$$

Ha a makroállapot egyértelműen jellemzhető n darab extenzív mennyiséggel, akkor helyettük $n-1$ intenzívet is használhatunk, amelyeket úgy kapunk, hogy a térfogatot elhagyjuk és a többi extenzív térfogati sűrűségét vesszük.

5.3 Az egyensúlyi sokaságok egyenértékűsége termodinamikai határesetben

5.3.1 Az egyenértékűség

Ebben a fejezetben megmutatjuk, hogy **az egyensúlyi statisztikus sokaságok a termodinamikai limeszben egyenértékűek.**

A mikrokanonikus tárgyalás során, valamint az általánosított kanonikus tárgyalás során mindig olyan entrópia-függvényhez jutottunk, amely kifejezhető volt csak a rendszert jellemző extenzívekkel. Ez azt a reményt kelti, hogy létezik a makroszkopikus állapot, s az megadható csak extenzív állapothatározókkal. Az egyelőre nem világos, hogy tetszőleges egyensúlyi sokaság ugyanazt az entrópia-függvényt szolgáltatja-e? Lényegében ettől függ, hogy a makroszkopikus test egyensúlyi állapotai megadhatók-e attól függetlenül, hogy az egyensúly milyen környezetben (milyen mellékfeltételekkel) valósul meg. Korábban az ideális Boltzmann-gáz esetén meghatároztuk a belső energia hőmérséklet-függését és azonos eredményt kaptunk, akár a kanonikus sokaságot, akár pedig a makrokanonikus sokaságot használtuk. Hallgatólagosan azzal a feltevéssel éltünk, hogy a gáz állapotai folytonos állapotsűrűséggel írhatók le, azaz hogy az energiatengelyen folytonosan helyezkednek el. Ez szigorúan véve csak a végtelen térfogatú rendszerben igaz. A korábbi eredmény pontosabban a következőképpen fogalmazható meg: Az ideális Boltzmann-gáz energiasűrűsége a végtelen térfogat határesetében olyan határértékhez tart, ami a hőmérsékletnek ugyanaz a függvénye akkor is, ha a gáz hőtartállyal van egyensúlyban, és akkor is, ha a gáz hő- és részecsketartállyal van egyensúlyban. Ez azt a reményt kelti, hogy termodinamikai limeszben az egyensúlyi rendszerek állapothatározói között a környezeti feltételektől független összefüggések állnak fenn, amelyek kizárólag csak magára az adott rendszerre és annak egyensúlyi állapotaira jellemzők.

Egyensúlyi rendszerben azon additív megmaradó mennyiségek eloszlása, amelyek cseréjét a környezettel való kölcsönhatás megengedi, normális eloszlás. Termodinamikai határesetben a normális eloszlás relatív szórása, azaz az adott additív megmaradó mennyiség relatív fluktuációja elhanyagolhatóvá válik. Bármilyen környezetben valósul is meg a rendszer egyensúlya, a rendszer lényegében zárt rendszerként kell, hogy viselkedjen, ha mindazon mennyiségek relat´ iv szórása zérushoz tart, amelyek cseréje a környezettel megengedett. Így a rendszer kanonikus (általánosított kanonikus) és mikrokanonikus leírása egyenértékűvé válik. Ezt most a kanonikus és a makrokanonikus sokaság példáján mutatjuk be.

1. Kanonikus sokaságban a rendszer energiaeloszlása $P(E) \sim e^{-a(E-U)^2}$ alakú normális eloszlás, ahol U az energia várható értéke. Az a paramétert az

$$\begin{aligned} a &= -\frac{1}{2}\frac{\partial^2 \ln P}{\partial E^2}\,|_{E=U} = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2 \ln g}{\partial E^2}\,|_{E=U} \\ &= -\frac{1}{2}\frac{\partial \beta(U)}{\partial U} = \frac{1}{2kT^2}\frac{\partial T}{\partial U} = \frac{1}{2kT^2}\left(\frac{\partial U(T)}{\partial T}\right)^{-1} \end{aligned} \tag{5.15}$$

összefüggés definiálja. Itt az eloszlás maximumhelyét, E^*-ot a várható értékkel, U-val helyettesítettük. Az U belső energia extenzív, amely a hőmérséklet mellett függ a V térfogattól és N részecskeszámtól és más X_i extenzívektől is. Azonban írhatjuk, hogy

$$U(T, V, N, X_i) = Vu(T, \rho, \rho_{x_i}), \tag{5.16}$$

ha felhasználjuk, hogy a belső energia sűrűsége független a térfogattól. Így a termodinamikai határesetben

$$a \to \frac{1}{2kT^2V}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)^{-1}. \tag{5.17}$$

Az energia relatív fluktuációja tehát

$$\frac{\langle \Delta E\rangle}{\langle E\rangle} = \frac{(1/2a)^{1/2}}{U} \longrightarrow \frac{(kT^2V)^{1/2}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)^{1/2}}{Vu} \sim \frac{1}{\sqrt{V}} \longrightarrow 0 \tag{5.18}$$

termodinamikai határesetben zérushoz tart.

A fenti megfontolásban feltettük, hogy a $c_v = \frac{\partial u}{\partial T}$ fajhő pozitív, véges érték a $V \to \infty$, $N/V = const.$ határesetben. Ha a fajhő negatív, akkor a rendszer nem lehet a T hőmérsékletű hőtartállyal stabil egyensúlyi állapotban. Ha $c_v \to \infty$, akkor az energia relatív fluktuációja termodinamikai határesetben sem tűnik el. Utóbbi eset ún. fázisátalakulási pontok közelében fordul elő. Ilyenkor a kanonikus leírás nem alkalmazható, hiszen ahhoz eleve fel kellett tennünk, hogy a fluktuáció kicsi.

2. Vegyük most a $P(\mathcal{N})$ részecskeszám-eloszlás példáját makrokanonikus esetben:

$$P(\mathcal{N}) = \frac{1}{\Xi}e^{\mu\beta\mathcal{N}}Z_{\mathcal{N}}(\beta), \tag{5.19}$$

ahol $Z_{\mathcal{N}}(\beta)$ az $\mathcal{N}$-részecskés kanonikus állapotösszeg. A részecskeszám N várható értékét az

$$\frac{\partial \ln P}{\partial \mathcal{N}} \mid_{\mathcal{N}=N}= \left(\mu\beta + \frac{\partial \ln Z_{\mathcal{N}}}{\partial \mathcal{N}}\right) \mid_{\mathcal{N}=N}= 0 \tag{5.20}$$

egyenlet határozza meg. Innen

$$\mu\beta \mid_{\mathcal{N}=N}= -\frac{\partial \ln Z_{\mathcal{N}}}{\partial \mathcal{N}} \mid_{\mathcal{N}=N} \tag{5.21}$$

adódik. Az eloszlás megint normális eloszlás,

$$P(\mathcal{N}) \sim e^{-b(\mathcal{N}-N)^2}. \tag{5.22}$$

Itt

$$\begin{aligned} b &= -\frac{1}{2}\frac{\partial^2 \ln P}{\partial \mathcal{N}^2} \mid_N= -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \ln Z_{\mathcal{N}}}{\partial \mathcal{N}^2}\right) \mid_N \\ &= -\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial N}(-\mu\beta) = \frac{1}{2k}\frac{\partial^2 S(E,V,N,X_i)}{\partial N^2}, \end{aligned} \tag{5.23}$$

ahol ismét kihasználjuk, hogy S extenzív és sűrűsége $s(\rho_E, \rho, \rho_{X_i})$ nem függ a térfogattól:

$$b \to \frac{1}{2k}\frac{V\partial^2 s(\rho_E,\rho,\rho_{X_i})}{V^2\partial\rho^2} = \frac{1}{2kV}\frac{\partial^2 s(\rho_E,\rho,\rho_{X_i})}{\partial\rho^2}. \tag{5.24}$$

A részecskeszám relatív fluktuációja

$$\frac{\langle\Delta\mathcal{N}\rangle}{\langle\mathcal{N}\rangle} = \frac{(1/2b)^{1/2}}{N} \to \frac{(kV)^{1/2}\left(\partial^2 s/\partial\rho^2\right)^{-1/2}}{V\rho} \sim \frac{1}{\sqrt{V}} \to 0 \tag{5.25}$$

a termodinamikai határesetben eltűnik, feltéve, hogy a $\partial^2 s/\partial\rho^2$ mennyiség véges. Fázisátalakulási pontban ez a mennyiség és vele együtt a relatív részecskeszám-fluktuáció is végtelenné válhat.

A fentiekből azt tanultuk, hogy ha a rendszer nincsen éppen fázisátalakulási pont közelében, akkor termodinamikai határesetben a különböző egyensúlyi sokaságokkal való leírásai egyenértékűek.

Egy makroszkopikus rendszert gondolatban mindig két részre bonthatunk, s az egyik részét tekinthetjük a vizsgált alrendszernek, a másik részt pedig a környezetének. A részeket jellemző extenzívek fluktuációi egyensúlyi rendszer termodinamikai határesetében elhanyagolhatóak. Ugyanakkor fázisátalakulási pont környezetében ezek a fluktuációk összemérhetőkké válhatnak a részeket jellemző extenzívek értékeivel. Ilyenkor a részek között megszűnik az egyensúly.

5.3.2 Az entrópia-állapotfüggvény

Az egyensúlyi sokaságok egyenértékűségének következménye, hogy **egyensúlyi rendszer termodinamikai határesetében egyértelműen létezik az entrópia-állapotfüggvény,** amely csak az extenzív mennyiségek függvénye. A statisztikus módszer vizsgálatakor már beláttuk, hogy ez az entrópia-függvény invertálható az energiára (belső energiára) nézve. Ez **a termodinamika első főtételének első állítása: létezik a belső energia állapotfüggvény.**

Az egyensúlyi sokaságok egyenértékűségének egyik következménye az is, hogy a rendszert jellemző intenzívek közül azok, amelyek a statisztikus tárgyalásban Lagrange-multiplikátorok szerepét játszották, kifejezhetők az állapotsűrűség logaritmikus deriváltjaiként. Valóban, termodinamikai limeszben

$$S = k \ln \{g(X_1 = U, X_2 = V, X_3 = N, \ldots, X_n)\Delta E\} \tag{5.26}$$

alakban is írhatjuk az entrópiát. Másrészt viszont

$$\lambda_i = \frac{\partial S}{\partial X_i} \qquad (i = 1, 2, \ldots, n) \tag{5.27}$$

alakúak a Lagrange-multiplikátorok. Konkrét esetekben innen

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial U} = k\frac{\partial \ln g(U, V, N, \ldots, X_n)}{\partial U} \\ -\frac{p}{T} &= \frac{\partial S}{\partial V} = k\frac{\partial \ln g(U, V, N, \ldots, X_n)}{\partial V} \\ \frac{\mu}{T} &= \frac{\partial S}{\partial N} = k\frac{\partial \ln g(U, V, N, \ldots, X_n)}{\partial N} \end{aligned} \tag{5.28}$$

stb., ahol T a hőmérséklet, p a nyomás, μ a kémiai potenciál.

5.4 A termodinamika nulladik főtétele

Az egyensúlyi rendszer statisztikus fizikai tárgyalása során láttuk, hogy az egyensúlyi rendszer entrópiája értelmezhető mint az additív makroszkopikus jellemzők függvénye

$$S = S(X_1 = E, X_2 = V, X_3 = N, \ldots, X_n). \tag{5.29}$$

Az egyensúlyi sokaságok egyenértékűsége a termodinamikai limeszben pedig azt jelenti, hogy ez a függvénykapcsolat a rendszerre jellemző **állapotfüggvény**. Az entrópia-állapotfüggvény ezen alakja azt mondja, hogy a makroszkopikus egyensúlyi rendszer véges sok X_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ extenzív állapothatározó segítségével kimerítően jellemezhető. Ez valóban így van, hiszen ha ezt az $S(X_i)$ függvényt ismerjük, akkor rendelkezésünkre áll a statisztikus becslés céljára az előítéletmentes becslés elvének elegettevő $\rho(q, p; X_i)$ fázissűrűség. Tetszőleges makroszkopikus dinamikai mennyiség ilyen fázissűrűséggel végzett átlagolás eredménye, s így maga is az X_i extenzívek függvénye: $\langle b \rangle = B(X_i)$. Másrészről, a statisztikus tárgyalás során bevezetett Lagrange-multiplikátorok, mint a rendszert jellemző intenzív mennyiségek, szintén az X_i extenzívek függvényei.

Létezik tehát az extenzívek egy teljes rendszere, amellyel a termodinamikai makroállapot jellemezhető.

A termodinamika nulladik főtétele kimondja, hogy a statisztikus egyensúlyban lévő makroszkopikus rendszer minden kölcsönhatásához tartozik egy extenzív, amelynek cseréje jellemzi a kölcsönhatást, és egy intenzív, amely a kölcsönhatás során kiegyenlítődik. Ez az általánosított kanonikus sokaság alkalmazásával azonnal kiadódik.

5.5 A termodinamika első főtétele

Mégegyszer hangsúlyozzuk, hogy az entrópia-állapotfüggvény egyértelmű létezése annak köszönhető, hogy az egyensúlyi statisztikus sokaságok a termodinamikai limeszben egyenértékűek. Ez biztosítja, hogy mindig ugyanahhoz az entrópia-függvényhez jutunk, akármilyen környezetben vizsgáljuk is a rendszer egyensúlyát.

Még általánosabban mondhatjuk: a termodinamikai limesz létezése (kvázi)egyensúlyi rendszer esetén azt jelenti, hogy **léteznek a rendszert jellemző, egyértelműen (a használt statisztikus sokaságtól függetlenül) meghatározott** $\Omega(\lambda_i, X_j)$ **termodinamikai potenciálok,** mint a λ_i Lagrange-multiplikátorok és az X_j additív megmaradó mennyiségek függvényei. A mellékfeltételekből a λ_i-k kifejezhetők mint a megfelelő X_i additív megmaradó mennyiségek függvényei. Az egyes termodinamikai potenciálok a termodinamikai limeszben a rendszerre jellemző állapotfüggvények, amelyek függetlenek a környezettől. A változóikat azonban akkor választjuk meg a legtermészetesebb módon, ha visszaemlékezünk a mellékfeltételekre, amelyek mellett kellett az előítéletmentes becslést ahhoz elvégezni, hogy az adott termodinamikai potenciált kapjuk eredményül, mint az állapotösszeg negatív logaritmusának kT-szeresét. **A termodinamikai potenciálokat**, ha másképpen nem jelöljük, akkor **mindig természetes változóik függvényeként fogjuk tekinteni.** A változók természetes választása tekintetében a statisztikus leírás megmutatta, hogy az extenzívekkel történő állapotjellemzés zárt rendszer esetén kézenfekvő. Ha a rendszer bizonyos extenzívek cseréjére nézve nyitott, akkor az általánosított kanonikus sokaság segítségével történhet a leírása. Ez automatikusan olyan állapotleíráshoz vezet, hogy a $\phi = \phi(y_1 = T, y_2, \ldots, y_\ell, X_{\ell+1}, \ldots, X_n)$ állapotfüggvény (termodinamikai potenciál) azon ℓ darab intenzívtől függ, amelyek a környezettel való kölcsönhatásban ki tudnak egyenlítődni. Ugyanakkor $X_{\ell+1}, \ldots, X_n$ olyan extenzívek, amelyek cseréjére nézve a rendszer zárt.

A rendszer egyensúlyi állapotainak sokaságában definiálhatunk mindig a mellékfeltételekhez illeszkedő koordinátarendszert. Ez éppen azokat az intenzíveket tartalmazza, amelyek a mellékfeltételek figyelembe vételéhez szükségesek mint Lagrange-multiplikátorok. Ezenkívül azok az extenzív állapothatározók szerepelnek, amelyek cseréjét a környezettel való kölcsönhatás nem teszi lehetővé.

Ha egyszer valamilyen mellékfeltételeket kiróva eljutottunk az állapothatározók egy teljes rendszeréhez, akkor koordináta-transzformációt hajthatunk végre és áttérhetünk az állapothatározók egy másik rendszerére.

A statisztikus leírás során láttuk, hogy az egyensúlyi állapotok sokaságában végrehajtott koordináta-transzformációhoz más statisztikus sokaság (más mellékfeltételek) használata asszociálható. Ha más sokaságot használunk, akkor a leírás kiinduló pontjául szolgáló állapotösszeg ill. annak negatív logaritmusa, a releváns termodinamikai potenciál is más. Az egyes termodinamikai potenciálok között Legendre-transzformációk teremtenek kapcsolatot.

A termodinamika első főtétele kimondja, hogy létezik a belső energia állapotfüggvény és ennek megváltozása a rendszeren végzett rendezett munka és a rendszerrel közölt hő összege. Az első állítás, a belső energia állapotfüggvény létezése abból következik, hogy az $S = S(U, X_2, \ldots, X_n)$ függvénykapcsolat invertálható az U változóban:

$$U = U(S, X_2, \ldots, X_n). \tag{5.30}$$

Ezt láttuk a kanonikus sokaság vizsgálata során. A második állítás az energia lokális megmaradását jelenti, amelyet már a dinamikai folyamatokra általános érvénnyel bizonyítottunk. Így az nyilván a makroszkopikus rendszerek kvázisztatikus folyamataira is igaz.

5.6 A belső energia és a termodinamikai potenciálok

5.6.1 A belső energia

Mint már arról szó volt, az $S = S(U, V, N, X_i)$ entrópia-függvény a belső energiára nézve invertálható:

$$U = U(S, V, N, X_i). \tag{5.31}$$

A belső energia, mint extenzív, a benne szereplő extenzívek homogén elsőrendű függvénye, úgyhogy

$$U = \frac{\partial U}{\partial S}S + \frac{\partial U}{\partial V}V + \frac{\partial U}{\partial N}N + \frac{\partial U}{\partial X_i}X_i. \tag{5.32}$$

Másrészt a belső energia teljes differenciálja:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S}dS + \frac{\partial U}{\partial V}dV + \frac{\partial U}{\partial N}dN + \frac{\partial U}{\partial X_i}dX_i. \tag{5.33}$$

Az utóbbi kifejezést összehasonlíthatjuk az extenzívek infinitezimális megváltozásával járó kvázisztatikus energiaközlés

$$dU = d'Q + \sum_\alpha \mu_\alpha dA_\alpha + \sum_k \mu_k d\chi_k \tag{5.34}$$

kifejezésével. Ebben a képletben az egyes extenzívek aszerint szerepelnek A_α ill. χ_k formájában, hogy milyen sokasággal (mellékfeltételek mellett) vizsgáljuk a rendszert. Mivel a különböző sokaságok termodinamikai határesetben egyenértékűek, ebben a határesetben nem kell különbséget tegyünk aközött, hogy egy mennyiséget az additív paraméterekhez vagy a kölcsönhatás miatti cserének kitett mennyiségekhez sorolunk:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + \dots . \tag{5.35}$$

A belső energia megváltozásának kétféle felírását összehasonlítva:

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, \qquad p = -\frac{\partial U}{\partial V}, \qquad \mu = \frac{\partial U}{\partial N}, \quad \dots \tag{5.36}$$

adódik. **A belső energia tehát**

$$U = TS - pV + \mu N + \sum_{i=4}^{n} y_i X_i \tag{5.37}$$

alakú, ahol y_i az X_i cseréje során kiegyenlítődő intenzív.

5.6.2 Termodinamikai potenciálok

A belső energiából leszármaztatott legfontosabb **termodinamikai potenciálok:**

1. **szabad energia:** $F = U - TS = -pV + \mu N + \sum_{i=4}^{n} y_i X_i$,
2. **entalpia:** $H = U + pV = TS + \mu N + \sum_{i=4}^{n} y_i X_i$,
3. **szabad entalpia:** $G = H - TS = \mu N + \sum_{i=4}^{n} y_i X_i$,
4. **(szűkebb értelemben vett) termodinamikai potenciál:** $\Omega = U - TS + pV - \mu N = \sum_{i=4}^{n} y_i X_i$.

A termodinamikai potenciálok az (5.36) összefüggések miatt a belső energia Legendre-transzformáltjai. Következésképpen az alábbi differenciális összefüggések állnak fenn:

$$\begin{aligned}
dF &= -SdT - pdV + \mu dN + \sum_{i=4}^{n} y_i dX_i, \\
dH &= SdT + Vdp + \mu dN + \sum_{i=4}^{n} y_i dX_i, \\
dG &= -SdT + Vdp + \mu dN + \sum_{i=4}^{n} y_i dX_i, \\
d\Omega &= -SdT + Vdp - Nd\mu + \sum_{i=4}^{n} y_i dX_i. \qquad (5.38)
\end{aligned}$$

A termodinamikai számolások elvégzését megkönnyítik a termodinamikai potenciálok differenciáljai és deriváltjai között fennálló összefüggések (ld. E. Függelék).

5.7 Az abszolút hőmérsékleti skála

A hőmérsékletet a statisztikus fizikai tárgyalás során a kanonikus sokaság kapcsán vezettük be. Ha a test nagyon sok szabadsági fokkal rendelkezik, akkor energiaeloszlásának E^* maximumhelye megegyezik energiájának $\langle E \rangle = U$ várható értékével, az energia ingadozása ugyanis zérushoz tart. Ilyenkor

$$\beta = \frac{1}{kT} = \frac{\partial \ln g}{\partial E} |_{E=U}, \qquad (5.39)$$

ami mutatja, hogy β az állapotsűrűség logaritmusának a test energiája szerinti deriváltját jelenti.

A fizikai rendszerek állapotsűrűsége rendszerint az energia monoton növekvő függvénye, így többnyire

$$\beta > 0. \tag{5.40}$$

A kanonikus hőmérséklet abszolút abban az értelemben, hogy az egyensúlyi sokaságok egyenértékűsége miatt kizárólag a test egyensúlyi makroállapotát jellemzi. A kanonikus sokaság kapcsán megállapított kapcsolat a belső energia, az entrópia és a hőmérséklet között ugyancsak minden test egyensúlyi állapotára érvényes:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(U,V,N,X_i)}{\partial U}. \tag{5.41}$$

Természetesen az abszolút hőmérsékletnek mindazok a tulajdonságai megvannak, mint amelyeket az empirikus hőmérsékleti skáláktól megkövetelünk (ld. F. Függelék). Az abszolút hőmérsékletnek van azonban egy nagy előnye bármely empirikus hőmérséklettel szemben. Nevezetesen, ha különböző hőmérőket használunk T mérésére, azokkal mindig ugyanazt a T értéket fogjuk mérni. Vegyük pl. a H_1 és H_2 hőmérőt. Ha H_1-t termikus kölcsönhatásba hozzuk valamely A testtel, akkor az egyensúly beállásakor a $T_1 = T_A$ értéket mérjük. Ha a H_2 hőmérőt hozzuk termikus egyensúlyba A-val, akkor is a $T_2 = T_A$ értéket mérjük. A T abszolut hőmérséklet mért értéke független a hőmérőtől. Az abszolut hőmérséklet a vizsgált A test állapotsűrűségének fenti tulajdonságát méri.

5.8 Negatív hőmérséklet

Vannak speciális rendszerek, amelyekben az állapotsűrűség a rendszer energiájának nem szigorúan monoton növekvő függvénye. Ezekben a rendszerekben a részecskék transzlációs szabadsági fokai be vannak fagyva. Ilyen pl. elemi mágneses dipólusok rendszere külső mágneses térben rendkívül alacsony hőmérsékleten. Ezen rendszer energiájának van legkisebb értéke, E_{min}, amelyet a rendszer a kvantummechanikai alapállapotban vesz fel. Ez annak felel meg, hogy minden dipólus a külső térrel azonos irányban áll. A rendszer energiájának van maximális értéke, E_{max} is, abban az állapotban, amikor minden mágneses momentum a külső térrel ellentétes irányban áll. Az ilyen rendszer állapotainak száma először nő, majd megint csökken növekvő energiával (2. ábra). A hőmérséklet így egyaránt lehet pozitív és negatív is (3. ábra). A pozitív hőmérsékletek tartományába történő átmenet a

$$\frac{\partial \ln g}{\partial E} = \beta = 0 \tag{5.42}$$

paraméterértékeknek megfelelő energiánál történik. Ekkor a $T \to +\infty$ hőmérséklet fizikailag egyenértékű a $T \to -\infty$ hőmérséklettel. Az állapotsűrűség logaritmusának hőmérséklet-függését

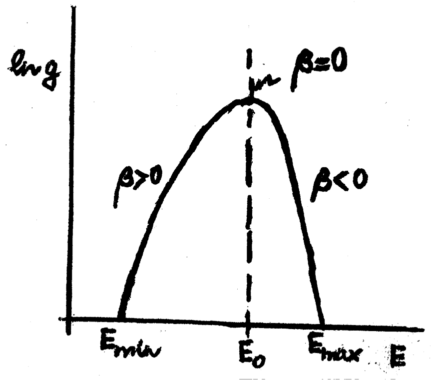

Figure 2: Az állapotsűrűség logaritmusának energiafüggése rögzített mágneses dipólusok rendszerében, külső mágneses térben.

Ha nem tekinthetünk el a transzlációs szabadsági fokoktól, akkor kellően nagy energiánál a rendszer energiájának elhanyagolhatóan kicsiny hányadát fogja csak a részecskék kölcsönhatási energiája jelenteni. Az ilyen rendszerekben az állapotok száma közelítőleg úgy növekszik az energiával, mint egy szabad részecskékből álló ideális gázban: $g \sim E^{3N/2}$.

5.9 Hőkapacitás, fajhő

5.9.1 A hőkapacitás és a fajhő fogalma

A hőkapacitás azt méri, hogy az infinitezimális dT hőmérsékletváltozás előidézéséhez mekkora $d'Q$ hőmennyiséget kell a rendszerrel közölni, ha a rendszer valamely ξ állapotjellemzőjét állandó értéken tartjuk:

$$C_\xi = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_\xi = C_\xi(T, \xi) \tag{5.43}$$

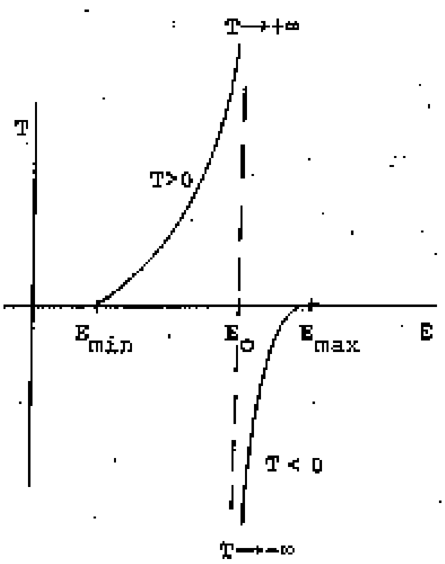

Figure 3: Rögzített mágneses dipólusok külső mágneses térben elhelyezkedő rendszerének hőmérséklete a rendszer energiájának függvényében.

Homogén rendszer esetén a hőkapacitás arányos a rendszer V térfogatával. **A fajhő a térfogategység hőkapacitása:**

$$c_\xi = \frac{1}{V} C_\xi \tag{5.44}$$

Különösen gyakran használt mennyiségek:
a) **állandó térfogati fajhő** ($V, N =$ áll.)

$$c_V = \frac{1}{V}\left(\frac{d'Q}{dT}\right)_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial u(T,\rho)}{\partial T} \tag{5.45}$$

b) **állandó nyomáshoz tartozó fajhő** ($p, N =$ áll.)

$$\begin{aligned} c_p &= \frac{1}{V}\left(\frac{d'Q}{dT}\right)_p = \frac{1}{V}\left(\frac{dU + pdV}{dT}\right)_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \\ &= \frac{\partial h(T,\rho)}{\partial T} \end{aligned} \tag{5.46}$$

Nem nehéz belátni, hogy **az állandó nyomáshoz tartozó fajhő mindig nagyobb mint az állandó térfogathoz tartozó fajhő:**

$$c_p > c_V \tag{5.47}$$

(ld. G. Függelék).

5.10 Az állapotegyenlet

5.10.1 Az állapotegyenletek leszármaztatása a termodinamikai potenciálokból

A termodinamikai limeszben az egyensúlyi rendszert megadhatjuk a belső energia állapotfüggvény segítségével. Hangsúlyozzuk újra, hogy a rendszer mikroszkopikus modelljének statisztikus fizikai tárgyalásából egyértelműen következik a belsőenergia-állapotfüggvény $U(X_1, \ldots, X_n)$ alakja. Belőle a további termodinamikai potenciálok Legendre-transzformációval nyerhetők. Ezek bármelyikének ismerete a rendszer termodinamikai viselkedésének kimerítő leírását teszi lehetővé.

Az állapotfüggvények bármelyikéből ún. **állapotegyenletek**et származtathatunk le. Ismeretes, hogy a belső energia felírható

$$U = \sum_{d=1}^{n} y_i X_i = TS - pV + \mu N + \ldots \tag{5.48}$$

alakban. Az $U(X_1 \ldots X_n)$ függvény explicit alakjának ismeretében deriválással az összes intenzív mennyiséget megkaphatjuk, mint az extenzívek explicit függvényét:

$$y_i \equiv y_i(X_1, \ldots, X_n) = \frac{\partial U(X_1, \ldots, X_n)}{\partial X_i} \tag{5.49}$$

$(i = 1, \ldots, n)$. Láttuk, hogy ezen n függvény közül csak $n-1$ tekinthető lineárisan függetlennek.

Az $n-1$ intenzív megadása, mint az extenzívek függvénye, egyenértékű tehát a belsőenergia-függvény megadásával. Az $n-1$ intenzív explicit alakját szokták ezért állapotegyenleteknek nevezni.

A gyakorlatban az entrópia nehezen mérhető. Így az állapotegyenletekben célszerű a hőmérsékletet használni változóként. A belsőenergia megadásával természetesen egyenértékű bármely általánosított termodinamikai potenciál megadása is. Például kiindulhatunk a szabadenergia

$$F = F(T, V, N, \ldots) = U - TS = -pV + \mu N + \ldots \tag{5.50}$$

alakjából, amelyre

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN + \ldots \tag{5.51}$$

Az $n-1$ darab intenzívet elegendő megadnunk, mint $(T, V, N, \ldots)$ függvényét:

$$\begin{aligned} p &= p(T, V, N, \ldots) = p(T, \rho, \ldots) && (5.52) \\ \mu &= \mu(T, V, N, \ldots) = \mu(T, \rho, \ldots) \\ &\vdots && (5.53) \end{aligned}$$

Mivel az intenzívek az extenzívek homogén nulladrendű függvényei, így nem függnek a V térfogattól és a többi extenzívtől csak azok sűrűsége révén függnek. Ezért **az intenzívek valójában a T hőmérséklet és $n-2$ extenzív sűrűségének a függvényei.**

Megfordítva is igaz: az állapotegyenletekből meg lehet konstruálni a termodinamikai potenciálokat (H. Függelék). Ez azért fontos, mert az állapotegyenleteket tudjuk közvetlenül kimérni. A termodinamikai potenciálok, azaz az állapotfüggvények kimérése közvetett eljárással történik. Ennek első lépése az állapotegyenletek kimérése, a második lépése az állapotegyenletekből a termodinamikai potenciálok rekonstrukciója. Az eljárás során célszerű a nyomásra vonatkozó állapotegyenlet helyett az abból deriválással nyerhető fajhőből kiindulni.

5.11 A termodinamika második főtétele

A termodinamika második főtétele úgy szól, hogy zárt rendszer entrópiája egyensúlyi állapotban maximális.

A statisztikus fizikában általános elvként mondtuk ki az információ elévülésének elvét. Változatlan mellékfeltételek mellett a rendszer entrópiája nem csökkenhet. Ezért egy zárt rendszerben, ha az nem egyensúlyi, változhat az entrópia, de csak nőhet. Másrészt, ha beállt az egyensúlyi állapot, akkor az entrópia már nem változik. Ezért egyensúlyi állapotban az entrópia maximális zárt rendszer esetén.

5.11.1 Az entrópia maximumának szükséges feltétele

A termodinamikai leírás csak egyensúlyi vagy csaknem egyensúlyi rendszerekre vonatkozik. Az ilyen rendszert gondolatban sok kicsiny, de még makroszkopikus darabra bonthatjuk. Ezekről feltesszük, hogy lokálisan egyensúlyiak. A rendszer minden egyes makroszkopikus darabkája rendelkezik önálló $S_i \equiv S_i(E_i, V_i, N_i)$ entrópia-állapotfüggvénnyel. Képzeljük el, hogy a rendszer egyes darabkái valamilyen az egyensúlyihoz közeli E_i, V_i, N_i (S_i) adatokkal jellemzett állapotokban vannak. Az így kapott rendszer többnyire nem egyensúlyi. A teljes fázissűrűség

$$\rho = \prod_i \rho_i \tag{5.54}$$

az egyes darabkák fázissűrűségeinek szorzata, mert a darabkák közötti kölcsönhatás termodinamikai határesetben elhanyagolható. Ennek következménye, hogy a rendszer entrópiája az egyes makroszkopikus darabok entrópiájának összege:

$$S = \sum_i S_i$$

$$S(E,V,N) = \sum_i S_i(E_i,V_i,N_i), \tag{5.55}$$

ahol

$$E = \sum_i E_i, \qquad V = \sum_i V_i, \qquad N = \sum_i N_i. \tag{5.56}$$

Az egyensúlyi állapot akkor áll be, ha az energia, részecskeszám, térfogat úgy oszlik el az egyes makroszkopikus darabokon, hogy az entrópia maximális lesz. Ennek szükséges feltétele, hogy

$$\delta\psi = \delta\left(S - k\beta E - k\beta p V + k\beta\mu N\right) = 0, \tag{5.57}$$

azaz

$$\begin{aligned}\sum_i \Bigg[\left(\frac{\partial S_i}{\partial E_i}\right. & - \left. k\,\beta\right)\delta E_i + \left(\frac{\partial S_i}{\partial V_i} - k\beta p\right)\delta V_i \\ & + \left.\left(\frac{\partial S_i}{\partial N_i} + k\beta\mu\right)\delta N_i\right] = 0.\end{aligned} \tag{5.58}$$

Ha δE_i, δV_i, δN_i az egyensúlyi állapottól való kicsiny eltérést jelentenek. Ha gondolatban állandó részecskeszámú ($\delta N_i = 0$) makroszkopikus részeket nézünk, akkor megkapjuk, hogy a hőmérséklet és a nyomás egyenlő minden darabkában. Ha állandó térfogatú darabokat vizsgálunk, akkor a kémiai potenciál kiegyenlítődését is megkapjuk. Így arra a jól ismert eredményre jutunk, hogy **egyensúlyban a hőmérséklet, a kémiai potenciál és a nyomás az egyes makroszkopikus darabokban azonos:**

$$\frac{1}{T} = k\beta = \frac{\partial S_i}{\partial E_i}; \qquad \frac{p}{T} = \frac{\partial S_i}{\partial V_i}; \qquad \frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S_i}{\partial N_i}. \tag{5.59}$$

Ez az egyensúly szükséges feltétele.

5.11.2 A maximum elégséges feltétele

Vizsgáljuk most meg a maximum elégséges feltételét. Ehhez a

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial X_i \partial X_k} \tag{5.60}$$

mátrix tulajdonságait kell megvizsgálnunk. Az egyszerűség kedvéért korlátozzuk vizsgálatunkat csak az E_i, V_i változók alterére, gondolva, hogy az N_i részecskeszámok a rendszer globális egyensúlyának megfelelő értékeken vannak rögzítve. Képezzük a

$$\begin{aligned} D &= \frac{\partial\left(\frac{\partial\psi}{\partial E_1}, \frac{\partial\psi}{\partial V_1}, \frac{\partial\psi}{\partial E_2}, \frac{\partial\psi}{\partial V_2}, \ldots, \frac{\partial\psi}{\partial E_k}, \frac{\partial\psi}{\partial V_k}\right)}{\partial\left(E_1, V_1, E_2, V_2, \ldots, E_k, V_k\right)} \\ &= \frac{\partial\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}, \frac{\partial S_1}{\partial V_1}, \frac{\partial S_2}{\partial E_2}, \frac{\partial S_2}{\partial V_2}, \ldots, \frac{\partial S_k}{\partial E_k}, \frac{\partial S_k}{\partial V_k}\right)}{\partial\left(E_1, V_1, E_2, V_2, \ldots, E_k, V_k\right)} \end{aligned} \tag{5.61}$$

determinánst. Ez egy kvázidiagonális mátrix determinánsa, az átlóban a $\tilde{D}_i$ $2\times2-$es mátrixok állnak:

$$\tilde{D}_i = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S_i}{\partial E_i^2} & \frac{\partial^2 S_i}{\partial E_i \partial V_i} \\ \frac{\partial^2 S_i}{\partial V_i \partial E_i} & \frac{\partial^2 S_i}{\partial V_i^2} \end{pmatrix}.$$

Az entrópiának $\sum_{i=1}^k E_i$ = állandó, $\sum_{i=1}^k V_i$ = állandó feltételek mellett biztosan maximuma van, ha

$$\det \tilde{D}_i > 0 \qquad \text{és} \qquad \frac{\partial^2 S_i}{\partial E_i^2} < 0. \tag{5.62}$$

Vizsgáljuk meg közelebbről, hogy mit jelentenek ezek az elégséges feltételek. Kezdjük a másodikkal:

$$\frac{\partial^2 S_i}{\partial E_i^2}|_{V_i} = \frac{\partial}{\partial E_i}\left(\frac{1}{T(E_i,V_i)}\right)|_{V_i} = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial E_i}\right)|_{V_i} = -\frac{1}{T^2 V_i c_V} < 0, \tag{5.63}$$

ahonnan az adódik, hogy az állandó térfogati fajhő pozitív:

$$c_V > 0. \tag{5.64}$$

Tudjuk, hogy ez a feltétel másrészről éppen azt biztosítja, hogy a rendszer egyensúlyban tud lenni egy hőtartállyal.

A másik feltételből a következő adódik:

$$\begin{aligned}
\det \tilde{D}_i &= -\frac{1}{T^2 V_i c_V}\frac{\partial^2 S_i}{\partial V_i^2} - \left(\frac{\partial^2 S_i}{\partial V_i \partial E_i}\right)^2 \\
&= \frac{\partial\left(\frac{\partial S_i}{\partial E_i}, \frac{\partial S_i}{\partial V_i}\right)}{\partial\left(E_i, V_i\right)} = \frac{\partial\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}\right)}{\partial\left(E_i, V_i\right)} \\
&= \frac{\partial\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}\right)}{\partial\left(T, V_i\right)}\frac{\partial\left(T, V_i\right)}{\partial\left(E_i, V_i\right)} \\
&= \left(\frac{\partial T}{\partial E_i}\right)_{V_i}\begin{vmatrix} -\frac{1}{T^2} & -\frac{p}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_i} \\ 0 & \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial V_i}\right)_T \end{vmatrix} \\
&= -\frac{1}{V_i c_V}\frac{1}{T^3}\left(\frac{\partial p}{\partial V_i}\right)_T = \frac{1}{T^3 V_i^2}\frac{1}{c_V \kappa} > 0,
\end{aligned} \tag{5.65}$$

ahonnan a kompresszibilitásra a

$$\kappa > 0 \tag{5.66}$$

követelményt kapjuk.

Ezek a fontos termodinamikai egyenlőtlenségek, a fajhő és a kompresszibilitás megfelelő előjele biztosítják, hogy az entrópiának csakugyan maximuma van, azaz, hogy az egyensúlyi állapot stabil.

Megjegyezzük, hogy bizonyos körülmények között ezek az egyenlőtlenségek megsérülhetnek. Ilyenkor a rendszer nem lehet egyensúlyban. Vannak továbbá olyan, ún. metastabil állapotok is, amelyek az entrópia lokális (feltételes) maximumának felelnek meg az $E_1, \ldots, E_k, V_1, \ldots, V_k$ változók terében. A rendszer elegendően nagy energiaközlés hatására természetesen kikerülhet a metastabil állapotából és eljuthat az entrópia abszolút maximumát jelentő egyensúlyi állapotába.

5.12 A termodinamika harmadik főtétele

5.12.1 Az entrópia abszolút zérus hőmérsékleten

A termodinamika harmadik főtétele értelmében a termodinamikai rendszer entrópiája a zérus abszolút hőmérséklet felé tartva zérushoz tart.

A fizikai rendszerek kvantummechanikai alapállapotának energiája, E_0, a rendszer minimális energiájú állapota. Az alapállapot általában nem elfajult, vagy ha elfajult, akkor elfajultságának foka a rendszer szabadsági fokai s számának nagyságrendjébe esik.

Az eddigiekben általában $E \gg E_0$ energián vizsgáltuk a rendszerek viselkedését. Láttuk, hogy a transzlációs szabadsági fokokkal rendelkező rendszerek esetén $E \gg E_0$ energián az entrópia $S = k \ln \Gamma \sim ks$ nagyságrendű. Ugyanakkor $E \sim E_0$ energián a rendszer mikroállapotainak száma $\Gamma \sim s$ nagyságrendbe esik, s így $S \sim -k \ln s$. Makroszkopikus testek esetében $\ln s \ll s$ (pl. ha $s = 10^{23}$, akkor $\ln s = 23$). Ezért makroszkopikus testekre jó közelítéssel igaz, hogy

$$S \to 0 \quad \text{ha} \quad E \to E_0 \qquad (\text{ill. } U \to U_0) \tag{5.67}$$

Láttuk, hogy a hőtartállyal termikus egyensúlyban lévő makroszkopikus rendszer energiaingadozásai csak akkor elhanyagolhatók, ha a rendszer állandó térfogathoz tartozó fajhője pozitív. Ekkor

$$\frac{\partial U}{\partial T} > 0 \tag{5.68}$$

és

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial U} = \frac{\partial \beta}{\partial U}\frac{\partial T}{\partial \beta} &= -\frac{1}{k\beta^2}\frac{\partial \beta}{\partial U} > 0, \\ \frac{1}{k}\frac{\partial \beta}{\partial U} &= \frac{\partial^2 \ln g}{\partial U} < 0. \end{aligned} \tag{5.69}$$

Ez azt jelenti, hogy mindazon testek esetén, amelyek termodinamikai határesetben kanonikus sokasággal tárgyalhatók, a hőmérséklet az energiának növekvő függvénye.

Pontosan ez a tulajdonság biztosítja, hogy kanonikus sokaságban az energiaeloszlás Gauss-függvénnyel közelíthető.

A fenti tulajdonságból következik, hogy $U \to U_0$ esetén T is lecsökken és megközelít egy T_0 értéket. T_0-ra nézve a következőket mondhatjuk:

A rendszer állapotsűrűsége az E_0 energián $g(E_0) \approx 0$. Legyen d_1 ill. d_0 a rendszer első gerjesztett állapotának ill. alapállapotának elfajultsága, E_1 az első gerjesztett állapot energiája. Becslésként írhatjuk, hogy

$$g(E_1) \approx \frac{d_1 - d_0}{E_1 - E_0}, \tag{5.70}$$

$$\beta_0 = \frac{1}{g}\frac{\partial g}{\partial E}\Big|_{E \to E_0} \simeq \frac{E_1 - E_0}{d_1 - d_0}\frac{\frac{d_1 - d_0}{E_1 - E_0} - 0}{E_1 - E_0} \approx \frac{1}{E_1 - E_0}. \tag{5.71}$$

Olyan energiaegységekben, amelyben a makroszkopikus test energiáját mérjük, az $E_1 - E_0$ energiakülönbség nagyságrendje $1/s$, hiszen az első gerjesztett állapot általában a legalacsonyabban fekvő egyrészecskés gerjesztéssel nyerhető. Ezen a makroszkopikus energiaskálán β_0 nagy szám $(\to \infty)$ és a reciprokára $T_0 \approx 0$ jó közelítésnek vehető. Az entrópia tehát jó közelítéssel eleget tesz a

$$\text{ha} \qquad T \to 0^+, \qquad \text{akkor} \qquad S \to 0 \tag{5.72}$$

tulajdonságnak. Ez a termodinamika harmadik főtétele.

Fontos gyakorlati kérdés, hogy ténylegesen milyen kicsi az a hőmérséklet, amelyre a fenti határérték teljesül. Szilárdtestek esetében a magspinek játszhatnak ebből a szempontból különösen érdekes szerepet. Tegyük fel, hogy az anyagot felépítő atomok magjai 1/2 spinűek. A magspinek általában nem vesznek részt mindazokban a kölcsönhatásokban, amelyek segítségével a rendszer alacsony $(\sim 1K)$ hőmérsékletre lehűthető. Ezért ezen a T_0 hőmérsékleten a rendszernek még mindig 2^N mikroállapota lehetséges a magspinek különböző állásának megfelelően. Így $T \to T_0$ hőmérsékleten az entrópia egy a rendszer egyéb, makroszkopikus jellemzőitől független, állandó értékhez tart. Csak rendkívül erős mágneses tér alkalmazásával állíthatók be a magspinek egy irányba és csökkenthető lényegesen tovább a rendszer hőmérséklete (kb. $\sim 10^{-3}K$ közelébe).

5.12.2 Negatív hőmérsékletű rendszerek

A fentiekhez hasonló megfontolásokat akkor is végezhetünk, ha a rendszer rendelkezik egy maximális energiájú állapottal. Gondoljunk pl. egy spinrendszerre, amelyben minden spin állhat felfelé és lefelé. Legyen E_{max} a legnagyobb energiájú állapot (minden spin felfelé mutat) és E' a közvetlenül alatta fekvő energiaszint, elfajultságuk rendre d_{max} és d'. Ha $E \to E_{max}$, akkor $S \to 0$, ugyanekkor

$$\begin{aligned}
\beta_{max} &= \frac{1}{g}\frac{\partial g}{\partial E}\,|_{E\to E_{max}} \approx \frac{E_{max}-E'}{d_{max}-d'}\cdot\frac{0-\frac{d_{max}-d'}{E_{max}-E'}}{E_{max}-E'} \\
&\approx -\frac{1}{E_{max}-E'} \sim \left(-\frac{1}{E_{max}/s}\right) \longrightarrow -\infty, \qquad (5.73)
\end{aligned}$$

úgyhogy $T \to 0^-$. A harmadik főtétel tehát ilyenkor is érvényes.

5.12.3 A fajhők viselkedése az abszolút zérus hőmérséklet közelében

A harmadik főtétel értelmében $T \to 0$ esetén a rendszer entrópiája egy a rendszer paramétereitől független S_0 értékhez tart, $S \to S_0$. Következésképp az entrópia függetlenné válik a hőmérséklettől, s így

$$\frac{\partial S}{\partial T} \to 0 \qquad (5.74)$$

függetlenül, hogy $V =$ áll. vagy $p =$ áll. Ezért érvényesek a következő határértékek:

$$C_V \to 0, \quad C_p \to 0, \quad \text{ha} \quad T \to 0. \qquad (5.75)$$

5.13 Összefoglalás

Megmutattuk, hogy a statisztikus fizika a termodinamikai határesetben a makroszkopikus testek egyértelmű leírását eredményezi. Az egyensúlyi sokaságok termodinamikai határesetben egyenértékűek. Ezért egyértelműen léteznek a makroszkopikus testek egyensúlyát leíró termodinamikai potenciálok és a makroállapot. A termodinamikai potenciálok egymásból Legendre-transzformációval megkaphatók és egyenértékűek. Belőlük leszármaztathatók a makroszkopikus testek állapotegyenletei, amelyek az állapothatározók egyensúlyi értékei közötti összefüggések. A makroszkopikus testek mikroszkopikus modelljének statisztikus tárgyalása lehetővé teszi, hogy az állapotegyenletek alakját meghatározzuk.

A statisztikus fizika termodinamikai határesetét képezve, az általános statisztikus fizikai tárgyalás speciális eseteként következik a makroszkopikus testek termodinamikája és benne a termodinamika főtételei.

A Liouville-egyenlet

Ha a rendszer hőszigetelt és a környezettel való egyéb kölcsönhatásait a Hamilton-függvényben ismert paraméterek szerepeltetésével vehetjük figyelembe, amelyek időben állandóak vagy az idő adott függvényeiként változnak, akkor a rendszer statisztikus sokaságának fázissűrűségét a Liouville-egyenlet határozza meg. Most levezetjük a Liouville-egyenletet egy másik módon is.

A statisztikus sokaságot fázispontok $\rho(q,p;t)$ sűrűségű halmaza ábrázolja a fázistérben, rögzített t pillanatban. A statisztikus sokaság időbeli fejlődését fázistrajektóriák nyalábja szemlélteti. Az időbeli fejlődés eredményeként a sokaságot ábrázoló pontok leképeződnek egy másik ponthalmazra. A leképezést kanonikus transzformáció írja le. Mivel fázispontok az időbeli fejlődés során nem keletkeznek és nem is tűnnek el, mozgásukra a fázistérben kontinuitási egyenlet áll fenn. A fázistér tetszőleges ω térfogatában a fázispontok számának időbeli megváltozása egyenlő a térfogatot határoló σ zárt felületen be- és kiáramló fázispontok számának különbségével:

$$\frac{d}{dt}\int_\omega \rho(q,p;t)d\omega = -\int \rho(q,p;t)v_n(q,p;t)d\sigma \tag{A.1}$$

Itt $v_n = \underline{v}\underline{n}$ a fázispontok fázistérbeli sebességének a határfelület $\underline{n}$ külső normálisa irányába mutató összetevője. $\underline{v}$ és $\underline{n}$ $2s$-dimenziós vektorok. A fázispontok sebessége:

$$\underline{v} \;=\; (\dot{q},\dot{p}) = \left(\frac{\partial H}{\partial p}, -\frac{\partial H}{\partial q}\right). \tag{A.2}$$

A (A.1) egyenletben a jobboldali felületi integrált Gauss tételével átírhatjuk térfogati integrállá:

$$-\int_\omega div(\rho\underline{v})d\omega, \tag{A.3}$$

ahol

$$\begin{aligned}
div(\rho\underline{v}) &= \sum_{a=1}^{s}\left[\frac{\partial}{\partial q_a}(\rho\dot{q}_a) + \frac{\partial}{\partial p_a}(\rho\dot{p}_a)\right] \\
&= \sum_{a=1}^{s}\left[\frac{\partial\rho}{\partial q_a}\dot{q}_a + \frac{\partial\rho}{\partial p_a}\dot{p}_a + \rho\left(\frac{\partial\dot{q}_a}{\partial q_a} + \frac{\partial\dot{p}_a}{\partial p_a}\right)\right] \\
&= \sum_{a=1}^{s}\left[\frac{\partial\rho}{\partial q_a}\frac{\partial H}{\partial p_a} - \frac{\partial\rho}{\partial p_a}\frac{\partial H}{\partial q_a} + \rho\left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_a\partial p_a} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_a\partial q_a}\right)\right] \\
&= \{\rho, H\}_P.
\end{aligned} \tag{A.4}$$

Mivel a kontinuitási egyenlet tetszőleges ω fázistérfogatra fennáll, írhatjuk, hogy

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\rho, H\}_P \;=\; 0. \tag{A.5}$$

Ez éppen az előző fejezetben már levezetett Liouville-egyenlet. A (A.5) egyenlet baloldala viszont nem más mint a fázissűrűség időszerinti teljes deriváltja. Így

$$\frac{d\rho(q(t),p(t);t)}{dt} = 0. \tag{A.6}$$

A fázissűrűség tehát bármely fázistrajektória mentén állandó.

Már a klasszikus mechanikában megtanultuk, hogy a rendszer időbeli fejlődése során bármely ω fázistérfogat ugyanolyan fázistérfogatú másik tartományra képeződik le. Másszóval a fázistérfogat invariáns a kanonikus transzformációkkal szemben. Ez Liouville tétele. Vegyük észre, hogy a Liouville-egyenlet $\rho = const.$ esetén éppen a Liouville-tételre vezet.

A Liouville-egyenlet megoldásához ismernünk kell a fázissűrűséget a $t = 0$ időpillanatban.

B A statisztikus sokaság elemeinek legvalószínűbb eloszlása

Az előítéletmentes becslés elve alapján meghatározott

$$\rho(q,p) = \exp\left\{\Omega - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i r_i(q,p)\right\} \tag{B.1}$$

fázissűrűség az egyes rendszereknek a mikroállapotokon történő legvalószínűbb eloszlását jelenti a rendszer statisztikus sokaságában. Ezen állítás hátterében a statisztikus sokaság és a matematikai véletlen kísérletek sorozata közötti párhuzam azon következménye húzódik meg, hogy a statisztikus sokaság minden konfigurációja azonos valószínűségű. Emlékeztetőül: Konfiguráción azt értjük, hogy a sokaság sorszámozott elemeihez mikroállapotokat rendelünk. A sokaság állapotán azt értjük, hogy az egyes mikroállapotokat hány sokaságelem veszi fel és a sokaságelemek nincsenek sorszámozva. A sokaság egy állapotának valószínűsége tehát arányos az ezt az állapotot megvalósító konfigurációk számával. A sokaság számára lehetséges konfigurációkat az korlátozza, hogy bizonyos r_i mennyiségek sokaságátlaga rögzített R_i érték. Az állítás az, hogy **a sokaság különböző állapotai közül a legvalószínűbb az, amelyik megfelel az előítéletmentes becslés elve alapján kapott fázissűrűségnek.**

Álljon a sokaság $\mathcal{M}$ elemből (nem tévesztendő össze az N részecskeszámmal), és jelölje n_r az r mikroállapotban lévő rendszerek számát a sokaságban. Egyszerűség kedvéért a mikroállapotokat diszkrét módon kezeljük. Nyilván $\sum_r n_r = \mathcal{M}$. A sokaság egy tetszőleges $\{n_r\}$ állapota $\mathcal{M}!/(n_1!n_2!\ldots)$ különböző módon valósulhat meg. Ha feltesszük, hogy a sokaságban minden olyan konfiguráció egyenlően valószínű, amelyeket azonos $\{n_r\}$ betöltési számok jellemeznek, akkor a sokaság $\{n_r\}$ állapotának a valószínűsége

$$W[n_r] \sim \frac{\mathcal{M}!}{n_1!n_2!\ldots}. \tag{B.2}$$

Vegyük ennek logaritmusát:

$$\begin{aligned}\ln W[n_r] &\sim \ln \mathcal{M}! - \sum_r \ln n_r! \\ &\approx \mathcal{M}\ln\mathcal{M} - \mathcal{M} - \sum_r (n_r \ln n_r - n_r).\end{aligned} \tag{B.3}$$

A $\sum_r n_r = \mathcal{M}$ és $\sum_r n_r r_{ir} = R_{ir}\mathcal{M}$ mellékfeltételek mellett annak a szükséges feltétele, hogy az $\{n_r\}$ sokaságállapot valószínűsége szélsőértéket vesz fel:

$$\begin{aligned}0 &= d\left(\ln W[n_r] + \frac{\Omega}{\mathcal{M}}\sum_r n_r - \sum_i \frac{\lambda_i}{\mathcal{M}}\sum_r n_r r_{ir}\right) \\ &= -\sum_r \left(\ln n_r + n_r\frac{1}{n_r} - 1 + \frac{\Omega}{\mathcal{M}} - \frac{1}{\mathcal{M}}\sum_i \lambda_i r_{ir}\right) dn_r,\end{aligned} \tag{B.4}$$

ahol dn_r tetszőleges. Az Ω és λ_i Lagrange-multiplikátorok, amelyek értékét a mellékfeltételekből kell meghatározni. A szélsőérték szükséges feltételéből a sokaság legvalószínűbb állapotát az

$$n_r^* = \mathcal{M}\exp\left\{\Omega - \sum_i \lambda_i r_{ir}\right\} \tag{B.5}$$

gyakoriságok adják meg.

A sokaság $\{n_r^*\}$ állapota a $W[n_r]$ valószínűséget a mondott mellékfeltételek mellett maximálissá teszi, hiszen

$$\begin{aligned}&\frac{\partial^2}{\partial n_r \partial n_{r'}}\left(\ln W[n_r] + \frac{\Omega}{\mathcal{M}}\sum_r n_r - \frac{1}{\mathcal{M}}\sum_i \lambda_i \sum_r n_r r_{ir}\right)_{|n_r^*} \\ &= \quad -\delta_{rr'}\frac{1}{n_r}_{|n_r^*} = \frac{\delta_{rr'}}{n_r^*} < 0.\end{aligned} \tag{B.6}$$

A második deriváltak mátrixa negatív definit. Így

$$\rho_r^* = \lim_{\mathcal{M}\to 0}\frac{n_r^*}{\mathcal{M}} = \exp\left\{\Omega - \sum_{i=1}^{n}\lambda_i r_{ir}\right\}, \tag{B.7}$$

a legvalószínűbb fázissűrűség, ami éppen az előítéletmentes becslés alapján kapott fázissűrűség diszkrét mikroállapotok esetén.

C Példák fizikai rendszerek állapotsűrűségére

1. *Lineáris harmonikus oszcillátor*

   A kvantummechanika értelmében a lineáris harmonikus oszcillátor energiaszintjei diszkrétek és ekvidisztánsak:

   $$E_n = n\hbar\omega + \frac{1}{2}\hbar\omega, \tag{C.1}$$

   ahol $n = 0, 1, 2, \ldots$ és ω az oszcillátor körfrekvenciája. Az energiaszintek nem elfajultak, azaz $d_n = 1$. Az állapotösszeg:

   $$\tilde{\Sigma}(E) = \sum_{n=0}^{n'} d_n = n', \tag{C.2}$$

   ahol n' annak az energiaszintnek a sorszáma, amelynek energiája $E_{n'} \leq E$. Az $E - E_0$ energiaintervallumban a mikroállapotok átlagos száma

   $$\Sigma(E) = \frac{E - E_0}{\hbar\omega}, \tag{C.3}$$

   és az ebből származtatott ,,simított" állapotsűrűség:

   $$g(E) = \frac{\partial\Sigma(E)}{\partial E} = \frac{1}{\hbar\omega}. \tag{C.4}$$

   A lineáris harmonikus oszcillátor állapotsűrűsége tehát az energiától független állandó. Ez mutatja, hogy az állapotok az alapállapot E_0 energiájánál nagyobb energiákon egyenletes sűrűséggel helyezkednek el.

2. N **darab független, azonos lineáris harmonikus oszcillátorból álló rendszer.**

   Legyen ϵ_a $(a = 1, 2, \ldots, N)$ az egyes oszcillátorok energiája. A rendszer energiája az egyes oszcillátorok energiáinak összege: $E = \sum_{a=1}^{N} \epsilon_a$. Egyetlen oszcillátor állapotainak sűrűsége: $g_1(\epsilon) = (\hbar\omega)^{-1}$. A rendszer mikroállapotainak száma:

   $$\Sigma_N(E) = \frac{1}{N!}\int_0^\infty d\epsilon_1 g_1(\epsilon_1)\int_0^\infty d\epsilon_2 g_1(\epsilon_2)\cdots\int_0^\infty d\epsilon_N g_1(\epsilon_N)\Theta\left(E - \sum_{a=1}^{N}\epsilon_a\right), \tag{C.5}$$

   ahol $\Theta(x) = 1$, ha $x > 0$ és 0, ha $x < 0$. Az N darab azonos, független oszcillátorból álló rendszer állapotsűrűsége:

   $$\begin{aligned} g_N(E) &= \frac{\partial\Sigma_N(E)}{\partial E} \\ &= \frac{1}{N!}\int_0^\infty d\epsilon_1 g_1(\epsilon_1)\cdots\int_0^\infty d\epsilon_N g_1(\epsilon_N)\delta\left(E - \sum_{a=1}^{N}\epsilon_a\right). \end{aligned} \tag{C.6}$$

Használjuk fel a Dirac-delta integrálelőállítását:

$$\delta(x) \;=\; \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\alpha e^{\mathrm{i}\alpha x}. \tag{C.7}$$

Ennek a segítségével:

$$g_N(E) \;=\; \frac{1}{N!}\,\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\alpha e^{\mathrm{i}\alpha E}\left[\int_0^{\infty} d\epsilon g_1(\epsilon) e^{-\mathrm{i}\alpha\epsilon}\right]^N. \tag{C.8}$$

A szögletes zárójelben álló kifejezés:

$$\begin{aligned}\int_0^{\infty} d\epsilon g_1(\epsilon)e^{-\mathrm{i}\alpha\epsilon} &= (\hbar\omega)^{-1}\lim_{\delta\to 0^+}\int_0^{\infty} d\epsilon e^{-\mathrm{i}\alpha\epsilon-\epsilon\delta}\\ &= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar\omega}\,\frac{1}{\alpha-\mathrm{i}\delta}.\end{aligned} \tag{C.9}$$

A (C.8) egyenlet jobb oldalán az integrandusnak az α komplex síkon az $\alpha = \mathrm{i}\delta$ helyen N-szeres pólusa van. A valós tengely menti integrálás útját bezárhatjuk a komplex sík felső térfelén elhelyezkedő, végtelen sugarú félkörrel és alkalmazhatjuk az N-szeres pólust körülvevő zárt görbe menti integrálra vonatkozó

$$\oint d\alpha \frac{f(\alpha)}{(\alpha-\alpha_0)^N} = \frac{2\pi\mathrm{i}}{(N-1)!}\left[\frac{d^{N-1}}{d\alpha^{N-1}}f(\alpha)\right]_{\alpha=\alpha_0} \tag{C.10}$$

azonosságot, ahol $f(\alpha)$ tetszőleges analitikus függvény. Ekkor azt kapjuk, hogy:

$$\begin{aligned} g_N(E) &= \lim_{\delta\to 0^+}\frac{1}{N!2\pi\mathrm{i}(\hbar\omega)^N\mathrm{i}^{N-1}}\int_{-\infty}^{\infty} d\alpha\frac{1}{(\alpha-\mathrm{i}\delta)^N}\\ &= \lim_{\delta\to 0^+}\frac{1}{N!2\pi\mathrm{i}(\hbar\omega)^N\mathrm{i}^{N-1}}\oint d\alpha\frac{1}{(\alpha-\mathrm{i}\delta)^N}\\ &= \lim_{\delta\to 0^+}\frac{1}{N!2\pi\mathrm{i}(\hbar\omega)^N\mathrm{i}^{N-1}}\frac{2\pi\mathrm{i}}{(N-1)!}\left[\left(\frac{d}{d\alpha}\right)^{N-1} e^{\mathrm{i}\alpha E}\right]_{\alpha=\mathrm{i}\delta}\\ &= \frac{N}{(N!)^2}\,\frac{E^{N-1}}{(\hbar\omega)^N}.\end{aligned} \tag{C.11}$$

Az N darab azonos, független lineáris oszcillátorból álló rendszer állapotsűrűsége tehát a rendszer energiájával hatványfüggvény szerint nő. A kitevő a részecskeszám nagyságrendjébe esik.

3. *Klasszikus ideális gáz.*

   Az N darab azonos részecskéből álló ideális gáz Hamilton-függvénye:

$$H(q,p) \;=\; \sum_{a=1}^{3N}\frac{p_a^2}{2m}. \tag{C.12}$$

Az állapotösszeg:

$$\Sigma(E) \;=\; \int \frac{dq_1 \ldots dq_{3N} dp_1 \ldots dp_{3N}}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \Theta\left(E - \sum_{a=1}^{3N} \frac{p_a^2}{2m}\right), \qquad \text{(C.13)}$$

ahonnan az állapotsűrűség:

$$g(E) \;=\; \frac{\partial\Sigma(E)}{\partial E} \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int dp_1 \ldots dp_{3N} \delta\left(E - \sum_{a=1}^{3N} \frac{p_a^2}{2m}\right). \qquad \text{(C.14)}$$

Vezessük be a rendszer $3N$ dimenziós impulzusterében a

$$\underline{\rho} = \left(\frac{p_1}{\sqrt{2m}}, \ldots, \frac{p_{3N}}{\sqrt{2m}}\right) \qquad \text{(C.15)}$$

vektort. Az integrandus csak a $\underline{\rho}$ vektor nagyságától függ. A térszög szerinti integrál így triviális:

$$g(E) \;=\; \frac{V^N (2m)^{3N/2}}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \int_0^\infty d\rho \rho^{3N-1} \delta(E - \rho^2), \qquad \text{(C.16)}$$

ahol $\Gamma(x)$ a gamma-függvény. A vektor nagysága szerinti integrált is könnyen elvégezhetjük, ha bevezetjük a $t = \rho^2$ változót. Ekkor az alábbi eredményt kapjuk:

$$g(E) \;=\; \frac{V^N}{N!} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} frac1\Gamma(3N/2)\, E^{\frac{3}{2}N-1}. \qquad \text{(C.17)}$$

A klasszikus ideális gáz állapotsűrűsége a gáz energiájával hatványfüggvény szerint monoton növekszik. A hatványkitevő a gáz szabadsági fokai számának nagyságrendjébe esik.

Ha egyetlen részecskére ($N = 1$) alkalmazzuk a fenti összefüggést, akkor az állapotösszeg:

$$\begin{aligned} \Sigma(E) \;&=\; \int \frac{d^3q d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \Theta\left(E - fracp\vec{p}^{\,2}2m\right) \\ &=\; \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi(2mE)^{3/2}}{3}, \end{aligned} \qquad \text{(C.18)}$$

ahonnan egyetlen szabad részecske állapotsűrűsége:

$$g(E) \;=\; \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 2\pi(2m)^{3/2} E^{1/2}. \qquad \text{(C.19)}$$

Egyetlen szabad részecske állapotsűrűsége az energiájának négyzetgyökével arányosan monoton nő.

4. *Dobozba zárt részecskék ideális gáza.*

Az ideális gáz állapotsűrűs;egére akkor is az előző példában talált eredményt kapjuk, ha a részecskéket dobozba zárt kvantummechanikai objektumoknak tekintjük. Bármely transzlációs szabadsági fok energiája

$$\epsilon_n = \frac{(\hbar k_n)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{\lambda_n}\right)^2 \qquad \text{(C.20)}$$

lehet, ahol a részecske félhullámhosszának ($\lambda_n/2$) egész számszor kell ráférnie a doboz élének L hosszára:

$$n\frac{\lambda_n}{2} = L, \qquad \lambda_n = \frac{2L}{n} \qquad \text{(C.21)}$$

ahol $n = 1, 2, 3, ldots$ A gáz teljes E energiája az egyes szabadsági fokok

$$\epsilon_{n_i} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n_i^2 \qquad \text{(C.22)}$$

($n_i = 1, 2, 3, ldots$) energiáinak az összege:

$$E_{n_1,\ldots,n_{3N}} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \left(n_1^2 + \ldots + n_{3N}^2\right). \qquad \text{(C.23)}$$

Az E energiánál nem nagyobb energiájú állapotok az $(n_1, n_2, \ldots, n_{3N})$ térben az

$$R = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\,\frac{L}{\pi} \qquad \text{(C.24)}$$

sugarú gömbön belül foglalnak helyet. Ebben a $3N$ dimenziós térben minden állapothoz egységnyi térfogatú hiperkocka tartozik. A mikroállapotok száma tehát az R sugarú hipergömb térfogata:

$$\Sigma(E) = \frac{2\pi^{3N}2}{\Gamma(3N/2)}\int_0^R d\rho\rho^{3N-1} = \frac{2\pi^{3N}2}{\Gamma(3N/2)}\,\frac{(2mE)^{3N/2}}{(\hbar\pi)^{3N}}\,\frac{V^N}{3N}. \qquad \text{(C.25)}$$

Innen az állaptsűrűségre

$$g(E) = \frac{\partial\Sigma(E)}{\partial E} = \left(\frac{2m}{\pi\hbar^2}\right)^{3N/2}\frac{V^N}{\Gamma(3N/2)}E^{\frac{3}{2}N-1} \qquad \text{(C.26)}$$

adódik.

5. N darab független, lokalizált mágneses momentum külső mágneses térben.

Tegyük fel, hogy N darab $\frac{1}{2}\hbar$ spinű, mágneses momentummal rendelkező részecske alkotja a rendszert, amelyek lokalizáltak. A spinjük ill. mágneses momentumuk beállhat a külső H mágneses tér irányába, avagy azzal ellentétes irányba. Ekkor bármely részecskének az energiája két értéket vehet fel: $\epsilon_0 = -\mu H \equiv -\frac{1}{2}\omega$ és $\epsilon_0 = +\mu H \equiv \frac{1}{2}\omega$. Az N darab részecskéből álló rendszer lehetséges energiaállapotait és azok elfajultságának fokát az alábbi táblázatban foglaltuk össze:

$$
\begin{array}{ll}
E_0 = -\frac{1}{2}N\omega & d_0 = 1 \\
E_1 = E_0 + \omega & d_1 = N \\
E_2 = E_0 + 2\omega & d_2 = \begin{pmatrix} N \\ 2 \end{pmatrix} \\
\ldots & \ldots \\
E_n = E_0 + n\omega & d_n = \begin{pmatrix} N \\ n \end{pmatrix} \\
\ldots & \ldots \\
E_N = E_0 + N\omega = \frac{1}{2}N\omega & d_N = 1
\end{array}
$$

Nyilvánvalóan az a legalacsonyabb energiájú állapot, amikor minden spin a külső térrel ellentétes irányban áll. Az alapállapotból a gerjesztett állapotokat rendre úgy kapjuk, hogy egy, kettő, három stb. darab spint átfordítunk. Az is nyilvánvaló, hogy az energiaszintek elfajultsága $n \approx N/2$ közelében maximális. Mivel az energiaszintek egyenközűen heleyezkednek el az energiatengely mentén, azért az állapotsűrűség az energiaszintek elfajultságának mértékével arányos, $\rho(E_n) \sim d_n$, s így maximuma van $E \approx 0$ energiánál.

D Az ekvipartíció ultrarelativisztikus rendszerben

Most vizsgáljuk meg az energia ekvipartícióját olyan rendszerben, amelyben a részecskék átlagos energiája sokkal nagyobb, mint a nyugalmi tömegük. Ha a részecskék impulzusa nagy, akkor a kölcsönhatási energia is elhanyagolható a kinetikus energiához képest. Az ilyen rendszert ultrarelativisztikusnak nevezzük. Az ultrarelativisztikus részecskék rendszerét a

$$H = c\sum_{i=1}^{N} |\ \vec{p}_i\ | \tag{D.1}$$

Hamilton-függvény várható értékének kiszámításához a

$$\int d^3p_i |\ \vec{p}_i\ | \exp\{-\beta c |\ \vec{p}_i\ |\} \quad = \quad 4\pi \int_0^\infty dp_i p_i^3 \exp\{-\beta c p_i\}$$

$$= \frac{3}{\beta c}\int d^3p_i \exp\{-\beta c|\,\vec{p_i}\,|\} \tag{D.2}$$

egyenlőséget használjuk fel, amit parciális integrálás révén kaptunk. Ekkor

$$\begin{aligned} < H > &= \frac{1}{Z(2\pi\hbar)^{3N}N!}\int\left(\prod_{a=1}^{N} d^3r_a d^3p_a\right)\sum_{i=1}^{N}|\,\vec{p_i}\,|\exp\{-\beta|\,\vec{p_i}\,|\} \\ &= \frac{1}{Z(2\pi\hbar)^{3N}N!}\sum_{i=1}^{N}\int\left(\prod_{a=1}^{3N} d^3r_a\right)\left(\prod_{a\neq i}^{3N} d^3p_a\right)\int d^3p_i|\,\vec{p_i}\,|\exp\{-\beta|\,\vec{p_i}\,|\} \\ &= \frac{1}{Z(2\pi\hbar)^{3N}N!}\sum_{i=1}^{N}\int\left(\prod_{a=1}^{3N} d^3r_a d^3p_a\right)\exp\{-\beta|\,\vec{p_i}\,|\}\frac{3}{\beta} = N\frac{3}{\beta} = 3kTN \end{aligned} \tag{D.3}$$

adódik. Ez azt jelenti, hogy **egyensúlyi ultrarelativisztikus rendszer egy részecskéjének átlagos energiája, $3kT$, a nem relativisztikus szabad részecske átlagos kinetikus energiájának a kétszerese.**

E A termodinamikai potenciálok differenciáljai és deriváltjai közötti összefüggések

E.1 A Gibbs-Duhem-reláció

A belső energia differenciálját képezve

$$\begin{aligned} dU &= d\left(TS - pV + \mu N + \sum_{i=4}^{n} y_i X_i\right) \\ &= SdT - Vdp + Nd\mu + \sum_{i=4}^{n} X_i dy_i \\ &+ TdS - pdV + \mu dN + \sum_{i=4}^{n} y_i dX_i \end{aligned} \tag{E.1}$$

adódik. Másrészt viszont $U(S,V,N,X_i)$ változóinak homogén lineáris függvénye, s így

$$dU = TdS - pdN + \mu dN + \sum_{i=4}^{n} y_i dX_i. \tag{E.2}$$

Ebből következik, hogy

$$SdT - Vdp + Nd\mu + \sum_{i=4}^{n} X_i dy_i = 0. \tag{E.3}$$

Ez az ún. Gibbs-Duhem reláció. Ez mutatja, hogy a rendszer jellemzéséhez szükséges n darab extenzívhez tartozó intenzívek nem függetlenek. Ha az extenzívek sűrűségeire térünk át, akkor a Gibbs-Duhem reláció

$$sdT - dp + \rho d\mu + \sum_{i=4}^{n} \rho_{X_i} dy_i = 0 \tag{E.4}$$

alakot ölt.

E.2 A Maxwell-relációk

A termodinamikai potenciálok parciális deriváltjai között fennálló ún. Maxwell-relációk annak a következményei, hogy dU teljes differenciál. A közölt hő, $d'Q$ és a végzett munka, $d'W$ általában nem az.

Vizsgáljuk meg általánosságban, hogy mikor lesz a

$$d'L = \sum_k F_k dX_k \tag{E.5}$$

mennyiség teljes differenciál. Formálisan a jobb oldal az $\vec{F}$ „erő” munkája $d\vec{X}$ „elmozdulás” esetén. Ez akkor és csak akkor teljes differenciál, azaz független az úttól az X_i koordináták terében, ha az $\vec{F}$ „erőtér” örvénymentes, vagyis ha

$$\frac{\partial F_k}{\partial X_i} - \frac{\partial F_i}{\partial X_k} = 0. \tag{E.6}$$

Ha $d'L$ nem teljes differenciál, akkor létezik olyan $G(\vec{X})$ függvény, hogy

$$\frac{\partial \left(G(\vec{X}) F_k \right)}{\partial X_i} = \frac{\partial \left(G(\vec{X}) F_i \right)}{\partial X_k}. \tag{E.7}$$

Az ilyen tulajdonságú $G(\vec{X})$ függvényt integráló tényezőnek nevezzük.

Alkalmazzuk a fentieket annak kifejezésére, hogy 1. a belső energia ill. 2. az entrópia teljes differenciál:

1. A belső energia különbsége két infinitezimálisan közeli makroállapot között:

   $$dU = TdS - pdV + \mu dN. \tag{E.8}$$

   Olyan esetet vizsgálunk, amikor a makroállapot három extenzívvel megadható. Ekkor a belső energia teljes differenciál voltának feltételei:

   $$\frac{\partial T(S,V,N)}{\partial V} = -\frac{\partial p(S,V,N)}{\partial S}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial T(S,V,N)}{\partial N} &= \frac{\partial \mu(S,V,N)}{\partial S} \\
-\frac{\partial p(S,V,N)}{\partial N} &= \frac{\partial \mu(S,V,N)}{\partial V}.
\end{aligned} \tag{E.9}$$

Ezek az ún. Maxwell-relációk.

2. Vegyük most az entrópia példáját:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN. \tag{E.10}$$

A jobb oldal teljes differenciál voltának kritériuma:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(1/T)}{\partial V}\,|_{U,N} &= \frac{\partial(p/T)}{\partial U}\,|_{V,N} \\
\frac{\partial(1/T)}{\partial N}\,|_{U,V} &= -\frac{\partial(\mu/T)}{\partial U}\,|_{V,N} \\
\frac{\partial(p/T)}{\partial N}\,|_{U,V} &= -\frac{\partial(\mu/T)}{\partial V}\,|_{U,N}
\end{aligned} \tag{E.11}$$

Innen azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned}
\frac{\partial T(U,V,N)}{\partial V} &= \frac{\partial T(U,V,N)}{\partial U} - T\frac{\partial p(U,V,N)}{\partial U} \\
\frac{\partial T(U,V,N)}{\partial N} &= T\frac{\partial \mu(U,V,N)}{\partial U} - \mu\frac{\partial T(U,V,N)}{\partial U} \\
-\frac{\partial p(U,V,N)}{\partial N} &= \frac{\partial \mu(U,V,N)}{\partial V} - \frac{1}{T(U,V,N)}\frac{\partial T(U,V,N)}{\partial V} \\
&- \frac{p(U,V,N)}{T(U,V,N)} \cdot \frac{\partial T(U,V,N)}{\partial N}.
\end{aligned} \tag{E.12}$$

Hasonló Maxwell-relációkat nyerhetünk bármely más termodinamikai potenciálból kiindulva is.

F Empirikus hőmérsékleti skálák

A bevezetett β paraméternek megvan az a tulajdonsága, hogy akkor és csak akkor egyenlő az A_1 és az A_2 testre vonatkozó értéke, ha a testeket termikus kölcsönhatásba hozva, azok termikus egyensúlyban levőnek bizonyulnak. A két test termikus egyensúlyáról úgy győződhetünk meg, hogy A_1-et és A_2-t termikus kölcsönhatásba hozva, nem változik meg A_1 és A_2 semmilyen makroszkopikus tulajdonsága.

A termikus egyensúlyra érvényes a tranzitivitás tulajdonsága is. Hiszen, ha A_1 és A_2 ill. A_1 és A_3 egymással termikus kölcsönhatásba hozva termikus egyensúlyban lévőknek bizonyulnak, akkor $\beta_1 = \beta_2$ ill. $\beta_1 = \beta_3$. Ebből következik, hogy $\beta_2 = \beta_3$, ami azt jelenti, hogy A_2-t A_3-mal termikus kölcsönhatásba hozva azok termikus egyensúlyban lesznek.

A termikus egyensúly a makroszkopikus testek halmazán ekvivalencia reláció. A testek ennek alapján ekvivalencia-osztályokba sorolhatók. Egy-egy osztályban csupa olyan testek vannak, amelyek közül bármely kettőt ha termikus kölcsönhatásba hoznánk, azok termikus egyensúlyban lennének. Az ekvivalencia-osztályok halmazán értelmezhetünk rendezési relációt: melegebbnek mondjuk az $\mathcal{A}_1$ ekvivalencia-osztályhoz tartozó testeket az $\mathcal{A}_2$ ekvivalencia-osztályhoz tartozó testeknél, ha tetszőleges $A_1 \in \mathcal{A}_1$ és $A_2 \in \mathcal{A}_2$ testeket termikus kölcsönhatásba hozva A_1 ad át energiát A_2-nek.

Empirikus hőmérsékletnek nevezünk minden olyan ϑ mennyiséget, amely rendelkezik az alábbi tulajdonságokkal:

1. a termikus egyensúly mint ekvivalencia reláció által kijelölt ekvivalencia-osztályokon van értelmezve;
2. megőrzi az ekvivalencia-osztályok közötti rendezési relációt.

Az empirikus hőmérséklet méréséhez hőmérőt használunk. A hőmérő olyan test, amelynek makroszkopikus paraméterei között van egy, amely jól észrevehetően változik, ha a hőmérőt különböző testekkel termikus kölcsönhatásba hozzuk. A hőmérő lényegében egy próbatest, amely annak eldöntésére szolgál, hogy az A_1 és az A_2 test termikus egyensúlyban lennének-e, ha egymással termikus kölcsönhatásba hoznánk őket. Ezért megköveteljük, hogy a hőmérő szabasági fokainak száma lényegesen kisebb legyen, mint azon $A_1, A_2, \dots$ stb. testek szabadsági fokainak száma, amelyek tulajdonságait vizsgáljuk. Így, ha a hőmérőt termikus kölcsönhatásba hozzuk ezen testek bármelyikével, akkor azok energiája (állapota) nem változik meg észrevehetően. Ebből a szempontból a hőmérő mintegy ellentéte a hőtartálynak, amely ideális esetben végtelen sok szabadsági fokkal rendelkezik.

G Az állandó térfogathoz és az állandó nyomáshoz tartozó fajhők viszonya

Az állandó nyomáshoz tartozó fajhő mindig nagyobb mint az állandó térfogathoz tartozó fajhő:

$$c_p > c_V. \tag{G.1}$$

Ennek bizonyításához tekintsük az entrópiát, mint a T hőmérséklet és a p nyomás függvényét: $S = S(T,p)$. Induljunk ki a

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}, \tag{G.2}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} \tag{G.3}$$

összefüggésekből. A kvázisztatikus hőközlés mértéke

$$\begin{aligned} d'Q_{kv.st} &= TdS = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} dp\right] \\ &= C_p dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} dp. \end{aligned} \tag{G.4}$$

Ha a nyomás értéke állandó, $dp = 0$, akkor a második tag eltűnik. Ha $V =$áll., akkor a nyomást kifejezzük T és V függvényeként,

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} dV \tag{G.5}$$

és ezt $dV = 0$ mellett helyettesítjük be C_V kifejezésébe

$$C_V = \left(\frac{d'Q_{kv.st.}}{dT}\right)_{V,N} = C_p + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}. \tag{G.6}$$

A $(\partial S/\partial p)_{T,N}$ derivált nehezen mérhető, a belső entalpiára vonatkozó Maxwell-relációkat felhasználva azonban

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \tag{G.7}$$

írható. A rendszer hőtágulási együtthatója

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \tag{G.8}$$

már jól mérhető. Ezért a

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = -\alpha V \tag{G.9}$$

helyettesítést végezzük a jobboldalon. A $(\partial p/\partial T)_{V,N}$ mennyiség szintén nem nagyon alkalmas közvetlen mérésre, mert a térfogatot kellene állandó értéken tartani, ami folyadékok vagy szilárdtestek esetén rendkívül nagy nyomások alkalmazását is szükségessé teheti. Ezért a $(\partial p/\partial T)_{V,N}$ deriváltat olyan mennyiségekkel fejezzük ki, amelyek T és p állandó értéken tartásával mérhetők:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} dp. \tag{G.10}$$

Innen $dV = 0$ esetén

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{(\partial V/\partial T)_{p,N}}{(\partial V/\partial p)_{T,N}}. \tag{G.11}$$

A nevező megint nevezetes mennyiség, az ún. izotermikus kompresszibilitás:

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > 0, \tag{G.12}$$

amelynek értéke egyensúlyi rendszerben pozitív. Ezt a termodinamikai egyensúly stabilitásának tárgyalása során fogjuk belátni. A kompresszibilitás segítségével

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa}, \tag{G.13}$$

és az állandó térfogathoz és nyomáshoz tartozó fajhőkre a

$$c_p - c_V = \frac{C_p - C_V}{V} = \frac{1}{V}\left[C_p - C_p - T\,(-\alpha V)\,\frac{\alpha}{\kappa}\right] = T\frac{\alpha^2}{\kappa} > 0 \tag{G.14}$$

egyenlőtlenség adódik a kompresszibilitás pozitív előjele miatt.

H A termodinamikai potenciálok meghatározása az állapotegyenletekből

Ha a rendszer csak $n = 3$ kölcsönhatásban vesz részt, a termikus, a szűkebb értelemben vett mechanikai és a részecskekicserélő kölcsönhatásban, akkor a rendszernek két állapotegyenlete van:

$$p = p(T,\rho), \qquad \mu = \mu(T,\rho) \tag{H.1}$$

1. *A szabadenergia meghatározása:* A szabadenergia-sűrűség

$$f(T,\rho) = -p(T,\rho) + \mu(T,\rho)\rho \tag{H.2}$$

természetesen szintén kiszámolható, ha a (H.1) állapotegyenletek ismertek. Fordítva is igaz, hogy a nyomás és a kémiai potenciál, mint T és ρ függvénye kiszámolhatók a szabadenergiából:

$$\begin{aligned} p(T,\rho) &= -\frac{\partial F(T,V,N)}{\partial V} = -\frac{\partial(Vf(T,\rho))}{\partial V} \\ &= -f(T,\rho) - V\frac{\partial f}{\partial \rho}\frac{\partial \rho}{\partial V} \\ &= -f(T,\rho) - V\frac{\partial f}{\partial \rho}\left(-\frac{N}{V^2}\right) \\ &= -f(T,\rho) + \rho\frac{\partial f(T,\rho)}{\partial \rho}, \end{aligned} \tag{H.3}$$

$$\mu(T,\rho) = \frac{\partial F(T,V,N)}{\partial N} = V\frac{\partial f(T,\rho)}{\partial N} = V\frac{\partial f}{\partial \rho}\frac{\partial \rho}{\partial N} = \frac{\partial f(T,\rho)}{\partial \rho}. \tag{H.4}$$

Ebben az értelemben tehát jogos a szabadenergiát, vagy bármelyik, vele egyenértékű termodinamikai potenciált állapotegyenletnek tekinteni.

2. *Az entrópia meghatározása:* Az entrópia állapotfüggvény kimérése szempontjából hasznos összefüggéseket nyerhetünk, ha az entrópiát kifejezzük az állandó térfogati fajhővel és a nyomással. Az entrópiasűrűség differenciálja:

$$ds(T,\rho) = \frac{\partial s}{\partial T}dT + \frac{\partial s}{\partial \rho}d\rho = \frac{c_V(T,\rho)}{T}dT + \frac{\partial s(T,\rho)}{\partial \rho}d\rho. \tag{H.5}$$

Itt $\partial s(T,\rho)/\partial\rho$ kifejezhető az állapotegyenlettel, ha a

$$df = -sdT + \mu d\rho \tag{H.6}$$

teljes differenciál voltából következő

$$\frac{\partial s(T,\rho)}{\partial \rho} = -\frac{\partial \mu(T,\rho)}{\partial T} \tag{H.7}$$

összefüggést használjuk. Hasonlóan kifejezhetjük az állapotegyenlettel a fajhő sűrűségfüggését:

$$\begin{aligned} dc_V(T,\rho)\mid_T &= \left(\frac{\partial c_V}{\partial \rho}\right)_T d\rho = T\frac{\partial^2 s(\rho,T)}{\partial\rho\partial T}d\rho = -T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)d\rho \\ &= -T\frac{\partial^2 \mu(T,\rho)}{\partial T^2}d\rho. \end{aligned} \tag{H.8}$$

Ezt felhasználva

$$\begin{aligned} c_V(T,\rho) &= c_V(T,\rho_1) + \int_{\rho_1}^{\rho} d\rho' \frac{\partial c_V(T,\rho')}{\partial \rho'} \\ &= c_V(T,\rho_1) - \int_{\rho_1}^{\rho} d\rho' T\frac{\partial^2 \mu(T,\rho')}{\partial T^2}. \end{aligned} \tag{H.9}$$

Végül a T,ρ és T_0,ρ_0 állapotok entrópiasűrűségének különbsége az alábbi alakot ölti:

$$
\begin{aligned}
s(T,\rho)-s(T_0,\rho_0) &= \int_{T_0}^{T}\frac{c_V(T',\rho)}{T'}dT'+\int_{\rho_0}^{\rho}\frac{\partial s(T_0,\rho')}{\partial\rho'}d\rho' \\
&= \int_{T_0}^{T}\frac{c_V(T',\rho_0)}{T'}dT'-\int_{T_0}^{T}dT'\int_{\rho_0}^{\rho}d\rho'\frac{\partial^2\mu(T',\rho')}{\partial T'^2}-\int_{\rho_0}^{\rho}\frac{\partial\mu(T',\rho')}{\partial T'}\,|_{T_0}\,d\rho' \\
&= \int_{T_0}^{T}\frac{c_V(T',\rho_0)}{T'}dT'-\int_{\rho_0}^{\rho}d\rho'\left[\frac{\partial\mu(T',\rho')}{\partial T'}\right]_{T_0}^{T}-\int_{\rho_0}^{\rho}d\rho'\frac{\partial\mu(T',\rho')}{\partial T'}\,|_{T_0} \\
&= \int_{T_0}^{T}\frac{c_V(T',\rho_0)}{T'}dT'-\int_{\rho_0}^{\rho}d\rho'\frac{\partial\mu(T,\rho')}{\partial T'}d\rho'.
\end{aligned}
\tag{H.10}
$$

Ha tehát a fajhő hőmérséklet-függését egy adott sűrűségnél kimértük és ismerjük a $\mu=\mu(T,\rho)$ állapotegyenletet, akkor a fenti képlet alapján entrópiakülönbségeket határozhatunk meg.

3. *A belső energia meghatározása:* A belső energia esetében hasonlóan járhatunk el mint az entrópia esetében:

$$
\begin{aligned}
du &= Tds+\mu d\rho = T\left(\frac{c_V}{T}dT+\frac{\partial s}{\partial\rho}d\rho\right)+\mu d\rho \\
&= c_V dT - T\frac{\partial\mu}{\partial T}d\rho+\mu d\rho = c_V dT+\left(\mu-T\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)d\rho,
\end{aligned}
\tag{H.11}
$$

$$
\begin{aligned}
u(T,\rho) &- u(T_0,\rho_0) = \\
&= \int_{T_0}^{T}c_V(T',\rho_0)dT'-\int_{\rho_0}^{\rho}d\rho'\int_{T_0}^{T}dT'T'\frac{\partial^2\mu(T'\rho')}{\partial T'^2} \\
&+ \int_{\rho_0}^{\rho}d\rho'\left(\mu(T_0,\rho')-T_0\frac{\partial\mu(T',\rho')}{\partial T'}\,|_{T_0}\right) \\
&= \int_{T_0}^{T}c_V(T',\rho_0)dT'-\int_{\rho_0}^{\rho}d\rho'\left(\left[T'\frac{\partial\mu}{\partial T'}\right]_{T_0}^{T}-\int_{T_0}^{T}dT'\frac{\partial\mu}{\partial T'}\right) \\
&+ \int_{\rho_0}^{\rho}d\rho'\left(\mu(T_0,\rho')-T_0\frac{\partial\mu(T',\rho')}{\partial T'}\,|_{T_0}\right) \\
&= \int_{T_0}^{T}c_V(T',\rho_0)dT'+\int_{\rho_0}^{\rho}d\rho'\left(\mu(T,\rho')-T\frac{\partial\mu(T\rho')}{\partial T}\right).
\end{aligned}
\tag{H.12}
$$

Látjuk tehát, hogy a termodinamikai potenciálokból deriválással nyerjük az állapotegyenleteket, az állapotegyenletekből pedig újra rekonstruálhatjuk a termodinamikai potenciálokat. Ez azért fontos, mert közvetlenül az állapotegyenleteket tudjuk kimérni. A termodinamikai potenciálok, azaz az állapotfüggvények kimérése azon közvetett eljárással történik, amelynek első lépése az állapotegyenletek kimérése, a második lépése az állapotegyenletekből a termodinamikai potenciálok rekonstrukciója. Az eljárás során célszerű a nyomásra vonatkozó állapotegyenlet helyett az abból deriválással nyerhető fajhőből kiindulni.

FELHASZNÁLT IRODALOM

[1] Amnon Katz, *Principles of Statistical Mechanics (The Information Theory Approach)* (London, Freeman, 1967)

[2] Neumann János, *A kvantummechanika matematikai alapjai* (Budapest, Akadémiai Kiadó, 1980)

[3] Rényi Alfréd, *Napló az információelméletről* (Budapest, Gondolat, 1976)

[4] Jochan Rau, *From Reversible Quantum Microdynamics to Irreversible Quantum Transport*, nucl-th/9505009

[5] Radu Balescu,*Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics* (New York, Wiley and Sons, 1975)

[6] Dede Miklós, Demény András, *Kísérleti fizika 2.* (Budapest, Tankönyvkiadó, 1979)

[7] Fényes Imre, *Termosztatika és termodinamika* (Budapest, Műszaki, 1968)

[8] Lev D. Landau, Jevgenyij M. Lifsic, *Sztatyisztyicseszkaja fizika I., Tyeoretyicseszkaja fizika V.* (Moszkva, Nauka, 1976)

[9] Federick Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (Singapore, McGrew-Hill, 1987)