

Univerza v Ljubljani
Fakulteta za *matematiko in fiziko*



Seminar

VZPOREDNICE MED KLASIČNO IN KVANTNO MEHANIKO
TER
TERMODINAMIKO

Avtor:
Bor KAVČIČ

Mentor:
dr. Rudolf PODGORNIK

5. april 2012

1 Uvod

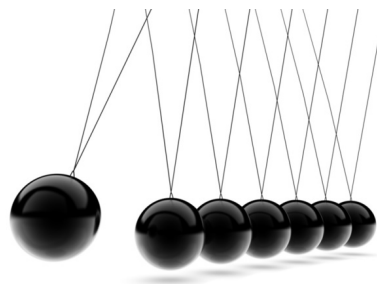
Tako klasična mehanika kot tudi termodinamika sta stari fizikalni disciplini. Navidezna zaključenost obeh področij morda napak navda fizikalno srenjo z občutkom, da obe "preživeti" veji ne moreta nuditi prese- netljivih odkritij. Klasični mehaniki je fizikalno živahnost (navidez) zmanjšala tudi Einstein-Poincarejeva teorija relativnosti, ki pa jo tudi ustrezno popravi in tako pomladi utrujen obraz. Zmotno je mišljenje, da posebna teorija relativnosti oropa staro mehaniko vseh napovednih moči. Po njej lahko venomer posežemo-za doseg ocen, služi pa nam tudi kot prvo tnalno preizkusa teorij.

Temeljnost termodinamičnih zakonov je vsaj dosihdob ostala neokrnjena ter venomer uporabljana v fizikalnih te- orijah. Globoko vero v pravilnost osnov termodinamike hu- domušno (sicer fizikalno sporno) pokaže tudi zapis Arthurja Eddingtona [4]:

...če vam kdo pokaže, da vaša najljubša teorija vesolja krši Maxwellove enačbe-toliko slabše za Maxwellove enačbe...Če pa se ugotovi, da je vaša teorija sprta z drugim zakonom ter- modinamike, vam ne morem pustiti nobenega upanja; sesedla se bo v najhujšem ponižanju.

Ni pa presenetljivo, da predstavlja poglavje o klasični mehaniki uvod v bolj teoretično obarvane pristope k fiziki. V sklopu analitične mehanike zaživijo mnoge matematične discipline-vektorska analiza, variacijski račun, Hamilton-

Jacobijeva teorija,... Sama termodinamika je osnovana zelo formalistično. Iz jasnosti formalizma lažje sledijo tudi aplikativne možnosti obeh ved. Besedilo prične z Hamiltonovimi gibalnimi enačbami in jih preko diferencialnih form prikaže kot poseben primer Maxwellovih relacij. Poglavje, ki sledi, ohlapno osnuje topološko ozadje obeh disciplin in ju združi v smislu simplektične geometrije. To poda potreben temelj za krajšo meditacijo o Poissonovi algebri v mehaniki ter, pomembneje, termodinamiki. V zadnjem odseku besedila se dotaknemo nedoločljivostnih relacij v termodinamiki, ki naj bi bralca motivirale k razmisleku o analogijah med kvantno mehaniko in termodinamiko. V seminarju sem poskušal izpostaviti nekaž pomembnejših relacij, ki so si v matematičnem smislu analogne in jih družijo podobno matematično ozadje. Kako uspešen sem bil pri tem naj presodi bralec sam.



2 Hamiltonove enačbe kot primer Maxwellovih relacij

Začnimo s preprostejšim primerom, kjer je podobnost že navidez očitna. Hamiltonove¹ gibalne enačbe v generaliziranih (glej denimo [1]) koordinatah \mathbf{q} povežejo časovna razvoja koordinat ter njim prirejenih impulzov \mathbf{p} . Vezni člen predstavlja Hamiltonova funkcija \mathcal{H} , ki v prvoredni diferencialni enačbi vstopa kot:

$$\dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}} \quad \dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} \quad (1)$$

Uporabili smo kompaktnjši vektorski zapis-komponentni zapis enostavno podpiše na obeh straneh ustrežni indeks. V nadaljevanju besedila se bomo ognili za bistvo nepomembni dodatni notaciji: $\mathbf{q} \rightarrow q$ ter $\mathbf{p} \rightarrow p$.

Na tem mestu zapustimo mehaniko ter se ozrmo k ter- modinamiki. Bistvena prednost termodinamike je neobrem- njenost glede narave sistema. Brez izgube splošnosti lahko celotno teorijo osnujemo okoli lažje predstavljivega konjugi- ranega para termodinamičnih spremenljivk: tlaka p ter vo- lumna V -v izogib zamenjavi tlaka s koordinatnimi impulzi bomo tlak označevali z veliko črko P . Končni rezultati so enostavno razširljivi v splošnost z ustrežno menjavo eksten- zivne ter intenzivne spremenljivke (x, y) i.e. $P \rightarrow -y$ ter

$V \rightarrow x$. Temelj termodinamike predstavljajo potenciali-funkcije stanja, s katerimi popišemo sistem. Za

¹William Rowan Hamilton (1805–1865)

boljše razumevanje Maxwellovih relacij jih na tem mestu izpeljimo. Najprvo definirajmo ustrezne potencialne ter se ob njih seznanimo z rabo Legendrove transformacije:

Termodinamični potenciali		
Ime	Oznaka	
Notranja energija	U	$\int TdS - PdV$
Entropija	S	$\leq \int \frac{dQ}{T}$
Helmholtzeva prosta energija	F oziroma A	U-TS
Entalpija	H	U+PV
Gibbsova prosta energija	G	U-TS

Izpeljali bomo štiri Maxwellove relacije še prej pa si bomo na primeru entalpije ogledali, kaj pravzaprav je Legendrova transformacija in kaj je njena vloga pri definiciji potencialov. Zapišimo diferenciala notranje energije U ter proste energije A!

$$dU = TdS - PdV \quad \rightarrow \quad dA = dU - d(TS) = TdS - PdV - SdT - TdS = -PdV - SdT$$

Povzemimo:

$$dU = TdS - PdV \quad dA = -PdV - SdT \quad (2)$$

Opazimo, da je v totalnem diferencialu prišlo do zamenjave med dvema diferencialoma, kar je lastnost t.i. Legendrovih transformirank. Zdi se, da smo funkcijo zgolj pripravno izbrali-kasneje bomo vse skupaj še utemeljili s pomočjo matematične teorije. Na tem mestu se ozremo nazaj v osnove analize, natančneje na izrek (citat iz [6] stran 292): Če mešana odvoda f_{xy} in f_{yx} obstajata in sta zvezni funkciji ($\in C^0$) velja, da sta med seboj enaka:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (3)$$

Oglejmo si totalni diferencial notranje energije:

$$dU = TdS - PdV = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}_T dS + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}_{-P} dV \quad (4)$$

Na tem mestu upoštevajmo izrek (3), kar nam takoj poda eno izmed Maxwellovih relacij:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial S} \xrightarrow[\text{enačbo (4)}]{\text{Upoštevamo}} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (5)$$

Če ponovimo isti postopek še na diferencialu (2) Legendrove transformiranke A (proste energije), se dokopljemo do nove Maxwellove relacije:

$$\underbrace{S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \quad P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T}_{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \quad (6)$$

Seznanjeni z načinom izpeljave lahko poskusimo poiskati vzporednice med mehaniko ter termodinamiko. Že če primerjamo termodinamične relacije (5) in (6) s Hamiltonovimi (1) takoj opazimo podobnost. Vzoredba pokaže, da gre za matematično podobne relacije, sploh če izvedemo "transformacijo":

$$(V, T, P, S) \xleftrightarrow{\quad} (t, p, \mathcal{H}, q)$$

Težava, ki se pojavi ob direktni primerjavi je, da v Hamiltonovih enačbah ne nastopajo odvodi pri konstantni poljubni spremenljivki (izvzemaš ono po kateri odvajamo). Nastalo težavo imejmo v mislih,

ko se poskušamo na podoben način kot smo izpeljali Maxwellovi relaciji dokopati do Hamiltonovih enačb. Osnova Lagrangeve ter Hamiltonove mehanike je minimizacija *akcije* (nuje) $\mathcal{S} \neq S$, ki jo v literaturi pogosto imenujejo tudi *Hamiltonova glavna funkcija*². S pomočjo Lagrangevih enačbe oziroma z rešitvijo Hamiltonovih enačb poiščemo funkcijo, koder ima funkcional $\mathcal{S} = \int \mathcal{L}(q, \dot{q}, t) dt$ stacionarno točko.

Stacionarna točka je element nekega funkcijskega prostora $\mathbf{q}(t) \in \mathcal{H}$, zanj pa velja, da nobena izmed obeh opisanih metod ne nudi poroka, da se dobljena rešitev resnično izdvoji v funkcionalov nižek. Bodi kakorkoli; zapišimo variacijo nuje, ko variramo pot $q(t)$ okoli stacionarne točke. Učbenik [2] nas pouči, da lahko zapišemo variacijo \mathcal{S} kot:

$$\delta\mathcal{S} = \left[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{q}} \delta q \right]_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial q} - \frac{d}{dt} \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{q}} \right) \delta q dt$$

Upoštevamo, da velja $\delta q(t_1) = 0$ (varirana pot še vedno zadosti robnemu pogoju), Euler-Lagrangevo enačbo³ in dejstvo da definiramo posplošene impulze z $\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{q}} = p$, kar nas pripelje do spoznanja $\delta\mathcal{S} = p\delta q$. Od tod velja, da $\partial\mathcal{S}/\partial q = p$. Hiter pogled na definicijo akcije $\mathcal{S} = \int \mathcal{L}(q, \dot{q}, t) dt$ in upoštevanje osnovnega izreka analize pokaže, da je $d\mathcal{S}/dt = \mathcal{L}$. Do zaključka nas loči še ključen korak. Zapišimo totalni časovni diferencial akcije:

$$\frac{d\mathcal{S}}{dt} = \frac{\partial\mathcal{S}}{\partial t} + \frac{\partial\mathcal{S}}{\partial q} \dot{q} = \frac{\partial\mathcal{S}}{\partial t} + p\dot{q} = \mathcal{L} \Rightarrow \frac{\partial\mathcal{S}}{\partial t} = \frac{d\mathcal{S}}{dt} - p\dot{q} = \mathcal{L} - p\dot{q} = -\mathcal{H}$$

Dobili smo oba parcialna odvoda akcije: totalni diferencial nuje zapišemo kot $d\mathcal{S} = pdq - \mathcal{H}dt$. Upoštevajmo komutativnost odvodov od koder sledi zanimiva posledica:

$$p = \left(\frac{\partial\mathcal{S}}{\partial q} \right)_t \quad \mathcal{H} = - \left(\frac{\partial\mathcal{S}}{\partial t} \right)_q \xrightarrow[\text{enačbo (3)}]{\text{Upoštevamo}} \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_q = - \left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q} \right)_t$$

To nam da zgolj eno izmed obeh Hamiltonovih enačb. Pot do druge Hamiltonove enačbe nam osnuje Legendrova transformacija. Bodimo tokrat matematično koreknejši ter izpeljimo diferencial transformiranke (imenujmo jo \mathcal{X}) naslanjajoč se na teorijo diferencialnega računa, diferencialnih form in lastnosti funkcij večih spremenljivk. Izpeljava temelji na temelji enačbi: $d^2 = 0$. Začenši z enačbo $d^2\mathcal{S} = 0$ hitro izračunamo:

$$0 = d^2\mathcal{S} = d(pdq - \mathcal{H}dt) = dp \wedge dq + p \wedge \underbrace{d^2q}_0 - d\mathcal{H} \wedge dt - \mathcal{H} \wedge \underbrace{d^2t}_0 = dp \wedge dq - d\mathcal{H} \wedge dt$$

Upoštevamo še antikomutativnost vnanjega produkta; i.e. $a \wedge b = -b \wedge a$:

$$0 = -dq \wedge dp - d\mathcal{H} \wedge dt = d(-qdp - \mathcal{H}dt) = d(d\mathcal{X})$$

Obstoj \mathcal{X} zagotovi *Poincaréjeva lema*⁴. Dobljen diferencial $d\mathcal{X}$ ob upoštevanju (3) takoj ponudi zahtevano Hamiltonovo enačbo:

$$d\mathcal{X} = -qdp - \mathcal{H}dt \rightarrow \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)_p = \left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p} \right)_t \quad (7)$$

²eng.: Hamilton's principal function

³Kar seveda izniči integral; velja namreč $\frac{d}{dt} \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{q}} - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial q} = 0$

⁴Povejmo le posledico: $\forall\omega$ za katerega velja na nekem homeomorfem območju $d\omega = 0$ obstaja neka funkcija μ , katere diferencial ustreza $d\mu = \omega$.

Preverimo lahko, da zavzame \mathcal{X} naslednjo obliko:

$$\mathcal{X} = \mathcal{S} - pq \quad (8)$$

Diferencial zapisane \mathcal{X} je hitro izračunljiv:

$$d\mathcal{X} = pdq - \mathcal{H}dt - pdq - qdp = -\mathcal{H}dt - qdp$$

kar ustreza zgoraj zapisanemu diferencialu. Pokazali smo, da so Hamiltonove enačbe zgolj poseben primer Maxwellovih relacij. Te pa so posledica zamenljivosti drugih mešanih odvodov, čemur se posveti dodatek A, ki je ustrezno zahtevnejši in kot tak za razumevanje nenujen.

2.1 Legendrova transformacija

Imejmo gladko funkcijo $F(x)$. Definirajmo $s(x) \equiv \frac{\partial F}{\partial x}$ ter ob tej definiciji definirajmo Legendrovo transformacijo z naslednjim predpisom:

$$G(s) = sx - F(x(s)) \quad (9)$$

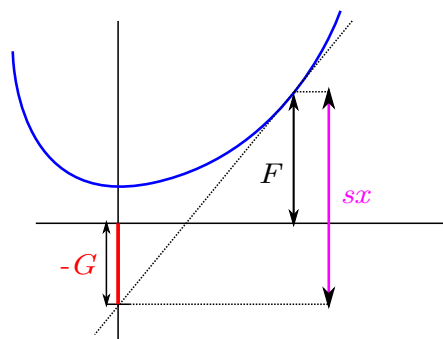
Upoštevali smo, da v Legendrovi transformiranki ponovem nastopa s kot neodvisna spremenljivka; zatoj pišemo $x \rightarrow x(s)$. Hitro pokažimo, da velja $x(s) = dG/ds$:

$$\frac{dG}{ds} = \frac{d(sx)}{ds} - \frac{dF(x(s))}{ds} = x - s \frac{dx}{ds} - \frac{dF}{dx} \frac{dx}{ds} = x$$

Denimo, da označimo operator Legendrove transformacije s \mathcal{P} . Pokažimo še, da velja $\mathcal{P}^2(F) \equiv F$, i.e. Legendrova transformacija je inverz sama sebi. Poiščimo $\mathcal{P}(G)$! Definirajmo $y = \frac{dG}{ds}$. Na tem mestu tvorimo funkcijo H :

$$H = ys(y) - G(s(y)) \implies G = sy - H$$

Če dobljeno primerjamo z enačbo (9), hitro ugotovimo, da smo dokazali željeno.



Slika 2: Grafična predstava Legendrove transformacije. **Krivulja** prikazuje neko funkcijo $F(x)$.

3 Minimizacijska načela v termodinamiki in mehaniki

Iskanje ekstremov funkcij in funkcionalov je pogost problem ob reševanju fizikalnih problemov. Za začetek si oglejmo nekaj značilnih termodinamičnih stanj.

- Konstantna entropija in prostornina zaznamujeta stanje, v katerem doseže nižek notranja energija U sistema
- Nespremenjena entropija in tlak zaznamujeta stanje sistema, pri katerem doseže najnižjo vrednost entalpija H
- Stalna temperatura in prostornina zaznamujeta stanje z najnižjo Helmholtzevo prosto energijo A
- Permanenca entropije in prostornine določata stanje, v katerem doseže minimum Gibbsova prosta energija G

Hitro ponovno navedimo princip najmanjše akcije opisan v prejšnjem poglavju; iščemo tak $\mathbf{q}(t)$, pri katerem doseže funkcional $\mathcal{S} = \int \mathcal{L}dt$ (koder je $\mathcal{L} = T - V$) minimum. Raziščimo torej ozadno matematiko, utemeljimo pojem konjugiranih spremenljivk ter teorijo osnujmo okrog t.i. *simplektične geometrije*, ki je nujno ogrodje za naslednje poglavje besedila-Poissonovo algebro.

Oglejmo si nekaj splošne teorije preden se posvetimo konkretnjšim primerom. Denimo, da imamo opravka z gladko funkcijo $\tilde{S} : Q \rightarrow \mathbb{R}$ koder Q označuje neko n -dimenzionalno območje. Upoštevaje Einsteinov sumacijski dogovor zapišemo totalni diferencial funkcije kot:

$$d\tilde{S} = \frac{\partial \tilde{S}}{\partial q^i} dq^i \quad (10)$$

V skodeličastem območju v samem minimumu oziroma maksimumu seveda velja $d\tilde{S} = 0$.

Izraze oblike (10) često najdemo ob obravnavi problemov iz obeh področij. Obe področji združuje tudi soobstoj konjugiranih parov spremenljivk (denimo $\{P, V\}$ oziroma v mehaniki $\{\mathbf{q}, \mathbf{p}\}$). Ta "simetričnost" je pomembna, saj je nujna osnova za obravnavno v dodatku A. Konjugirane spremenljivke so pomemben konstrukt, ki nudi podstavo Legendrovi transformaciji. V njej namenjenemu delu besedila 2.1 sta vlogo prirejenega para zavzela $\{x, s\}$; par ni samoobstoječ-potrebovana je funkcija, ki ju poveže. V prej omenjenem poglavju je to vlogo opravila funkcija F .

4 Poissonova algebra

Komutatorske relacije, ki jih poznamo v kvantni mehaniki, so kvantna analogija Poissonovih oklepajev parov opazljivk. Mehaniki se sceloma opreta na oba matematična konstrukta. Poissonovi oklepaji kot posebna oblika Liejevih oklepajev tvorijo osnovo t.i. prirejene algebre-Poissonove algebre. Povejmo še, da so Liejeve algebre pomembna podstava kvantnim grupam. Ozadna matematična teorija je prezahtevna in preobsežna za namen tega seminarja in je kot taka za naš namen nepotrebna. V nadaljevanju bomo pokazali in uporabili osnovne rezultate mehanike ter jih aplicirali na termodinamičnem področju.

4.1 Mehanika

Enačbe mehanike je moč zapisati s pomočjo Poissonovih oklepajev. Imejmo opravk s funkcijo f , ki je funkcija koordinate \mathbf{q} , impulza \mathbf{p} ter časa t . Totalni časovni odvod f zapišemo kot:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial f}{\partial p_k} \dot{p}_k \quad (11)$$

Upoštevamo više zapisane Hamiltonove enačbe (1), kar nam prepiše enačbo v naslednjo obliko:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \underbrace{\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k} \frac{\partial f}{\partial q_k} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} \frac{\partial f}{\partial p_k}}_{\{\mathcal{H}, f\}} \quad (12)$$

Definirali smo Poissonove oklepaje in z njimi izrazili totalni časovni odvod neke količine. V nadaljevanju bomo na podoben način poskušali izraziti difference termodinamičnih količin.

4.2 Termodinamika

Poissonove oklepaje v termodinamiki (ponovno se omejimo na par P, V) definiramo na sledeč način:

$$\{f, g\} = -\frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial g}{\partial S} + \frac{\partial f}{\partial S} \frac{\partial g}{\partial T} - \frac{\partial f}{\partial V} \frac{\partial g}{\partial P} + \frac{\partial f}{\partial P} \frac{\partial g}{\partial V} \quad (13)$$



Slika 3: Siméon Denis Poisson, francoski matematik in fizik (1781-1840). Vir: Wikipedia

Naš namen je pokazati, kako v termodinamiko vstopajo na ta način definirani matematični operatorji ter prikazati, kako lahko določene že znane rezultate izpeljemo na drugačen način. Pomembni vrednosti oklepajev pripadata konjugiranim para spremenljivk:

$$\{T, S\} = -1 \quad (14a)$$

$$\{V, P\} = -1 \quad (14b)$$

Denimo, da imamo opravka z neko funkcijo termodinamičnih spremenljivk Ψ . Izkaže se, da lahko prikažemo njen totalni odvod pri zgolj eni konstantni spremenljivki (imenujmo jo Y) na naslednji način:

$$\left(\frac{d\Psi}{dX}\right)_Y = \frac{\partial\Psi}{\partial X} - \{G_{XY}, \Psi\} \quad (15)$$

Uvedli smo t.i. *tvorno funkcijo stanja* G_{XY} , ki opiše sistem ob danih pogojih. Ustrezne tvorne funkcije so zbrane v tabeli.

		PARAMETER X			
		S	V	T	P
KONSTANTA Y	S		P(S,V)	S(P,V)	-V(S,P)
	V	-T(S,V)		S(T,V)	-V(S,T)
	T	-T(P,V)	P(V,T)		-V(P,T)
	P	-T(S,P)	P(S,T)	S(T,P)	

Povejmo tabelo še z besedami! Tvorna funkcija je termodinamična količina, konjugirana spremenljivki X ter je funkcija tako X -a kot tudi Y . Njen predznak je enak predznaku člena v (13), kjer je X spremenljivka po kateri odvajamo v omenjeni enačbi nastopajočo funkcijo f .

Začetkoma smo izpeljali Maxwellove relacije kot posledico komutacije mešanih parcialnih odvodov. Pokažimo, da te relacije naravno sledijo iz termodinamičnih Poissonovih oklepajev, če za Ψ v (15) vzamemo kar eno izmed termodinamičnih spremenljivk. Vzemimo za primer relacijo $(\frac{\partial S}{\partial P})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_P$. Začnimo z desnim izrazom, kateremu pripada tvorna funkcija $G_{PT} = -V(P, T)$:

$$\left(\frac{dS}{dP}\right)_T = \frac{\partial S}{\partial P} - \{-V(P, T), S\} = \frac{\partial S}{\partial P} + \{V(P, T), S\}$$

Zaradi preglednosti poračunajmo Poissonov oklepaj ločeno od celotnega izraza:

$$\begin{aligned} \{V(P, T), S\} &= -\frac{\partial V(P, T)}{\partial T} \underbrace{\frac{\partial S}{\partial S}}_1 + \underbrace{\frac{\partial V(P, T)}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T}}_0 - \underbrace{\frac{\partial V}{\partial V}}_1 \underbrace{\frac{\partial S}{\partial P}}_0 + \frac{\partial V(P, T)}{\partial P} \frac{\partial S}{\partial V} \\ &= -\frac{\partial V(P, T)}{\partial T} \end{aligned}$$

Povzemimo:

$$\left(\frac{dS}{dP}\right)_T = \underbrace{\frac{\partial S}{\partial P}}_0 - \frac{\partial V(P, T)}{\partial T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

kar je iskana relacija. Podobno lahko postopamo po poti do razlike specifičnih toplot. Vzemimo za Ψ entropijo kot funkcijo prostornine ter temperature i.e. $S = S(V, T)$ in poiščimo odvod $(\frac{\partial S}{\partial T})_P$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - \{S(T, P), S(V, T)\} \quad (16)$$

Hitro izračunajmo Poissonov oklepaj $\{S(T, P), S(V, T)\}$:

$$\begin{aligned} \{S(T, P), S(V, T)\} &= -\frac{\partial S(T, P)}{\partial T} \underbrace{\frac{\partial S(V, T)}{\partial S}}_0 + \underbrace{\frac{\partial S(T, P)}{\partial S}}_0 \frac{\partial S(V, T)}{\partial T} - \underbrace{\frac{\partial S(T, P)}{\partial V} \frac{\partial S(V, T)}{\partial P}}_0 + \frac{\partial S(T, P)}{\partial P} \frac{\partial S(V, T)}{\partial V} \\ \{S(T, P), S(V, T)\} &= \frac{\partial S(T, P)}{\partial P} \frac{\partial S(V, T)}{\partial V} \end{aligned}$$

Izračunano vstavimo v (16) ter upoštevamo ustrezne Maxwellove relacije:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - \frac{\partial S(T,P)}{\partial P} \frac{\partial S(V,T)}{\partial V} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \frac{\partial V}{\partial T} \frac{\partial P}{\partial T}$$

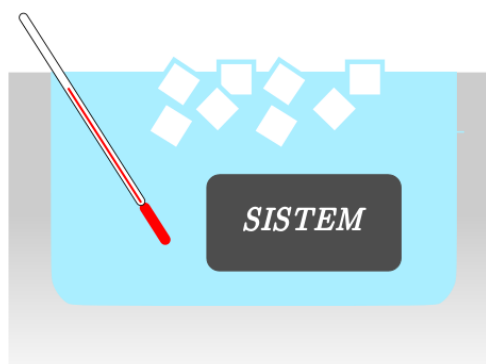
Pomemben način uporabe Poissonovih oklepajev je tudi pri preverbi ustreznosti enačb stanja z različnimi nabori opazljivk v vlogi funkcijskih parametrov. Denimo, da imamo dve funkciji stanja:

$$Y(P, V, T) = 0 \quad Z(S, T, P) = 0$$

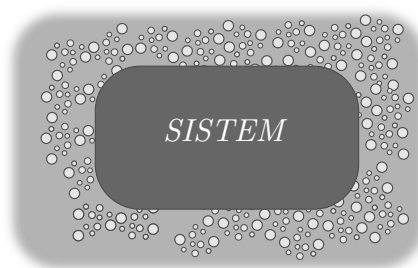
Velja, da mora biti Poissonov oklepaj $\{Y, Z\} \equiv 0$ na ploskvi, ki jo enačbi definirata.

5 Termodinamični nedoločljivostni principi

Že Bohr in Heisenberg sta si bila edina, da obstojijo tudi v termodinamiki t.i. prirejani pari fizikalnih opazljivk, med katerimi veljajo nedoločljivostne relacije. Kot primer lahko navedemo konjugiran par temperature ter energije: izberemo si lahko dva limitna primera, kot ju prikazuje slika 4. Denimo, da imamo opravka s sistemom, katerega temperatura je ostro določena; sistem je potopljen v kopel. Iz izkušenj vemo, da v tem primeru pride do energijskih fluktuacij, ki se večajo z naraščanjem kakovosti sklopitve med sistemom in kopeljo. Temu nasproten primer je stanje popolne izoliranosti sistema, kar ostro definira energijo sistema, onemogoči pa meritev temperature. Takoj je opazna podobnost med kvantnomehanskim parom $\{\mathbf{x}, \mathbf{p}\}$, katere kvalitativni popis k definciji Heisenbergove nedoločljivosti ravno tako temelji na podobnem miselnem poskusu. Formalistična kvantna mehanika nudi matematično neoporečno izpeljavo; temelj so komutatorski odnosi med operatorji. V termodinamiki relacij v istem smislu ni; nekomutirajočih spremenljivk ni, pa tudi sam pristop k termodinamičnim problemom je drugačen.



(a) Primer sistema v ledeni kopeli-temperatura je dobro definirana.



(b) Izoliran sistem-notranja energija se mu ne spreminja, ne vemo pa nič o njegovi temperaturi.

Slika 4: K limitnima primeroma

V nadaljevanju bomo poskušali izluščiti podobne relacije, kot veljajo v abstraktni kvantni fiziki. Področje nedoločljivostnih relacij je izredno živo in rezultati, ki jih bomo predstavili v nadaljevanju, so predmet živahnih akademskih diskusij in tako zanikajo dokončnost teorij termodinamike. Za okvirno obliko pričakovanih relacij pristopimo kar z dimenzijsko analizo ter ob Heisenbergovi neenakosti razmislimo o obliki. Vemo, da se produkt $k_B T$ dimenzijsko ujema z energijo.

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar/2 \Rightarrow \Delta U \Delta \left(\frac{1}{k_B T} \right) \geq 1 \Rightarrow \Delta U \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \geq k_B \quad (17)$$

Razmislimo, ali je relacija (17) smiselno zastavljena! Najpred diferencirajmo recipročno vrednost temperature ter jo pomnožimo z ustreznim diferencialom:

$$\Delta U \left| - \frac{1}{T^2} \right| \Delta T = \frac{\Delta U}{T^2} \Delta T \geq k_B \quad (18)$$

Opazimo, da produkt nedoločenosti kvadratično narašča s temperaturo. Enačbo kot ponavadi preizkusimo na sistemu iz železnega repertoarja termodinamike-idealnem plinu. Notranja energija idealnega plina je enostavno povezana s temperaturo: $U = mc_V T \rightarrow \Delta U = mc_V \Delta T$. Vstavimo relacijo v (18):

$$mc_V \Delta T \Delta T \geq k_B T^2 \Rightarrow \frac{\Delta T}{T} \approx \sqrt{\frac{k_B}{mc_V}}$$

Na tem mestu preverimo, ali gre relativna napaka proti nič z večanjem števila delcev. Vemo, da je $m \propto N$ od koder:

$$\frac{\Delta T}{T} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \Rightarrow \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta T}{T} = 0$$

Relacija zadosti pričakovanim zahtevam, t.j. da ima sistem v termodinamični limiti lahko dobro določeno temperaturo. Relacijo (17) smo uganili in posledično je vsako zanašanje nanjo neosnovano. Sledimo poti [7] Rosenfelda⁵ ter se ob tem poučimo o problematiki nedoločljivostnih termodinamičnih relacij.

5.1 Rosenfeldov pristop skozi teorijo fluktuacij

Rosenfeld je izpeljal relacijo, ki je po obliki enaka diferencirani obliki izraza (17), t.j. $\Delta U \Delta T = k_B T_0^2$ koder s Δ označimo standardni odklon (RMS fluktuacija) količine. Rosenfeldove zahtevane lastnosti definicij fizikalnih količin so bile izredno podobne določenim aksiomom Kopenhagenske kvantne mehanike. Zahteva, da so fizikalne količine definirane s pomočjo t.i. operativnih definicij, i.e. določenost količine in njen pomen je omejen z našimi eksperimentalnimi zmožnostmi. Na tem mestu se seznanimo z eno izmed izpeljav, da se seznanimo s pojmovno razliko med nedoločenostimi.

Sledimo učbeniku Landau-Lifshitzza [8]. Izvedimo hitro izpeljavo *Gaussove porazdelitve*, ki nam bo služila kot osnova. Iz osnov statistične termodinamike sledi, da je verjetnostna gostota termodinamične spremenljivke x povezana z entropijo na naslednji način:

$$w(x) = \text{konst.} \times e^{S(x)} \Rightarrow P[x, x + dx] = \text{konst.} \times e^{S(x)} dx \quad (19)$$

Brez izgube splošnosti lahko trdimo, da je srednja vrednost količine x enaka $\bar{x} = 0$. V ravnovesju ima entropija maksimalno vrednost, od koder sledita dve posledici:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_0 = 0 \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right|_0 < 0 \implies S \approx S(0) - \frac{1}{2} \beta x^2; \quad \beta > 0$$

Kar hitro poda verjetnostno porazdelitev:

$$w(x) = A e^{-\frac{1}{2} \beta x^2}; \quad A = \frac{1}{\int e^{-\frac{1}{2} \beta x^2}}$$

Z elementarno integracijo se dokopljemo do naslednjih posledic:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\beta} \quad (20a)$$

$$w(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle}} e^{-\frac{x^2}{2 \langle x^2 \rangle}} \quad (20b)$$

$$\phi(x) \implies [(d\phi(x)/dx)^2]_{x=0} \langle x^2 \rangle \quad (20c)$$

Počasi se nam že kaže samonikla pot do izračuna fluktuacij osnovnih količin. Razmišljajmo dalje na naslednji način. Više smo uporabili dejstvo, da je $w \propto e^{S_t}$, koder je S_t polna entropija sistema. Popolnoma z enako pravico smemo reči, da je $w \propto e^{\Delta S_t}$, koder smo z ΔS_t označili spremembo entropije. Velja, da lahko izrazimo ΔS_t kot količnik med negativno predznačenim najmanjšim možnim delom potrebnim za spremembo (označimo ga z R_{min}) ter srednjo temperaturo sistema (matematičen dokaz je moč prebrati v [8]). Delo R_{min} lahko izrazimo iz energijskega zakona:

$$R_{min} = \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V \implies w \propto \exp \left[-\frac{\Delta E - T_0 \Delta S + P_0}{T} \right]$$

⁵Leon Rosenfeld (1904-1974)

Za majhne količinska nihanja razvijemo eksponent v vrsto:

$$\Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \approx \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} (\Delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} (\Delta V)^2 \right]$$

Brez hujših težav opazimo, da lahko razviti izraz prepišemo v obliko:

$$\frac{1}{2} \left\{ \Delta S \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V + \Delta V \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \right\} = \frac{1}{2} \left[\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V \right]$$

Fluktuacijsko gostoto verjetnosti lahko torej prepišemo v naslednjo obliko:

$$w \propto \exp \left\{ \frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2T} \right\}$$

Denimo, da imamo opravka s temperaturo in prostornino kot neodvisnima spremenljivkama. Razvijmo fluktuacij obeh preostalih količin in v samem računu upoštevajmo Maxwellove relacije ter definicijo toplotne kapacitete!

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V = \frac{C_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T \quad (21a)$$

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V \quad (21b)$$

Sedaj že smemo zapisati fluktuacijsko gostoto verjetnosti:

$$w \propto \exp \left[- \frac{C_V}{2T^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right] \quad (22)$$

Verjetnostna porazdelitev razpade na dva stohastično neodvisna dela; fluktuaciji temperature in prostornine sta neodvisni: $\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0$. Iz enačbe (20a) takoj sledita dve zanimivi posledici:

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = T^2 / C_V \quad \langle (\Delta V)^2 \rangle = -T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (23)$$

Velja opomba, da je dosedanja izpeljava temeljila na drugačni temperaturni skali; dobljene izraze moramo obogatiti s k_B po smislu. Ob izpeljavi smo uporabili prostornino ter temperaturo kot neodvisni termodinamični spremenljivki; če isto ponovimo s parom entropije S in tlaka P se skoraj hipoma dokopljemo do naslednje relacije:

$$w \propto \exp \left\{ \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S (\Delta P)^2 - \frac{1}{C_P} (\Delta S)^2 \right\}$$

Sklicujoč se na (20a) hitro sledi:

$$\langle (\Delta S)^2 \rangle = C_P \quad \langle (\Delta P)^2 \rangle = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \quad (24)$$

Iz enačb (23) in (24) izluščimo zanimivo posledico; RMS odstopanja aditivnih količin (prostornina, entropija, ...) so sorazmerne z \sqrt{V} . Direktna posledica je dejstvo, da relativna napaka pada z recipročno vrednostjo korena razsežnosti sistema. Njim prirejene spremenljivke (temperatura, tlak, ...) pa že v osnovi fluktuirajo sorazmerno z $1/\sqrt{V}$, kar relativno napako manjša sorazmerno z $V^{-2/3}$. Bodi kakorkoli; posvetimo se sedaj energiji. Z malce algebraične telovadbe pridelamo naslednji izraz, ki poda spremembo energije:

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \Delta T = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] \Delta V + C_V \Delta T$$

Če izraz kvadriramo in izpovprečimo (seveda upoštevamo stohastično neodvisnost $\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0$) ter ob tem upoštevamo primerno temperaturno skalo (kar na primernih mestih doda k_B), izračunamo:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = - \left(T_0 \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P_0 \right)^2 k_B T_0 \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + C_V k_B T_0^2 \quad (25)$$

Rosenfeld je na zanimiv način skrčil splošno enačbo (25); predpostavil je, da je tlačni odvod prostornine ničeln; prostornina sistema naj bi bila stalna.

$$(25) \Rightarrow \langle (\Delta E)^2 \rangle = C_V k_B T_0^2 \Rightarrow \Delta E = \sqrt{C_V k_B T_0}$$

Z ničelnim indeksom podpisane količine označujejo ravnovesne količine.

$$\Delta T = \sqrt{\frac{k_B}{C_V}} T_0 \implies \Delta T \Delta E = \sqrt{\frac{k_B}{C_V}} T_0 \sqrt{C_V k_B T_0} = k_B T_0^2$$

Rosenfeld je trdil, da predstavlja dobljen izraz temeljno relacijo nedoločenosti termodinamičnih količin-bila naj bi termodinamična ustreznica Heisenbergovega principa. Fundamentalnosti kvantnomehanske ustreznice relacija ne premore. Rosenfeldova predpostavka je značilna zgolj za omejeno mnogo termodinamskih problemov. Dovolj pa je, če pokažemo da je izraz (26) vedno negativen, saj od tod sledi nedoločljivostna neenakost i.e. $\Delta E \Delta T \geq k_B T_0^2$

$$\xi = \left(T_0 \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P_0 \right)^2 k_B T_0 \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (26)$$

Vemo, da sta temperatura in tlak nenegativna: $T_0 \geq 0$ oziroma $P_0 \geq 0$. Oglejmo si še vrednost v enačbi nastopajočega parcialnega odvoda. Odvod $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ nastopa v izrazu za izotermno stisljivost kot: $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$. Stisljivost je izhajajoč iz definicije vedno pozitivna; tozadevno je navedeni odvod negativen. Preostali del enačbe je bodisi pozitiven vsled prej navedenih očitnih razlogov, bodisi kvadriran. Relacija se torej zapiše kot:

$$\Delta E \Delta T = |\varepsilon| + k_B T_0^2 \geq k_B T_0^2 \quad (27)$$

V primeri s Heisenbergovo relacijo je zanimivo, da je spodnja meja "termodinamične" nedoločenosti odvisna od stanja sistema, kar za kvantnomehansko ustreznico ne velja; meja je fundamentalna in neodvisna od sistema. Če sistem dovolj ohladimo, sta obe količini natančno določeni. Možnost doseganja absolutne ničle v končno mnogo korakih ovrže Nernstov zakon, opomba pa je še vedno na mestu.

Zgled je pokazal, kakšen je splošen pristop k iskanju nedoločljivostnih relacij; opremo se na naravno dano statistično informacijo o sistemu. Podobnih relacij je še mnogo-v branje priporočam ustrezen razdelek v [8]. Aktivne raziskave tega področja termodinamike se v popolnosti oprejo na teorijo informacij in v želji po neoporečnosti izpeljav zabredejo v za razumevanje težavne matematične prijeme. Bralcu, ki ga tematika zanima, priporočam branje preglednih člankov [9] in [10].

6 Zaključek

Na tem mestu povzemimo smisel besedila. Pokazali smo, da obe fizikalni veji slonita na istem topološkem ozadju, kar nam da pravico do uvedbe Maxwellovih relacij; te v sebi zaobjamejo tudi Hamiltonove gibalne enačbe. Isto matematično ozadje nam omogoči, da uvedemo Poissonovo algebro tudi v termodinamiko. Tekom pogavja o nedoločljivostnih relacijah se termodinamična pot razklopi od kvantnomehanske. Bodi kakorkoli; krajši razmislek in poznavanje kvantnomehanske izpeljave nedoločljivostnih relacij predstavi te kot direktno posledico komutacijskih relacij med posameznimi količinami-te pa so kvantna posplošitev tokoličinskih Poissonovih oklepajev! Mar smemo zvedavo pričakovati prihod kvantne ustreznice termodinamike? Osnovni oklepaji termodinamike namigujejo (14), da je temu tako! Z enačbo:

$$\{q_i, p_j\} = -\delta_{ij} \implies [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$$

$$\{T, S\} = \{V, P\} = -1 \implies ???$$

Na tem mestu bi se tudi ustavili; nadaljnja matematična združitev mehanike in termodinamike naj ostane tema prihodnjih seminarjev. Upam pa, da je bralca besedilo vzpodbudilo k nadaljnjemu razmisleku o analogiji med obema fizikalnima področjema.

7 Dodatek

A Konjugirane koordinate, tautološka 1-forma in simplektična posplošitev

Sledeče poglavje je namenjeno bolj formalistično usmerjenim bralcem in za splošno razumevanje ni potrebno. V njem se površno dotaknemo topološkega matematičnega ozadja obeh teorij in ju združimo v smislu simplektične geometrije.

Imejmo gladko funkcijo f na n -dimenzionalnem območju Q , ki slika $f : Q \rightarrow \mathbb{R}$. Koordinatam q^i prirejene konjugirane spremenljivke p_i skupaj s koordinatami q^i napenjajo vektorski snop T^*Q . 1-formo df si lahko predstavljamo kot odsek prostora T^*Q , ki ga osnuje enačba $p_i = \frac{\partial f}{\partial q^i}$, ki poveže skupaj dve predstavi konjugiranih spremenljivk: lahko si jih predstavljamo kot parcialne odvode funkcije, katere ekstrem iščemo, smemo pa v njih videti koordinate prostora T^*Q . V višje zapisanem izrazu diferenciala funkcije f lahko vidimo tudi t.i. topološko karto, ki slika $df : Q \rightarrow T^*Q$, ki izvednoti vsak $q \in Q$ v njemu prirejen par $q \rightarrow (q, p)$, koder p sledi višje navedeni enačbi. V df lahko vidimo obrnljivo preslikavo, ki nam katerokoli 1-formo na T^*Q preslika v 1-formo na Q . Zanimivo je, da obstoji taka 1-forma α , ki se ob obratu karte df izdvoji v 1-formo df in to neodvisno od izbire gladke funkcije f . To 1-formo imenujemo tautološka 1-forma na T^*Q in zavzame naslednjo obliko $\alpha = p_i dq^i$. Povedano je pomembno ob študiju razlike vrednosti funkcije f med dvema različnima točkama. Ob študiju problemov te vrste imamo tri možnosti. Lahko bodisi preprosto izračunamo f v vsaki izmed točk ter vrednosti odštejemo, lahko zintegriramo df med skrajnima točkama, bodisi ob pomoči karte $df : Q \rightarrow T^*Q$ preslikamo pot med točkama, ki nas zanimata, in integriramo α po dobljeni poti v T^*Q . Tautološka 1-forma α torej zajema vse informacije o spremembi funkcije f , ki je v fiziki naprimer Hamiltonova glavna funkcija, notranja energija, entropija, ...! Prej smo pokazali, da iz komutacije drugih mešanih parcialnih odvodov sledijo zanimive lastnosti. Z enačbo:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial q^i \partial q^j} = \frac{\partial^2 f}{\partial q^j \partial q^i}$$

Prej smo tudi pokazali, da je komutacija drugih odvodov lahko prikazana tudi enostavneje kot $d^2 f = 0$, kar smo dokazali ob pomoči identitete:

$$d^2 f = d\left(\frac{\partial f}{\partial q^i} dq^i\right) = \frac{\partial^2 f}{\partial q^j \partial q^i} dq^j \wedge dq^i$$

Her obratna preslikava komutira z operatorjem diferenciranja, od koder velja, da če obrnemo $d\alpha$ dobimo $d^2 f$, ki je vsled komutacij drugih mešanih odvodov enak 0. Omenjena lastnost v sebi združuje Maxwellove relacije ter posledično tudi Hamiltonove enačbe. Posledično je izredno pomembna 2-forma $\theta = d\alpha$ (v literaturi kot $\theta = -\omega$). To je izredno pomembna simplektična struktura, ki združi termodinamiko ter klasično mehaniko v smislu t.i. simplektične geometrije. Oglejmo si primera z obeh področij:

$$\alpha_{mech} = p_i dq^i - \mathcal{H} dt \Rightarrow \omega_{mech} = dq^i \wedge dp_i - dt \wedge d\mathcal{H} \quad \alpha_{ter} = TdS - PdV \Rightarrow \omega_{ter} = dS \wedge dT - dV \wedge dP$$

2-forma θ v sebi zajema komutacijske lastnosti mešanih odvodov. Pri tem se bomo tudi dokončno ustavili, saj je nadaljno dokazovanje zamotano in se kaj hitro lahko izgubimo v topoloških pasteh.

Literatura

- [1] Herbert Goldstein; *Classical mechanics*, Addison-Wesley publishing company Inc., London 1959
- [2] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Mechanics*, Pergamon Press, London 1976
- [3] Bronštejn, Šemendjajev, Musiol, Mühlig; *Matematični priročnik*, TZS, Ljubljana 2009
- [4] Richard Dawkins; *Razpletanje mavrice*, Modrijan, Ljubljana 2009
- [5] I. Kušcer, A. Kodre; *Matematika v fiziki in tehniki*, DMFA založništvo, Ljubljana 2009
- [6] Ivan Vidav, *Višja matematika I*. DMFA-založništvo, Ljubljana 2008.
- [7] L. Rosenfeld, *Ergodic Theories*, P. Caldirola, ed. (Academic Press, New York, 1961)
- [8] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical physics*, Pergamon Press, London 1959
- [9] G. Will, Z. Wlodarczyk, *Generalized thermodynamic uncertainty relations*; Physica A390:3566-3572, 2011
- [10] J. Uffink, J. van Lith, *Thermodynamic uncertainty relations*, Foundations of Physics, Vol. 29, No. 5, 1999