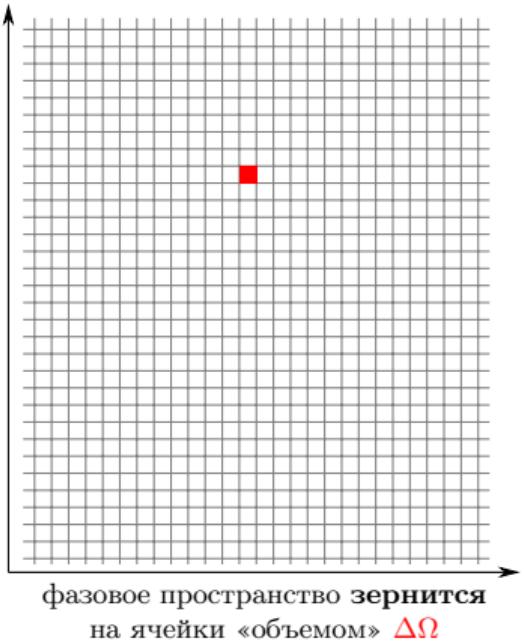


# Лекция 13

## 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  $\delta$ -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

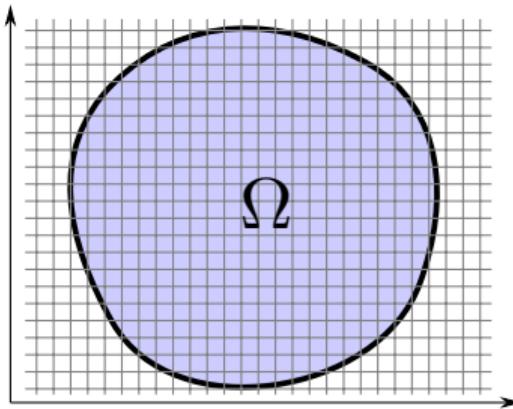
$$S_{\min} = -k \int_{\Delta\Omega} \frac{dX}{\Delta\Omega} \ln \frac{1}{\Delta\Omega} = k \ln \Delta\Omega$$

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

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

# Неопределенность Гейзенberга

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  $\Omega$  может быть оценено, как

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

- Скорректируем определения энтропии в соответствии с этими замечаниями:

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

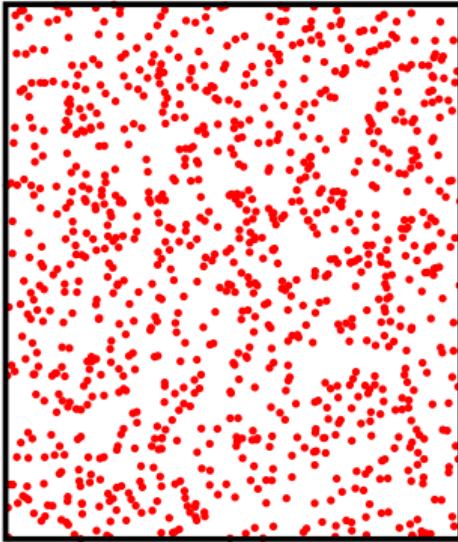
квазиклассическое  
приближение

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

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

# Энтропия идеального газа

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



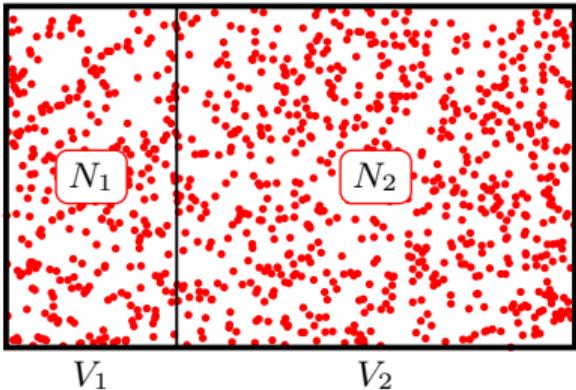
- Просто газ в сосуде объемом  $V$ , без потенциальной энергии:  
$$w(X) = \frac{1}{Z} \prod_{i=1}^N \exp \left( -\frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2mkT} \right) \Rightarrow \ln w = -\ln Z - \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2mkT}$$
- Средний логарифм  $w$  вычисляется элементарно:  
$$\langle -k \ln w \rangle = k(\ln Z + 1.5N)$$
- Нормировочный к-т  $Z = V^N \times$  нормировочный к-т «гауссов»:  
$$Z = V^N (2\pi mkT)^{3N/2}$$
- Соберем все вместе:

$$S = kN \left( \frac{3}{2} \ln T + \ln V - \ln N \right) + N \textcolor{blue}{s_0}$$

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**

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

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

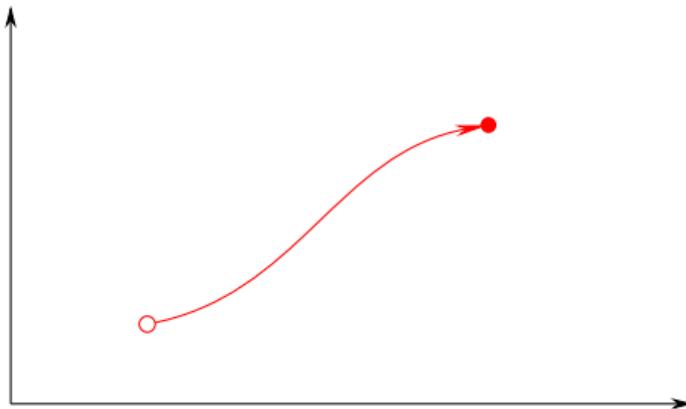
$$S_{1+2} = k(N_1 + N_2) (1.5 \ln T - \ln n) + (N_1 + N_2)s_0 = S_1 + S_2$$

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:

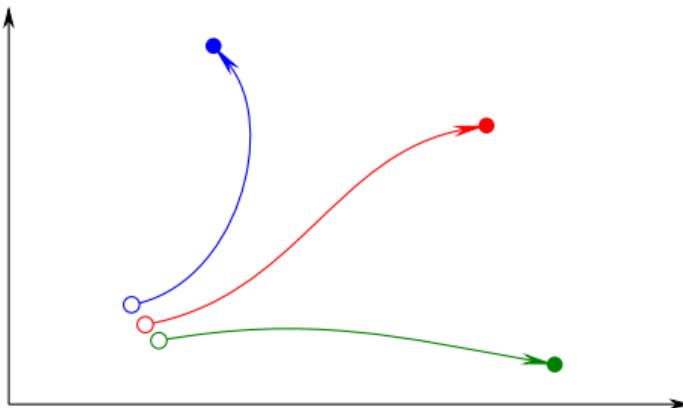
$$w(X, t = 0) = \delta(X - X_0) \Rightarrow w(X, t) = \delta(X - X_s(t))$$

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



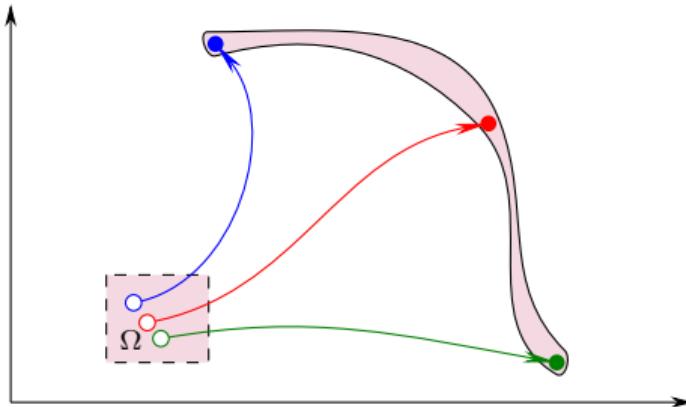
**начальная неопределенность сохраняется:**

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  $\Omega$



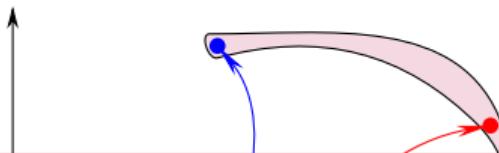
**занятый фазовый объем сохраняется:**

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

эти значения сохраняются вдоль траекторий в фазовом пространстве,  
область  $\Omega$  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  $\Omega$



микроканоническое 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  $\Omega$  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  $dS/dt$ :

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

- 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 флюктуирующих внутренних параметров  $\langle \tilde{\Lambda}_n \rangle = \Lambda_n$ ,  
максимизирующую энтропию Гиббса  $S = -k \langle \ln w \rangle$

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

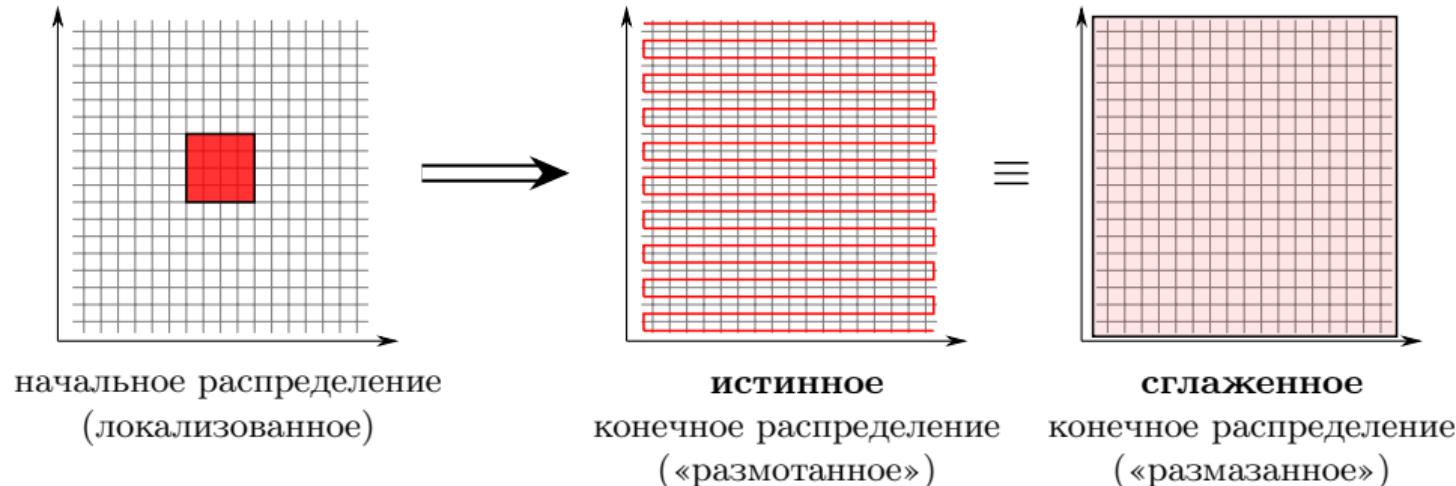
$$\mathcal{F} = -k \int w \ln w dX - k\alpha \left( \int w dX - 1 \right) - k\beta_0 \left( \int w \mathcal{H} dX - U \right) - k \sum_n \beta_n \left( \int w \tilde{\Lambda}_n dX - \Lambda_n \right)$$

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

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

канонические распределения Гиббса максимизируют энтропию  
**но как же они достигаются?**

# Истинные и сглаженные распределения



- 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!