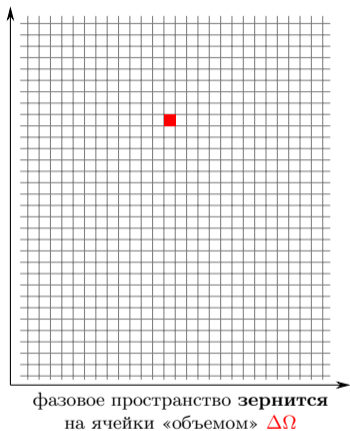


Лекция 11
Второе начало термодинамики

Зернение фазового пространства



- Предположим, мы зафиксировали начальное состояние системы X_0 с абсолютной точностью. Тогда PDF равна

$$w(X) = \delta(X - X_0)$$

Не пытайтесь энтропию такого состояния

- Введем зернение фазового пространства: некую точность, с которой мы фиксируем состояние X . Тогда максимально локализованное состояние задается δ -подобной PDF:

$$w(X) = \begin{cases} 1/\Delta\Omega, & X \text{ «в ячейке»} \\ 0, & X \text{ «вне ячейки»} \end{cases}$$

- Его энтропия, минимальная из допустимых, равна

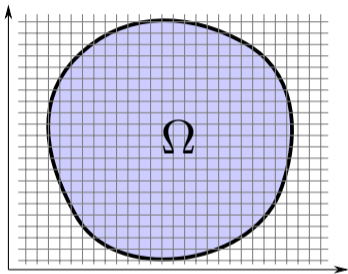
$$S_{\min} = -k \int_{\Delta\Omega} \frac{dX}{\Delta\Omega} \ln \frac{1}{\Delta\Omega} = k \ln \Delta\Omega$$

- Сдвинем начало отсчета энтропии, чтобы $S_{\min} \rightarrow 0$:

$$S = -k \int_{\infty} w_X \ln w_X dX - S_{\min} = -k \int_{\infty} w_X \ln(w_X \Delta\Omega) dX \equiv -k \langle \ln(w\Delta\Omega) \rangle$$

Неопределенность Гейзенберга

Нельзя абсолютно точно одновременно зафиксировать значения всех канонических переменных X



- Квантовая неопределенность Гейзенберга диктует минимальное зернение для системы точечных частиц: $\Delta\Omega = h^{3N}$, где $h = 6.6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка.
- В квантовой физике частицы неразличимы, их перестановка не добавляет беспорядка. В итоге, число различных микросостояний в области Ω может быть оценено, как

$$W_{\Omega} = \frac{1}{N!} \int_{\Omega} \frac{dX}{h^{3N}}$$

- Скорректируем определения энтропии в соответствии с этими замечаниями:

$$S = k \ln W_{\Omega}$$

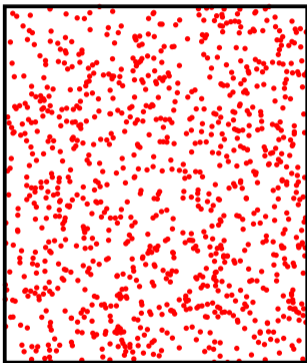
→
квазиклассическое
приближение

$$S = -k \int w_X \ln (w_X h^{3N} N!) dX = -k \langle \ln (w h^{3N} N!) \rangle$$

множитель $N!$ позволяет корректно
вычислять зависимость энтропии от числа частиц

Энтропия идеального газа

$$S = \left\langle -k \ln (wh^{3N} N!) \right\rangle$$



- Просто газ в сосуде объемом V , без потенциальной энергии:

$$w(X) = \frac{1}{Z} \prod_{i=1}^N \exp\left(-\frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2mkT}\right) \Rightarrow \ln w = -\ln Z - \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2mkT}$$

- Средний логарифм w вычисляется элементарно:

$$\langle -k \ln w \rangle = k(\ln Z + 1.5N)$$

- Грубо оценим $N! \sim (N/e)^N$. Тогда поправка к S равна

$$-k \left\langle \ln (h^{3N} N!) \right\rangle \approx -kN(\ln N + 3 \ln h - 1)$$

- Нормировочный к-т $Z = V^N \times$ нормировочный к-т «гауссов»:

$$Z = V^N (2\pi mkT)^{3N/2}$$

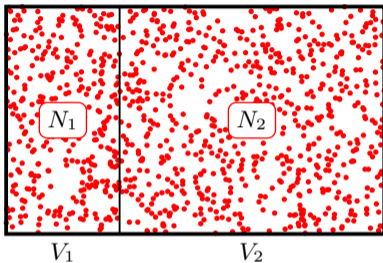
- Соберем все вместе:

$$S = kN \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln V - \ln N \right) + Ns_0$$

Мы получили знакомую формулу для энтропии, но с дополнительным учетом зависимости от N

«Объяснение» парадокса Гиббса

$$S = kN (1.5 \ln T + \ln V - \ln N) + Ns_0$$



Теплоизолированный сосуд разделен на две части. В каждой части находится **один и тот же газ**, причем концентрации $N_1/V_1 = N_2/V_2 \equiv n$. Перегородку убирают. Изменится ли энтропия?

1) объем каждой порции возрастет, а значит

$$\Delta S_1 = kN_1 \ln \left(1 + \frac{V_2}{V_1} \right) \text{ и } \Delta S_2 = kN_2 \ln \left(1 + \frac{V_1}{V_2} \right)$$

но, как мы знаем, это неправильно

2) Вычислим энтропии каждой порции **ДО**, а затем всей системы **ПОСЛЕ**

$$S_1 = kN_1 (1.5 \ln T - \ln n) + N_1 s_0$$

$$S_2 = kN_2 (1.5 \ln T - \ln n) + N_2 s_0$$

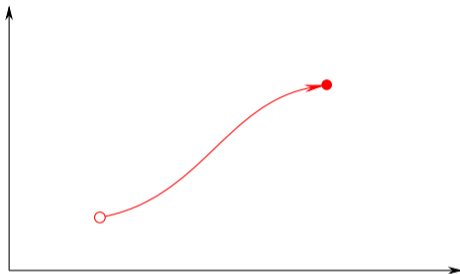
$$S_{1+2} = k(N_1 + N_2) (1.5 \ln T - \ln n) + (N_1 + N_2)s_0 = S_1 + S_2$$

ура, мы построили энтропию со свойством аддитивности

но настоящие проблемы начинаются с определением «различимости» газов

Энтропия Гиббса и уравнение Лиувилля

пусть начальное состояние системы известно абсолютно точно



развитие системы абсолютно предсказуемо:

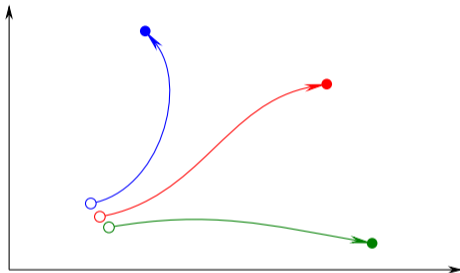
$$w(X, t = 0) = \delta(X - X_0) \quad \Rightarrow \quad w(X, t) = \delta(X - X_s(t))$$

где $X_s(t)$ — решение ур-й Гамильтона с нач. усл. $X_s(0) = X_0$

этот факт более чем очевиден,
но и уравнение Лиувилля $dw/dt = 0$ даёт тот же результат

Энтропия Гиббса и уравнение Лиувилля

пусть начальное состояние системы равновероятно выбирается из набора W абсолютно точно известных состояний



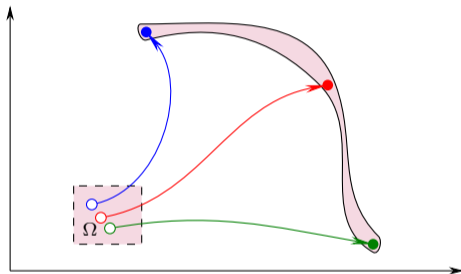
начальная неопределенность сохраняется:

каждый «вариант» развивается абсолютно предсказуемо,
в любой момент времени система равновероятно
находится в W различных состояниях

энтропия $S = k \ln W$ не увеличивается со временем

Энтропия Гиббса и уравнение Лиувилля

пусть начальное состояние системы равновероятно распределено в области Ω



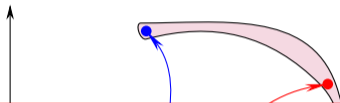
занятый фазовый объем сохраняется:

$$\text{начальная } w(X, t = 0) = \begin{cases} 1/\text{Vol}[\Omega], & X \in \Omega \\ 0, & X \notin \Omega \end{cases}$$

эти значения сохраняются вдоль траекторий в фазовом пространстве, область Ω деформируется, но не растет! $S = k \ln \text{Vol}[\Omega] = \text{const}$

Энтропия Гиббса и уравнение Лиувилля

пусть начальное состояние системы равновероятно распределено в области Ω



**микрoканоническое распределение
тоже не сможет установиться**

если система равновероятно занимала
только *часть* состояний с энергией E_0 ,
она не сможет занять *все* такие состояния

$$\text{начальная } w(X, t = 0) = \begin{cases} 1/\text{Vol}[\Omega], & X \in \Omega \\ 0, & X \notin \Omega \end{cases}$$

эти значения сохраняются вдоль траекторий в фазовом пространстве,
область Ω деформируется, но не растет! $S = k \ln \text{Vol}[\Omega] = \text{const}$

Энтропия Гиббса и уравнение Лиувилля

а возрастает ли энтропия вообще?

- Энтропия Гиббса $S = -k \langle \ln w \rangle = -k \int \underbrace{(w \ln w)}_{\equiv f(w)} dX$, просто вычислим dS/dt :

$$\frac{dS}{dt} = -k \frac{d}{dt} \int f(w) dX = -k \int \frac{df}{dw} \left(\frac{\partial w}{\partial t} \right)_X dX, \quad \begin{array}{l} \text{здесь не надо дифференцировать по } X(t) \\ \text{только по явному } t! \end{array}$$

- Из уравнения Лиувилля $\frac{dw}{dt} = 0$ получаем $\left(\frac{\partial w}{\partial t} \right)_X = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial w}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_i} - \frac{\partial w}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \right)$

$$\frac{df}{dw} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial w}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_i} - \frac{\partial w}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \right) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_i} - \frac{\partial f}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \right)$$

- Рассмотрим, например, $\int \frac{\partial f}{\partial p_{1x}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{1x}} dX = \int d\{X \setminus p_{1x}, q_{1x}\} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f}{\partial p_{1x}} dp_{1x}}_{=0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{1x}} dq_{1x} = 0$

похоже, что нет!

«Недостижимый» максимум

ЗАДАЧА: найти $w(X)$, удовлетворяющую условию нормировки $\langle 1 \rangle = 1$,
при известных значениях средней внутренней энергии $\langle \mathcal{H} \rangle = U$
и м.б. других флуктуирующих внутренних параметров $\langle \tilde{\Lambda}_n \rangle = \Lambda_n$,
максимизирующую энтропию Гиббса $S = -k \langle \ln w \rangle$

Метод Лагранжа с множителями $k\alpha$, $-k\beta_0$, $-k\beta_n$:

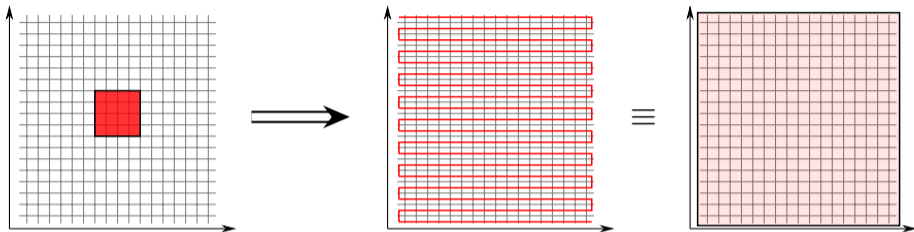
$$\mathcal{F} = -k \int w \ln w dX - k\alpha \left(\int w dX - 1 \right) - k\beta_0 \left(\int w \mathcal{H} dX - U \right) - k \sum_n \beta_n \left(\int w \tilde{\Lambda}_n dX - \Lambda_n \right)$$

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta w} = -k(1 + \ln w) - k\alpha - k\beta_0 \mathcal{H}(X) - k \sum_n \beta_n \tilde{\Lambda}_n(X) = 0$$

$$\ln w(X) = -(1 + \alpha) - \beta_0 \mathcal{H}(X) - \sum_n \beta_n \tilde{\Lambda}_n(X) \Rightarrow w(X) \sim \exp \left(-\beta_0 \mathcal{H}(X) - \sum_n \beta_n \tilde{\Lambda}_n(X) \right)$$

канонические распределения Гиббса максимизируют энтропию
но как же они достигаются?

Истинные и сглаженные распределения



начальное распределение
(локализованное)

истинное
конечное распределение
(«размотанное»)

сглаженное
конечное распределение
(«размазанное»)

- фазовый объем не растёт, но «разматывается» на все фазовое пространство
- с учетом сглаживания, все похоже на «расплывание» начального распределения
- $w_{\text{ист}}(X) \neq w_{\text{сглаж}}(X)$, но все средние значения, посчитанные по этим распределениям, с высокой точностью совпадут
- $w_{\text{сглаж}}(X)$ будет совпадать со стационарным решением уравнения Лиувилля. Распределение Гиббса, в этом смысле, установится, а энтропия — увеличится!