

# KLASIČNA STATISTIČKA FIZIKA

## 2. RAVNOTEŽNA STATISTIČKA FIZIKA



Unapređenje nastave iz fizike, podržano od strane  
Ministarstva prosvete nauke i tehnološkog razvoja  
kroz projekat **ETFizika**

## *Stanje statističke ravnoteže*

- U osnovi postoje 2 modela:
  - Termodinamički (hidrodinamički): bazira se na makroskopskim fizičkim veličinama za opisivanje stanja (pritisak, temperatura, koncentracija, fluks, gustina struje itd).
  - Statistički model: bazira se na funkciji gustine verovatnoće (ili mikroskopskoj faznoj gustini).
- Ova dva modela dovode do istih rezultata:  
poznavanjem  $N$  čestične funkcije može se odrediti srednja vrednost merene makroskopske veličine, čime je uspostavljena veza između ova dva modela.

- Rešenje za  $f_N(X,t)$  u slučaju ravnotežnog stanja se jednostavno dobija, ali ga je u neravnotežnom stanju praktično nemoguće dobiti.

Ukoliko se zadržimo na slučajevima slabe neravnoteže, moguće je da rešenje dobijemo proširenjem poznatog rešenja za ravnotežno stanje.

- Sistem mnoštva čestica nalazi se u ravnoteži kada je prepušten sam sebi dovoljno dugo:
  - Termodinamički model: makroskopske fizičke veličine se ne menjaju u vremenu.
  - Statistički model: u ravnoteži funkcija gustine verovatnoće je nezavisna od vremena.
- Statistička ravnoteža isto što i termodinamička ravnoteža.

Uslov statističke ravnoteže:

$$\frac{df_N(\mathbf{X}, t)}{dt} = \frac{\partial f_N(\mathbf{X}, t)}{\partial t} = 0. \quad (1)$$

- Koristeći ovaj uslov i Liouvilleovu jednačinu (1.18) možemo bliže odrediti formu zavisnosti  $f_N$  u stanju statističke ravnoteže. Iz (1) i (1.18) sledi da je:

$$0 = 0 + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_i} \right). \quad (2)$$

Ova relacija biće zadovoljena ukoliko funkcija raspodele implicitno, preko Hamiltonijana  $H$ , zavisi od mikro stanja  $X$ :

$$f_N(\mathbf{X}, t) = f_N(H(\mathbf{X})) \quad (3)$$

Zamenom u relaciju (2), dobijamo jednakost:

$$\sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial f_N}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial f_N}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \right) = 0.$$

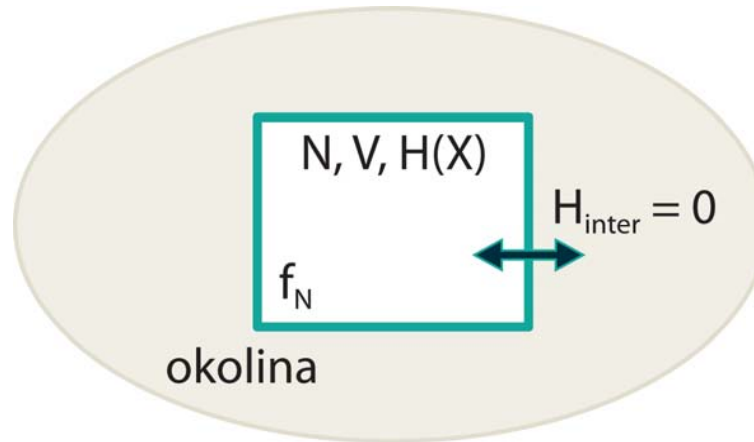
- Dobili smo da u ravnoteži funkcija gustine verovatnoće  $f_N$  ne zavisi od vremena, a njena zavisnost od mikro stanja sistema iskazana je implicitno preko Hamiltonijana.

### *Izolovani sistem*

- Ukoliko sistem mnoštva čestica ne vrši razmenu energije i materije sa okolinom, on se može smatrati **izolovanim**, što je u prirodi retka pojava.
- Funkcija gustine verovatnoće zadovoljava sledeće uslove:
  1.  $f_N(\mathbf{X}, t) = f_N(H(\mathbf{X}))$ ,

2. Hamiltonijan sistema ostaje konstantan i jednak energiji  $E$ :  $H(X) = E$  (ekvienergetska hiper površina),

3.  $\int f_N(X, t) dX = 1.$



*Prikaz izolovanog sistema*

- Jedino moguće rešenje za funkciju raspodele izolovanog sistema u ravnoteži dato je izrazom:

$$f_N(X) = C\delta(E - H(X)), \quad (4)$$

gde je C konstanta, koja se određuje iz uslova normiranja:

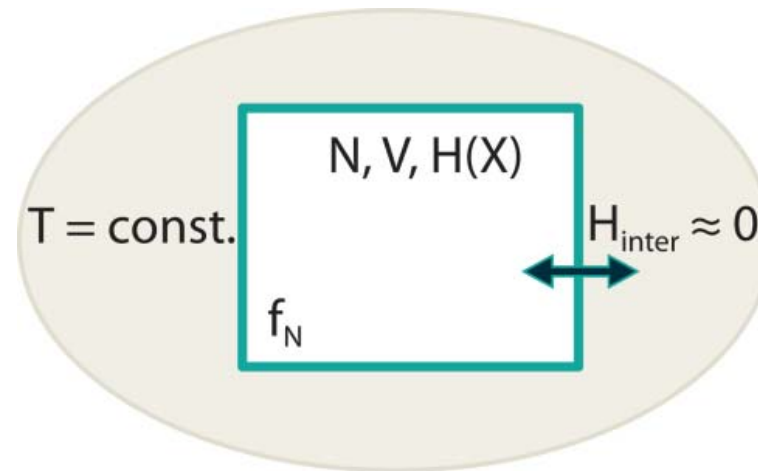
$$\int f_N(\mathbf{X})d\mathbf{X} = 1. \quad (5)$$

$$C = \frac{1}{\int \delta(E - H(\mathbf{X}))d\mathbf{X}} \quad (6)$$

- Integral u imeniocu predstavlja ekvienergetsku površinu u 6ND prostoru.
- Ova raspodela poznata je kao ***mikrokanonska raspodela Gibsa***.

## *Sistemi u termostatu*

- Sistemi u termostatu su sistemi koji su okruženi okolinom i kod kojih postoji interakcija sa okolinom, ali se ona odvija tako da uočeni sistem nije u stanju da na bilo koji način promeni stanje okoline.



*Prikaz sistema u termostatu*

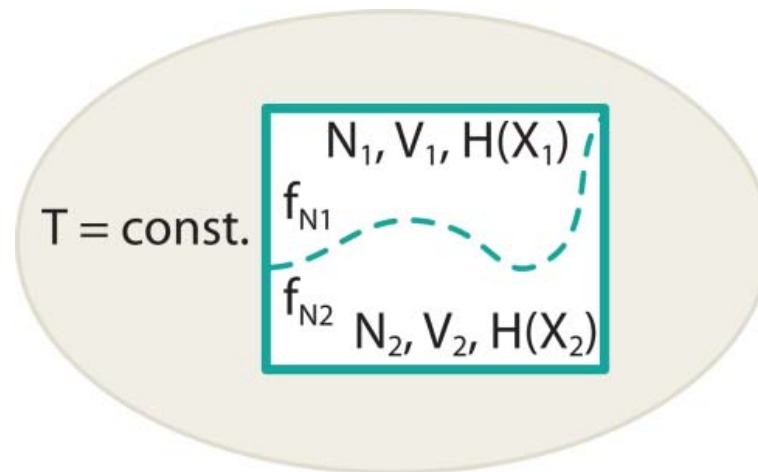


- Termodinamički model sistema u termostatu, podrazumeva da se temperatura okoline ne može menjati pod uticajem posmatranog sistema.
- Statistički model:

$$f_N(X) = f_N(H(X)).$$

Podelićemo sistem na dva proizvoljna dela:

$$V_1 + V_2 = V \quad \text{i} \quad N_1 + N_2 = N \quad \rightarrow \quad H(X) = H(X_1) + H(X_2).$$



- Događaj da se sistem nađe u mikro stanju  $X$  uslovljen je da se istovremeno prvi deo nađe u stanju  $X_1$ , a drugi deo u stanju  $X_2$ . Kako se stanja u ova dva dela javljaju nezavisno, to možemo napisati da je verovatnoća za pojavu mikro stanja celog sistema jednaka proizvodu verovatnoća za pojavu pojedinih mikro stanja u oba dela:

$$f_N(\mathbf{X})d\mathbf{X} = f_{N_1}(X_1)dX_1 f_{N_2}(X_2)dX_2, \quad (7)$$

gde je  $d\mathbf{X} = dX_1 dX_2$ .

Skraćivanjem po  $dX_1$  i  $dX_2$ , i logaritmovanjem dobijamo da je logaritam funkcije raspodele aditivna veličina, odnosno da je:

$$\ln f_N(\mathbf{X}) = \ln f_{N_1}(X_1) + \ln f_{N_2}(X_2). \quad (8)$$

- Rešenje za funkciju raspodele bi trebalo tražiti među funkcijama koje zadovoljavaju sledeće uslove:

1. Funkcija mora biti nezavisna od vremena.
  2. Funkcija ne može eksplicitno zavisiti od mikro stanja, već mora zavisiti od Hamiltonijana (koji zavisi od mikro stanja).
  3. Kako je logaritam funkcije aditivna veličina, to izabrana forma funkcije mora očuvati ovu aditivnost.
- Osim zakona održanja energije, važi i zakon održanja broja čestica u sistemu. Logaritam funkcije raspodele može zavisiti samo od linearne kombinacije ovih navedenih veličina:

$$\ln f_N(H(X)) = C_1 + C_2 H(X) + C_3 N. \quad (9)$$

Ove konstante moraju biti odabrane tako, da u zavisnosti od dimenzija veličine uz koju stoje, bude očuvana bezdimenzionalnost celog izraza. Kako Hamiltonijan

predstavlja energiju, odabraćemo da se konstanta  $C_2$  može prikazati kao:

$$C_2 = -\frac{1}{kT},$$

gde je  $k$  Bolcmanova konstanta. Kako je funkcija  $f_N$  eksponencijalna od  $H$ , a  $H$  može primiti i beskonačnu vrednost, sledi da konstanta  $C_2$  mora biti manja od nule.

- Da bi očuvali jedinstvenu formu izraza, ostale dve konstante prikazaćemo kao:

$$C_1 = \frac{\Omega}{kT} \quad \text{i} \quad C_3 = \frac{\mu}{kT}.$$

- Iz jednačine (9) sada dobijamo zavisnost funkcije gustine verovatnoće u TDR, za sistem u termostatu:

$$f_N(\mathbf{X}) = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N}{kT} - \frac{H(\mathbf{X})}{kT}\right). \quad (10)$$

Veličine  $\Omega$  i  $\mu N$  po svojoj prirodi predstavljaju energije.

- U termodinamici se uvodi pojam Helmholtcove slobodne energije:

$$F = \Omega + \mu N.$$

F je onaj deo energije sistema koji je sposoban da izvrši rad koji može biti **mehanički** i **elektrohemijski**.

$\Omega = \Omega(N, V, T)$  predstavlja onaj deo energije F koji može da izvrši **mehanički rad**.

**Elektrohemijski rad**, određen je izrazom  $\mu N$  i predstavlja transformacija energije iz jednog vida u drugi.

Veličina  $\mu$  zove se **elektrohemijski potencijal** i predstavlja energiju po jednoj čestici koja može preći u elektrohemijski rad.

- Koristeći definiciju za slobodnu energiju, izraz (10) može da se napiše kao:

$$f_N(\mathbf{X}) = \exp\left(\frac{F - H(\mathbf{X})}{kT}\right). \quad (11)$$

- U literaturi je ova funkcija raspodele poznata kao ***kanonska raspodela Gibbsa***. Možemo je prikazati i u drugoj formi:

$$f_N(\mathbf{X}) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H(\mathbf{X})}{kT}\right), \quad (12)$$

gde je  $Z$  takozvana **statistička suma  $Z$** . Ona predstavlja konstantu i određuje se iz uslova normiranja:

$$\int f_N(\mathbf{X})d\mathbf{X} = 1. \quad (13)$$

$$Z = \int \exp\left(-\frac{H(\mathbf{X})}{kT}\right)d\mathbf{X}. \quad (14)$$

- Statistička suma vezana je sa slobodnom energijom relacijom:

$$F = -kT \ln Z. \quad (15)$$

- Dobijen izraz za funkciju gustine verovatnoće ukazuje da ona zavisi od energije kojom sistem raspolaže i od temperature okoline. Porast spoljašnje temperature dovodi do bržeg kretanja čestica, a time i do promene funkcije raspodele.

## *Funkcije stanja sistema*

- Poznavanje funkcije raspodele omogućava da se izračunaju srednje vrednosti makroskopskih, odnosno merljivih fizičkih veličina.
- Posebno su od interesa veličine koje karakterišu stanje sistema: unutrašnja energija  $U$ , pritisak  $p$  i entropija  $S$ .  
Parametri od kojih ove veličine zavise zovu se spoljašnji parametri: zapremina  $V$ , broj čestica  $N$ , temperatura okoline  $T$ , i elektrohemijski potencijal  $\mu$ .
- Za ravnotežni sistem koji se nalazi u termostatu izračunaćemo srednju vrednost Hamiltonijana sistema  $\bar{H}$ , koji u suštini određuje ukupnu energiju sistema, odnosno unutrašnju energiju  $U$ :



$$U = \bar{H} = \int H(X) f_N dX = \int H(X) e^{\frac{F(N,V,T,\mu) - H(X)}{kT}} dX. \quad (16)$$

- Da bi odredili vezu između pojedinih veličina stanja sistema iskoristićemo i uslov normiranja funkcije raspodele:

$$\int e^{\frac{F-H}{kT}} dX = 1. \quad (17)$$

Uvedimo smenu da je  $kT = \Theta$  i diferencirajmo poslednju jednakost po  $\sigma = 1/\Theta$  :

$$\int \frac{d}{d\sigma} e^{\sigma(F-H)} dX = 0,$$

$$\int \left\{ (F - H) e^{\sigma(F-H)} + e^{\sigma(F-H)} \sigma \frac{d}{d\sigma} (F - H) \right\} dX = 0$$

što se može napisati kao:

$$\int \left\{ (F - H)e^{\frac{F-H}{\Theta}} + e^{\frac{F-H}{\Theta}} \frac{1}{\Theta} \frac{d}{d(1/\Theta)} (F - H) \right\} dX = 0 ,$$

odnosno:

$$F \int e^{\frac{F-H}{\Theta}} dX - \int H e^{\frac{F-H}{\Theta}} dX + \frac{1}{\Theta} \frac{dF}{d(1/\Theta)} \int e^{\frac{F-H}{\Theta}} dX = 0 .$$

- Koristeći definiciju za unutrašnju energiju  $U$  (16) i uslov normiranja (17), ova relacija postaje:

$$F - U + \frac{1}{\Theta} \frac{dF}{d(1/\Theta)} = 0 .$$

Kada u ovoj relaciji ponovo iskoristimo da je  $\Theta = kT$ , to za unutrašnju energiju  $U$  dobijamo izraz:

$$U = F - T \frac{dF}{dT} .$$

Kako je  $F = F(N, V, T, \mu)$ , to je poslednji izraz pravilnije napisati primenom parcijalnih izvoda:

$$U = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{N, V, \mu = \text{const.}} . \quad (18)$$

Uvodeći oznaku  $-\partial F / \partial T = S$ , ovaj izraz postaje:

$$U = F + ST \quad (19)$$

- Pošto je temperatura okoline  $T$  konstantna, iz jednačine (19) diferenciranjem dobijamo da je zavisnost diferencijala:

$$dU = dF + TdS.$$

- Prema definiciji, slobodna energija  $F$  je energija koja može da izvrši rad  $A$ , pa imamo da je  $dA = -dF$ . Zamenom u gornju relaciju dobijamo da je:

$$dU + dA = TdS. \quad (20)$$

- Dobili smo da je suma promene unutrašnje energije i promene izvršenog rada nekog sistema jednaka utrošenoj količini toplote  $dQ = TdS$ . Naravno ova relacija predstavlja dobro poznat prvi zakon termodinamike.
- Odnos  $dQ/T = dS$  predstavlja definiciju entropije sistema  $S$ , pa se entropiju sistema može eksplicitno prikazati u funkciji od slobodne energije preko izraza:

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{N, V, \mu = \text{const.}} \quad (21)$$

- Sistem koji posmatramo može izvršiti mehanički i elektrohemijski rad. Zadržimo se u ovom slučaju na sisteme koji mogu izvršiti samo mehanički rad. Kako je poznato iz termodinamike promena mehaničkog rada može se prikazati kao proizvod pritiska i promene zapremine:

$$dA = dA_m = pdV.$$

- Odavde možemo odrediti vezu između pritiska i slobodne energije. Kako je  $dA = -dF$ , to imamo:

$$p = - \frac{dF(N, V, T, \mu)}{dV} = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{N, T, \mu = \text{const.}} \quad (22)$$

Ovim relacijama ostvarena je veza između ponašanja čestica sistema i makroskopskih veličina stanja.

- Polazeći od izraza za Hamiltonijan sistema (1.2) i definicije za statističku sumu  $Z$  (14), moguće je odrediti slobodnu energiju sistema  $F$  uključujući pritisak, entropiju i unutrašnju energiju sistema.

## *Entropija sistema*

- U termodinamici se stanje sistema opisuje entropijom.
- Za izolovane sisteme promena entropije sa vremenom je uvek veća ili jednaka nuli (drugi zakon termodinamike):

$$\frac{dS}{dt} \geq 0. \quad (23)$$

tj. entropija izolovanih sistema monotono raste. Znak jednakosti odgovara stanju ravnoteže, a nejednakosti stanju neravnoteže.

- Sa stanovišta ponašanja entropije neravnotežni procesi predstavljaju nepovratne procese, a kod ravnotežnih promena entropije je jednaka nuli, te su oni u ovom smislu obratni, tj. povratni procesi.
- Sistem prepušten sam sebi uvek će se kretati ka ravnotežnom stanju, i nikad sam od sebe iz njega neće izaći.
- Nepovratni proces može postati povratan, ali onda sistem nije izolovan, jer je neophodan spoljašni uticaj koji sistem iz ravnoteže vraća u neravnotežu.
- Svi realni fizički procesi su nepovratni. Međutim, uz zanemarivanje disipativnih procesa (trenje, viskoznost, pretvaranje energije u toplotu, pretvaranje kinetičke energije u elektromagnetnu, i dr.), moguće je mehaničke i EM pojave smatrati povratnim procesima. Analogno tome i izolovani

ravnotežni termodinamički procesi mogu se smatrati povratnim procesima.

- Da bi entropiju mogli da koristimo kao meru stanja sistema i u statističkoj fizici, neophodno je odrediti vezu između nje i funkcije  $f_N$ . To će biti učinjeno za sistem u termostatu u ravnotežnom stanju.

Krenimo od izraza za unutrašnju energiju sistema (16):

$$U = \bar{H} = \int H(X) f_N(X) dX. \quad (24)$$

Ovde je prema (11):

$$f_N(X) = e^{\frac{F-H(X)}{kT}}, \quad (25)$$

sa uslovom normiranja (13):



$$\int e^{\frac{F-H}{kT}} dX = 1. \quad (26)$$

- Odredimo sada totalnu promenu unutrašnje energije (24) i relacije normiranja (26) od temperature. Dobijamo:

$$dU = \int H(X) df_N(X) dX, \quad (27)$$

jer jedino  $f_N$  zavisi od  $T$ , i relaciju:

$$\int df_N(X) dX = 0. \quad (28)$$

Izraz (28) napisaćemo u drugoj formi:

$$\int \frac{f_N}{f_N} df_N(X) dX = 0, \text{ odnosno } \int f_N d \ln f_N(X) dX = 0 \quad (29)$$

- Entropiju ćemo odrediti iz definicije  $dS = dQ/T$ . Koristeći prvi zakon termodinamike (20),  $dQ = dU + dA$ , za sistem koji je prepušten sam sebi dovoljno dugo sav mogući rad je izvršen, odnosno  $dA = 0$ , pa se dobija:

$$dQ = dU.$$

Koristeći relaciju (27) ova promena količine toplote  $dQ$  može se odrediti iz izraza:

$$dQ = \int H(X) df_N(X) dX. \quad (30)$$

Iz relacije (28) imamo da je:

$$0 = F \int df_N dX, \quad (31)$$

Oduzmimo relaciju (31) od (30) i razliku pomnožimo i odelimo sa  $kT$ :

$$dQ = -kT \int \frac{F - H}{kT} df_N dX. \quad (32)$$

Logaritmovanjem relacije (25) dobijamo:

$$\ln f_N = \frac{1}{kT} (F - H),$$

pa relacija (32) postaje:

$$dQ = -kT \int \ln f_N df_N dX. \quad (33)$$

Koristeći (29) možemo dobiti sledeću jednakost:

$$d \int f_N \ln f_N dX = \int \ln f_N df_N dX + \int f_N d \ln f_N dX = \int \ln f_N df_N dX.$$

Relacija (33) za promenu količine toplote  $dQ$  postaje:

$$dQ = -kT d \int f_N \ln f_N dX.$$

Odavde je, koristeći definiciju entropije  $dS = dQ/T$  :

$$S = -k \int f_N \ln f_N dX. \quad (34)$$

Usvojena konstanta integracije je 0 jer je od interesa promena entropije.

Ovaj izraz za entropiju dobijen za ravnotežni sistem u termostatu.

- Uopštenje ovog izraza na neravnotežno stanje u cilju određivanja entropije.

Sistem koji je prepušten sam sebi teži da uđe u ravnotežno stanje kroz proces relaksacije sistema.

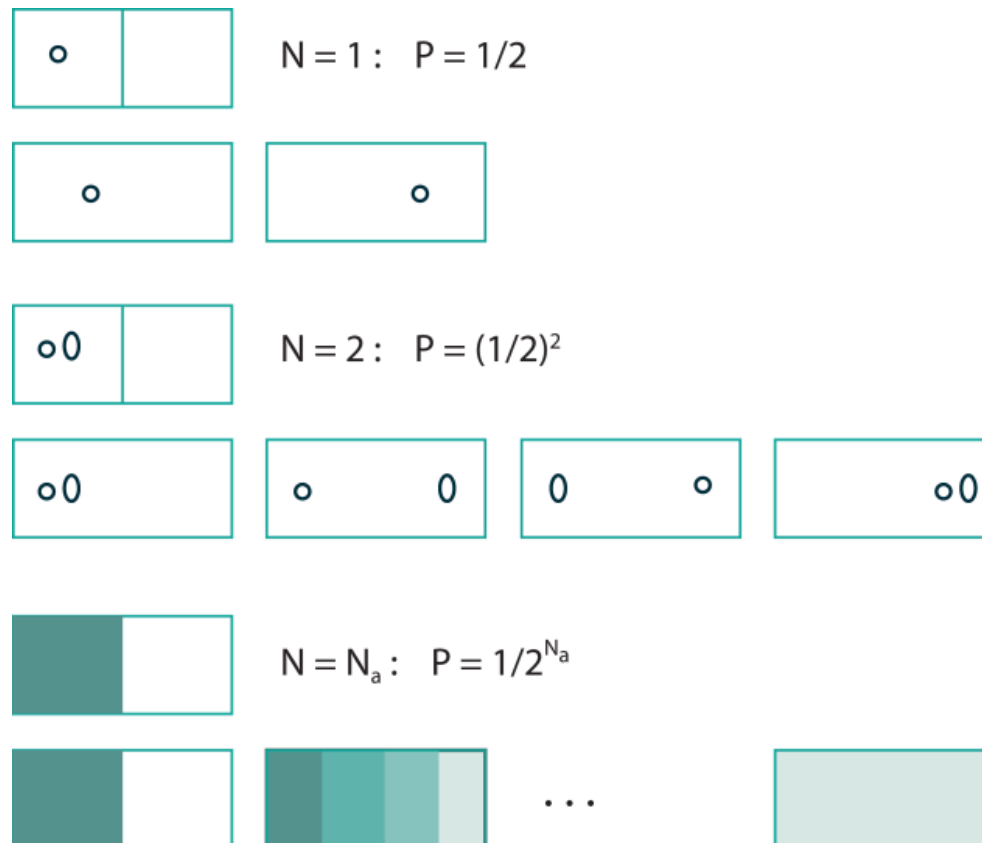
Vreme potrebno da se uspostavi ravnotežno stanje zove se vreme relaksacije (za gasove  $\sim 10^{-6}$  s, a za elektronski gas u poluprovodnicima  $\sim 10^{-12}$  s).

Dokaz ovog procesa, odnosno drugog zakona termodinamike, moguće je dati kroz dokaz Bolcmanove H teoreme.

## *Bolcmanova H teorema*

- Kao što je donekle predočeno u prethodnim razmatranjima, Bolcmanova H teorema dokazuje da u procesu evolucije sistema ka ravnotežnom stanju, a u uslovima očuvanja unutrašnje energije sistema, entropija raste, dok nakon postizanja ravnotežnog stanja ona prestaje da se menja.
- H - teorema dovodi do zaključka da su procesi u makro svetu nepovratni, što je u kontradikciji sa činjenicom da su ti procesi posledica kretanja čestica sistema čije se stanje može opisati Njutnovim jednačinama koje su invarijante u vremenu, odnosno dozvoljavaju da se kretanje i sudari odvijaju u oba pravca na međusobno inverzan način.

- Ako znamo početne uslove, možemo predvideti putanju čestice, ali možemo saznati i njenu prošlost.
- Ilustracija nepovratnosti makro procesa u slučaju velikog broja čestica:



- Problem je što za jako mali broj čestica važi reverzibilnost i procesa i kretanja čestica. Međutim, vreme eksponencijalno raste sa brojem čestica ( $\sim 2^N$ ), što u slučaju Avogadrovog broja čestica odgovara procesu čije trajanje prevazilazi vremensku skalu univerzuma.
- Donja granica primenljivosti statističke fizike i termodinamike određena je slučajem sistema sa malim brojem čestica, odnosno stepeni slobode.  
Gornju granicu primene čine sistemi i objekti sa velikim brojem čestica, ali ne i beskonačno velikim.
- Boltzman je analizu uspostavljanja ravnoteže zasnovao na kinetičkoj jednačini koju je napisao intuitivno (1872.).



- Procesi u sistemu, prema ovoj jednačini, tretiraju se pomoću jednočestične funkcije raspodele  $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  koja predstavlja funkciju gustine verovatnoće jedne čestice, bez obzira na stanja ostalih čestica u sistemu.
- Veličina koju je Bolcman koristio kao meru stanja bila je srednja vrednost logaritma ove funkcije raspodele:

$$H = \overline{\ln f_1}.$$

Kasnije će biti pokazano da je ova veličina vezana sa entropijom.

### Izvođenje H teoreme

- Jednočestična funkcija raspodele nije u mogućnosti da adekvatno opiše ponašanje  $N$  čestičnog sistema, pa je zato bolje koristiti  $N$ -čestičnu funkciju raspodele.

- Izvođenje H teoreme u tom slučaju bazira se na Gibsovom pristupu, što istovremeno predstavlja postupak statističkog izvođenja drugog zakona termodinamike.
- Razmatramo sistem u termostatu, za koji je u TDR funkcija raspodele kanonska raspodela Gibbsa. Analiziraćemo slučaj sistema koji je blizu ravnotežnog stanja i koji je prepušten sam sebi.
- U uslovima kada se unutrašnja energija sistema ne menja, (zatvoreni sistem), pokazaćemo da se od svih mogućih rešenja, kanonska raspodela Gibbsa javlja kao rešenje pri kojem se postiže maksimum entropije.

- Stanje sistema koji se nalazi u termostatu, u ravnotežnom stanju, opisano je kanonskom raspodelom Gibbsa:

$$f_N = e^{\frac{F-H(X)}{kT}}, \quad (35)$$

uz uslov normiranja:

$$\int f_N(X) dX = 1. \quad (36)$$

- Unutrašnja energija sistema određena je relacijom:

$$U = \int H(X) f_N(X) dX. \quad (37)$$

- Entropija ovog sistema data je izrazom (34):

$$S = -k \int f_N \ln f_N dX. \quad (38)$$

- Sistem koji se nalazi blizu ravnoteže, u uslovima kada je izolovan, odnosno kada mu se unutrašnja energija ne menja, može se prikazati proizvoljnom funkcijom gustine verovatnoće, napisanoj u formi:

$$f'_N(\mathbf{X},t) = e^{\frac{F'-H(\mathbf{X})-y(\mathbf{X})}{kT}}, \quad (39)$$

koja je normirana uslovom:

$$\int f'_N(\mathbf{X})d\mathbf{X} = 1. \quad (40)$$

- Kako se unutrašnja energija ne menja, to se može napisati sledeća jednakost:

$$U' = \int H(\mathbf{X})f'_N(\mathbf{X})d\mathbf{X} = \int H(\mathbf{X})f_N(\mathbf{X})d\mathbf{X} = U. \quad (41)$$

Sada je entropija ovog sistema određena relacijom:

$$S' = -k \int f'_N \ln f'_N dX. \quad (42)$$

Entropija sistema koji je prepušten sam sebi će se menjati.

Interesuje nas smer ove promene, odnosno da li će ona da raste ili će možda početi da opada, u odnosu na vrednost entropije u ravnotežnom stanju?

Zbog toga ćemo pratiti šta se događa sa njenom razlikom u ova dva slučaja:

$$S - S' = -k \int f_N \ln f_N dX + k \int f'_N \ln f'_N dX. \quad (43)$$

Da bi izračunali vrednost ovog izraza, odredimo vrednosti odgovarajućih izraza za logaritme funkcija gustine verovatnoće:

$$\ln f_N = \frac{F - H}{kT}, \quad \text{i} \quad \ln f'_N = \frac{F' - H - y}{kT}.$$

Sada relacija (43) postaje:

$$S - S' = -k \left[ \int \frac{F - H}{kT} e^{\frac{F-H}{kT}} dX - \int \frac{F' - H - y}{kT} e^{\frac{F'-H-y}{kT}} dX \right]. \quad (44)$$

Prvi član u ovoj relaciji se može napisati kao:

$$\int \frac{F - H}{kT} e^{\frac{F-H}{kT}} dX = \frac{F}{kT} \int e^{\frac{F-H}{kT}} dX - \frac{1}{kT} \int H e^{\frac{F-H}{kT}} dX. \quad (45)$$

Iz uslova jednakosti unutrašnjih energija ovih sistema (41), dobijamo da je:

$$U = \int H e^{\frac{F-H}{kT}} dX = \int H e^{\frac{F'-H-y}{kT}} dX. \quad (46)$$

- Koristeći uslove normiranja (36) i (40) imamo da je:

$$\int f_N dX = \int f'_N dX,$$

odnosno: 
$$\int e^{\frac{F-H}{kT}} dX = \int e^{\frac{F'-H(X)-y(X)}{kT}} dX. \quad (47)$$

- Pri izračunavanju relacije (45), iskoristićemo relacije (46) i (47), tako da dobijamo da je:

$$\int \frac{F-H}{kT} e^{\frac{F-H}{kT}} dX = \int \frac{F-H}{kT} e^{\frac{F'-H-y}{kT}} dX.$$

Sada razlika entropije (43) postaje:

$$\begin{aligned}
S - S' &= -k \left[ \int \frac{F - F' + y}{kT} e^{\frac{F' - H - y}{kT}} dX \right] \\
&= -k \left[ \int \frac{F - F' + y}{kT} e^{\frac{F' - H - y + F - F}{kT}} dX \right].
\end{aligned}$$

Uvešćemo sada smenu:

$$\eta = \frac{F' - F - y}{kT},$$

tako da za izraz (43) dobijamo:

$$S - S' = k \int \eta e^{\eta} e^{\frac{F - H}{kT}} dX. \quad (48)$$



- Ovako napisan izraz nije koristan sa stanovišta određivanja znaka ove razlike. Odnosno, kako veličina  $\eta$  može biti i pozitivna i negativna, jer je funkcija  $y(X)$  proizvoljna, sledi da iz ovog izraza ne možemo oceniti njegov znak. Zbog toga iskoristimo ponovo uslov normiranja (47). Dobijamo da je:

$$\int e^{\frac{F-H}{kT}} dX = \int e^{\frac{F'-H-y+F-F}{kT}} dX,$$

$$\text{odnosno: } 0 = \int e^{\frac{F-H}{kT}} (1 - e^{\eta}) dX.$$

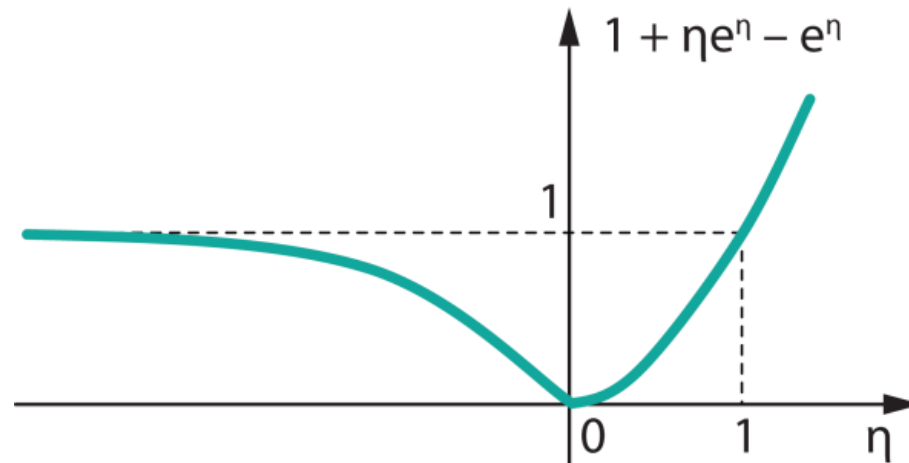
Ovu jednakost dodaćemo levoj i desnoj strani relacije (48):

$$S - S' + 0 = k \int \eta e^{\eta} e^{\frac{F-H}{kT}} dX + k \int e^{\frac{F-H}{kT}} (1 - e^{\eta}) dX,$$

odnosno dobijamo da je promena entropije u ova dva slučaja određena relacijom:

$$S - S' = k \int (1 + \eta e^\eta - e^\eta) e^{\frac{F-H}{kT}} dX. \quad (49)$$

- Znak ove razlike zavisi od znaka podintegralne funkcije. Kako je eksponencijalni član uvek pozitivan, ostaje da nam je znak određen znakom funkcije:  $1 + \eta e^\eta - e^\eta$ . Skicirajmo ovu funkciju u zavisnosti od nezavisno promenljive  $\eta$ .



Sa slike se vidi da je vrednost ove funkcije uvek veća od nule, bez obzira na vrednost nezavisno promenljive  $\eta$ .

- Na osnovu ovoga sledi da je podintegralna funkcija u izrazu (49) uvek pozitivna, a time je i promena entropije posmatranog sistema za ova dva stanja uvek veća od nule, što je i trebalo dokazati.
- Iz relacije (49) sledi da je promena entropije jednaka nuli za  $\eta = 0$ . Kako je odnos  $f'_N/f_N = e^\eta$ , to ovom slučaju odgovara stanje ravnoteže, jer je tada  $f'_N = f_N$ .
- Pokazali smo da je za izolovani sistem promena entropije u vremenu uvek veća ili jednaka nuli, tj.  $dS/dt \geq 0$ , odnosno primenom statističke fizike dokazali smo drugi zakon termodinamike.

## Prikaz pomoću jednočestične funkcije raspodele

- Jednočestična funkcija raspodele predstavlja funkciju gustine verovatnoće mikro stanja jedne čestice, bez obzira u kakvom su se mikro stanju našle ostale čestice sistema.
- Stanje pojedine čestice opisano je poznavanjem njenog vektora položaja i impulsa, pa se za praćenje njenog stanja koristi  $\mu$ -fazni prostor.
- Broj čestica  $dN(\mathbf{r},\mathbf{p},t)$  od ukupnog broja  $N$ , koje u datom trenutku leže u elementarnoj zapremini  $d\mathbf{r}$  i  $d\mathbf{p}$ , u okolini  $\mathbf{r}$  i  $\mathbf{p}$  određuju jednočestičnu funkciju raspodele:

$$f_1(\mathbf{r},\mathbf{p},t)d\mathbf{p}d\mathbf{r} = \frac{dN(\mathbf{r},\mathbf{p},t)}{N}, \quad (50)$$

- Poznavanje ove jednočestične funkcije raspodele daje mogućnost da se odrede hidrodinamičke veličine kao što su: koncentracija čestica  $n(\mathbf{r},t)$  i njihov fluks  $\vec{\phi}(\mathbf{r},t)$ . Kako je koncentracija određena odnosom:

$$n(\mathbf{r},\mathbf{p},t) = \frac{dN(\mathbf{r},\mathbf{p},t)}{d\mathbf{r}} = Nf_1(\mathbf{r},\mathbf{p},t)d\mathbf{p},$$

to je njena zavisnost od jednočestične funkcije raspodele određena relacijom:

$$n(\mathbf{r},t) = N \int f_1(\mathbf{r},\mathbf{p},t)d\mathbf{p}. \quad (51)$$

- Fluks je određen proizvodom zajedničke brzine i koncentracije:

$$\vec{\phi}(\mathbf{r},\mathbf{p},t) = \mathbf{v}n(\mathbf{r},\mathbf{p},t) = \mathbf{v}Nf_1(\mathbf{r},\mathbf{p},t)d\mathbf{p}.$$

Fluks svih čestica, nezavisno od njihovih brzina, određuje se integracijom ove relacije:

$$\vec{\phi}(\mathbf{r}, t) = N \int \mathbf{v} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}.$$

- U slučaju kada znamo N čestičnu funkciju raspodele  $f_N(X)$  moguće je, prema definiciji, odrediti jednočestičnu funkciju raspodele:

$$\begin{aligned} f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) &= \int f_N(X, t) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N \\ &= \int f_N(X, t) \frac{dX}{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1} \end{aligned} \quad (53)$$

- Često se u literaturi indeks koji označava broj čestice izostavlja, čime se podvlači da se ovde radi o proizvoljnoj čestici:

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t). \quad (54)$$

- Kako je N čestična funkcija raspodele normirana na jedinicu:

$$\int f_N(\mathbf{X}, t) d\mathbf{X} = 1,$$

to će i jednočestična funkcija raspodele biti normirana, takođe na jedinicu:

$$\int f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = 1. \quad (55)$$