

Σημειώσεις πάνω στη θεμελίωση της θερμοδυναμικής και της στατιστικής μηχανικής

Χ. Αναστόπουλος

Για το μεταπτυχιακό μάθημα Στατιστικής Φυσικής

Τμήμα φυσικής Πανεπιστήμιο Πατρών

14 Μαΐου 2009

Περιεχόμενα

1. Ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος
 - (α') Το πρόβλημα του ορισμού της εντροπίας
 - (β') Ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος κατά τον Καραθεοδωρή
 - (γ') Ιδιότητες των μη αντιστρεπτών μεταβολών και εντροπία
 - (δ') Η εντροπία στη Θερμοδυναμική καταστάσεων εκτός ισορροπίας
2. Στατιστική μηχανική κατά Gibbs.
 - (α') Η θεώρηση του Gibbs
 - (β') Παρατηρήσεις
 - (γ') Ο ορισμός της κατάστασης ισορροπίας
 - (δ') Καταστάσεις εκτός ισορροπίας
3. Η θεώρηση του Boltzmann
 - (α') Μακροκαταστάσεις και εντροπία
 - (β') Η εξίσωση Boltzmann και το θεώρημα H
 - (γ') Κριτική στη θεώρηση του Boltzmann
4. Εικόνες από τη σύγχρονη στατιστική μηχανική εκτός ισορροπίας
 - (α') Το μοντέλο του Kac

- (β') Η εξίσωση master
- (γ') Ανοικτά συστήματα
- (δ') Η ηχώ των σπιν

5. Βιβλιογραφία

6. Παράρτημα: Περίληψη της κλασικής θερμοδυναμικής καταστάσεων εκτός ισορροπίας

- (α') Υδροδυναμική περιγραφή
- (β') Εντροπία και αρχή της τοπικής ισορροπίας
- (γ') Η υπόθεση γραμμικής απόκρισης

1 Ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος

1.1 Το πρόβλημα του ορισμού της εντροπίας

Η έννοια της εντροπίας εισήχθη από τον Clausius, ο οποίος παρατήρησε ότι για ιδανικό αέριο η ποσότητα $\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i}$ σε έναν κύκλο μεταβολών πάντα είναι μεγαλύτερη ή ίση του μηδενός. Αυτόν τον ώθησε να ορίσει την εντροπία ως μία καταστατική συνάρτηση S , η οποία σε ημι-στατικές μεταβολές¹ ικανοποιεί τη σχέση $dQ = TdS$. Με την εισαγωγή αυτού του μεγέθους ο Clausius έδωσε μία πολύ πιο κομψή έκφραση στο δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο.

Η αρχική έκφραση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου από τον Kelvin ήταν η εξής:

Σε μία θερμική μηχανή δεν μπορεί κανείς να μετατρέψει όλη την προσφερόμενη θερμότητα σε χρήσιμο έργο.

Αυτός ο ορισμός φαίνεται να αναφέρεται σε μία αρκετά περιορισμένη κατηγορία φυσικών συστημάτων. Αντίθετα, η διατύπωση του Clausius

Σε οποιαδήποτε διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε ένα κλειστό σύστημα η εντροπία στην τελική κατάσταση ισορροπίας είναι είτε μεγαλύτερη είτε ίση με την εντροπία της αρχικής κατάστασης ισορροπίας.

φαίνεται να έχει μεγαλύτερη καθολικότητα εφαρμογών, καθότι μπορεί να εφαρμοστεί για οποιοδήποτε φυσικό σύστημα αρκεί να ορίζεται σε αυτό η έννοια της εντροπίας.

¹Ορίζουμε σαν ημιστατική μεταβολή, μία μεταβολή που γίνεται πολύ αργά έτσι ώστε σε κάθε ενδιάμεσο βήμα το σύστημα να βρίσκεται πάντα σε κατάσταση ισορροπίας

Σε αυτό το σημείο όμως κάνει την εμφάνισή του ένα σημαντικό πρόβλημα. Ο Clausius όρισε την εντροπία του αρχικά για ιδανικά αέρια και μόνο. Πώς μπορεί να κάνει κανείς το νοητικό άλμα και να πει ότι η φυσική ποσότητα 'εντροπία' μπορεί να οριστεί για κάθε θερμοδυναμικό σύστημα σε ισορροπία; Και τι μας εγγυάται ότι οι ορισμοί της εντροπίας για διαφορετικά συστήματα (π.χ. για ένα αέριο και για ένα μαγνητικό στερεό) είναι συμβατοί μεταξύ τους, έτσι ώστε όταν αυτά έρθουν σε αλληλεπίδραση, η εντροπία να αυξάνει; Επίσης, τι μας εγγυάται ότι ο ορισμός της εντροπίας ισχύει για βίαιες μεταβολές (όπου η αρχική και η τελική κατάσταση είναι καταστάσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας, αλλά οι ενδιάμεσες όχι), για τις οποίες δεν ισχύει η σχέση $dQ = TdS$; Δεν είναι υπερβολικό να θεωρήσει κανείς ότι ένας νόμος που ισχύει για μια εξιδανικευμένη περίπτωση φυσικών συστημάτων, μπορεί να γενικευτεί έτσι ώστε να ισχύει για οποιοδήποτε σύστημα εμπίπτει στα πλαίσια της θερμοδυναμικής καταστάσεων ισορροπίας;

Τα παραπάνω ερωτήματα τέθηκαν ήδη το 19ο αιώνα. Ο 2ος θερμοδυναμικός νόμος έδινε από την πρώτη στιγμή της διατύπωσής του την αίσθηση ενός νόμου μεγάλης καθολικότητας, για πολλούς ίσως και το σημαντικότερο νόμο της φύσης. Κύριο πρόβλημα ήταν η ερμηνεία της εντροπίας και το πώς (και αν) ορίζεται σε γενικά φυσικά συστήματα. Ήταν απαραίτητη μια πιο λεπτομερής μελέτη των θεμελίων της θερμοδυναμικής και η ανάπτυξή της με ένα λογικά συνεπή τρόπο. Οι σημαντικότερες συνεισφορές σ' αυτήν την κατεύθυνση έγιναν από τον Planck και τον Καραθεοδωρή, οι οποίοι ανέπτυξαν δύο ξεχωριστές θεωρήσεις για τη θεμελίωση της θερμοδυναμικής. Εδώ θα περιγράψουμε συνοπτικά την (πιο αφηρημένη μαθηματικά) θεώρηση που ανέπτυξε ο Καραθεοδωρής.

1.2 Ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος κατά τον Καραθεοδωρή

Ο Καραθεοδωρής προσέφερε μία γενική γεωμετρική διατύπωση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου, η οποία ισχύει για οποιοδήποτε θερμοδυναμικό σύστημα. Ως συνέπεια αυτής της διατύπωσης μπορεί κανείς να αποδείξει ότι η εντροπία ορίζεται σε οποιοδήποτε θερμοδυναμικό σύστημα, ως μία συνάρτηση που αυξάνει αυστηρά σε οποιοδήποτε επιτρεπόμενες μεταβάσεις από μία κατάσταση ισορροπίας σε μια άλλη.

Έστω ένα θερμοδυναμικό σύστημα που χαρακτηρίζεται από τις ανεξάρτητες ποσότητες $X_i = (X_1, X_2, \dots, X_n)$, οι τιμές των οποίων προσδιορίζουν τη θερμοδυναμική του κατάσταση. Στο εξής, θα αναφερόμαστε σε διαφορετικές καταστάσεις ενός συστήματος είτε ως X_i , είτε συνοπτικά ως X .

Βασική ποσότητα της θερμοδυναμικής περιγραφής είναι η εσωτερική ενέργεια U ενός συστήματος, η οποία είναι μία καταστατική συνάρτηση, δηλαδή η τιμή της εξαρτάται από τις ποσότητες X_i που ορίζουν την κατάσταση και μόνο. Η εσωτερική ενέργεια μπορεί να γραφεί λοιπόν σα μία συνάρτηση $U(X)$. Αυτό σημαίνει ότι αν το θερμοδυναμικό σύστημα υποστεί μία μεταβολή $X \rightarrow X'$, τότε η μεταβολή της

εσωτερικής ενέργειας είναι $\delta U = U(X') - U(X)$.

Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής, για μία μεταβολή σε ένα θερμοδυναμικό σύστημα ισχύει η σχέση $\delta U = \delta Q + \delta W$, όπου δQ η θερμότητα που εισέρχεται στο σύστημα και δW το έργο που ασκείται σ' αυτό. Σε αντίθεση με τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας δU ούτε η θερμότητα δQ ούτε το έργο δW προέρχονται από καταστατικές συναρτήσεις. Δηλαδή, δεν υπάρχει συνάρτηση $Q(X)$, έτσι ώστε $\delta Q = Q(X') - Q(X)$.

Για στοιχειώδεις μεταβολές $X_i \rightarrow X_i + dX_i$, θα έχουμε και στοιχειώδεις μεταβολές dQ και dW , οι οποίες, δεν αποτελούν ακριβή διαφορικά, αφού δεν υπάρχουν οι αντίστοιχες καταστατικές συναρτήσεις.²

Από τα μαθηματικά γνωρίζουμε ότι ένα μη-ακριβές διαφορικό dQ γράφεται συχνά ως γινόμενο $F dG$, όπου dG ακριβές διαφορικό (δηλαδή είναι διαφορικό μίας συνάρτησης $G(X)$) και $F(X)$ βαθμωτή συνάρτηση που αποκαλείται ολοκληρωτικός παράγοντας της dQ . Στα πλαίσια της θερμοδυναμικής θέλουμε να ταυτίσουμε το G με την εντροπία S και το F με τη θερμοκρασία T , έτσι ώστε να ισχύει $dQ = TdS$. Τίθεται το ερώτημα, πότε μπορεί κανείς να βρει κανείς ολοκληρωτικό παράγοντα για το dQ . Ένα γενικό θεώρημα της διανυσματικής ανάλυσης μας εξασφαλίζει ότι στην ειδική περίπτωση που ο χώρος των παραμέτρων είναι δισδιάστατος, υπάρχει πάντα ολοκληρωτικός παράγοντας. Ωστόσο για χώρους παραμέτρων μεγαλύτερης διάστασης αυτό δεν ισχύει απαραίτητα. Ο Καραθεοδωρής ουσιαστικά έδειξε ότι ολοκληρωτικός παράγοντας ορίζεται όταν το σύστημα ικανοποιεί το δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής.

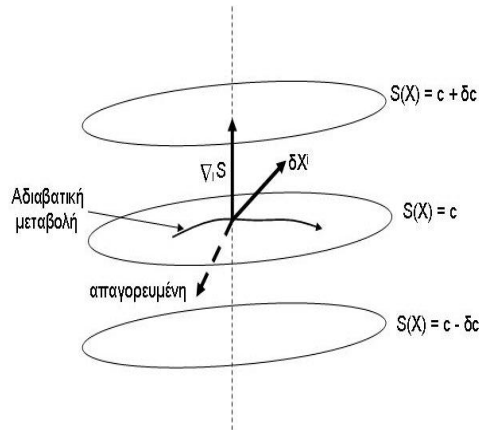
Έστω ότι μπορούμε όντως να γράψουμε $dQ = TdS$. Θεωρούμε μία μικρή ημιστατική μεταβολή $X_i \rightarrow X_i + \delta X_i$. Για αυτή τη μεταβολή ισχύει $\delta Q = T \nabla_i S \delta X^i$. Αν η μεταβολή είναι αδιαβατική θα ισχύει $\nabla_i S \delta X^i = 0$. Καθώς το ∇S είναι κάθετο στις ισηντροπικές επιφάνειες $S = \text{σταθερό}$, το διάνυσμα $\delta \mathbf{X}$ θα είναι εφαπτόμενο πάνω στις ισηντροπικές επιφάνειες, οπότε το σύστημα αναγκαστικά θα παραμένει πάνω στην ίδια ισηντροπική επιφάνεια με αυτή που ξεκίνησε. Υπάρχει λοιπόν περιορισμός όσον αφορά τις μεταβολές που μπορούν να συμβούν στο σύστημα.

Ας υποθέσουμε τώρα ότι η μεταβολή μας είναι μεν αδιαβατική, αλλά όχι ημιστατική. Δε θα ισχύει πλέον η σχέση $dQ = TdS$. Θα υπάρχει εν γένει μεταβολή εντροπίας και το διάνυσμα δX^i θα έχει και μία μη-μηδενική συνιστώσα παράλληλη με το $\nabla_i S$. Ας υποθέσουμε ότι ισχύει ο νόμος του Clausius και η μεταβολή της εντροπίας ικανοποιεί $\delta S > 0$. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει περιορισμός στη διεύθυνση του διανύσματος δX^i : η προβολή του στην κατεύθυνση που ορίζεται από το κάθετο διάνυσμα ∇S δεν μπορεί να δείχνει προς ισηντροπικές επιφάνειες μικρότερης εντροπίας ακόμα κι αν αυτές βρίσκονται πολύ κοντά στο αρχικό σημείο.

Καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι υπάρχουν σημεία του χώρου των καταστάσεων τα οποία δεν είναι προσβάσιμα από ένα σημείο X ακόμα κι αν βρίσκονται εξαιρετικά

²Στα μαθηματικά, ποσότητες όπως η dQ και dW καλούνται διαφορικές μορφές.

κοντά του.



Σχήμα 1: Επιτρεπτές και απαγορευμένες μεταβάσεις από τις ισοεντροπικές επιφάνειες.

Ο Καραθεοδωρής πήρε την παραπάνω ιδιότητα ως θεμελιακή για την περιγραφή του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου. Απόδειξε μάλιστα το εξής: το dQ επιδέχεται ολοκληρωτικό παράγοντα (άρα ορίζεται η εντροπία ως καταστατική συνάρτηση) μόνο αν στη γειτονιά κάθε σημείου του χώρου των καταστάσεων υπάρχουν σημεία που είναι απρόσιτα μέσω αδιαβατικών μεταβολών. (Η απόδειξη δεν είναι πολύπλοκη και ο ενδιαφερόμενος μπορεί να ανατρέξει στη σχετική βιβλιογραφία). Αυτό το θεώρημα τον οδήγησε σε μία διατύπωση του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής, μεγάλης μαθηματικής απλότητας και καθολικότητας χωρίς να χρειάζεται να ορίσει την έννοια της εντροπίας εκ των προτέρων.

Δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος κατά Καραθεοδωρή: Στη γειτονιά κάθε θερμοδυναμικής κατάστασης υπάρχουν καταστάσεις στις οποίες το σύστημα δεν μπορεί να βρεθεί μέσω μίας αδιαβατικής μεταβολής.

Στη συνέχεια θα περιγράψουμε πώς αυτή η διατύπωση του νόμου της θερμοδυναμικής, οδηγεί στον ορισμό της θερμοδυναμικής εντροπίας με μοναδικό και συμβατό τρόπο για όλα τα θερμοδυναμικά συστήματα.

1.3 Ιδιότητες των μη-αντιστρεπτών μεταβολών και εντροπία

1.3.1 Αδιαβατικές μεταβολές

Πριν προχωρήσουμε θα εξηγήσουμε τι εννοούμε ως αδιαβατικές μεταβολές. Υπάρχει μία σύγχυση στη βιβλιογραφία: η λέξη 'αδιαβατικός' χρησιμοποιείται με διαφορετικές σημασίες. Εδώ θα τη χρησιμοποιήσουμε με την ιστορικά πρωταρχική της σημασία.

Μία μεταβολή σε ένα θερμοδυναμικό σύστημα καλείται αδιαβατική αν κατά τη διάρκεια της, το σύστημα δεν ανταλλάσσει θερμότητα με το περιβάλλον του. Δηλαδή οι αδιαβατικές διαδικασίες αναφέρονται σε *θερμικά απομονωμένα συστήματα*. Αδιαβατικές διαδικασίες είναι:

- εκτονώσεις και συμπίεσεις ενός αερίου που βρίσκεται σε θερμικά μονωμένο δοχείο,
- η τριβή στερεού ή η ανάδευση ρευστού,
- φυσικές διαδικασίες που γίνονται όταν φέρνουμε σε επαφή ουσίες σε ένα θερμικά μονωμένο δοχείο, π.χ. διάχυση, χημικές ή και πυρηνικές αντιδράσεις,
- η θέρμανση ενός θερμικά μονωμένου σώματος μέσω ηλεκτρικού ρεύματος.

Τονίζουμε ότι μία αδιαβατική διαδικασία δεν είναι κατ' ανάγκη ημι-στατική: ακόμα και η έκρηξη μίας βόμβας σε ένα θερμικά μονωμένο δοχείο είναι, βάσει του ορισμού που χρησιμοποιούμε, μία αδιαβατική διαδικασία. Η θερμοδυναμική καταστάσεων ισορροπίας αναφέρεται σε μεταβάσεις από μία κατάσταση ισορροπίας σε μία άλλη, χωρίς να μας ενδιαφέρει αν τα ενδιάμεσα στάδια αντιστοιχούν σε κατάσταση ισορροπίας.

1.3.2 Ο θεμελιώδης θερμοδυναμικός χώρος

Ένα θερμοδυναμικό σύστημα χαρακτηρίζεται από κάποιες βασικές φυσικές ποσότητες, που αναφέρονται τόσο στην εσωτερική του δομή (π.χ. εσωτερική ενέργεια), όσο και στους εξωτερικούς περιορισμούς του (ο όγκος του δοχείου που περιέχει το αέριο, ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο κλπ). Οι ποσότητες αυτές είναι εν γένει εξαρτημένες μεταξύ τους, οπότε μπορεί κανείς να ορίσει διαφορετικούς θερμοδυναμικούς χώρους ανάλογα με ποιες θα θεωρήσει ως ανεξάρτητες. Η θερμοδυναμική περιγραφή υποθέτει την ύπαρξη καταστάσεων ισορροπίας, δηλαδή καταστάσεων κατά τις οποίες ένα σύστημα χαρακτηρίζεται από τιμές των βασικών του παραμέτρων, οι οποίες δε μεταβάλλονται στο χρόνο. Κάθε διαφορετική τιμή των ανεξαρτήτων θερμοδυναμικών μεταβλητών προσδιορίζει μία ξεχωριστή κατάσταση ισορροπίας.

Ορίζουμε ως *θεμελιώδη θερμοδυναμικό χώρο* Γ για ένα σύστημα, το χώρο θερμοδυναμικό χώρο που ορίζεται από τις τιμές *εκτατικών ποσοτήτων*. Θα συμβολίζουμε τα σημεία αυτού του χωρου με γράμματα X, Y, Z, \dots . Για παράδειγμα,

- Η κατάσταση ενός αερίου ή υγρού (που αποτελείται από ένα είδος μορίων) προσδιορίζεται πλήρως από τη μάζα του m , την εσωτερική του ενέργεια U και τον όγκο V που καταλαμβάνει, οπότε $X = (m, U, V)$.³

³Μπορούμε να περιγράψουμε ένα αέριο παίρνοντας ως ανεξάρτητες μεταβλητές τον όγκο V και τη θερμοκρασία T , αλλά αυτός ο χώρος δεν είναι ο θεμελιώδης, γιατί η θερμοκρασία δεν είναι εκτατική ποσότητα.

- Αν έχουμε ένα αέριο από n διαφορετικές ουσίες, οι οποίες πιθανόν αντιδρούν χημικά μεταξύ τους, πρέπει να προσδιορίσουμε την ποσότητα της μάζας m_i που αντιστοιχεί σε κάθε ουσία i , οπότε $X = (m_1, m_2, \dots, m_n, U, V)$.
- Ένα μαγνητικό στερεό προσδιορίζεται από τη μάζα του m , την εσωτερική του ενέργεια U , τον όγκο του V και τη μαγνητισή του \mathbf{M} , οπότε $X = (m, U, V, \mathbf{M})$.

Ο λόγος που επιλέγουμε ως θεμελιώδη την περιγραφή βάσει των εκτατικών ποσοτήτων, είναι γιατί έτσι μπορεί να διατυπωθεί άμεσα μία βασική υπόθεση της θερμοδυναμικής καταστάσεων ισορροπίας, που καλείται *αρχή της εκτατικότητας*.

Η αρχή της εκτατικότητας αναφέρεται στο εξής. Έστω ότι έχουμε δύο εντελώς πανομοιότυπα συστήματα, π.χ. δύο αέρια μαζας m , όγκου V και εσωτερικής ενέργειας U , τότε αν τα ενώσουμε θα πάρουμε ένα αέριο μάζας $2m$, όγκου $2V$ και εσωτερικής ενέργειας $2U$. Με άλλα λόγια αν πολλαπλασιάσουμε την ποσότητα ύλης ενός θερμοδυναμικού συστήματος κατά λ τότε θα πολλαπλασιαστούν με τον ίδιο όρο όλες οι εκτατικές ποσότητες⁴. Η αρχή της εκτατικότητας μας επιτρέπει θεωρήσουμε ότι ο βαθμωτός πολλαπλασιασμός στο χώρο Γ : $X = (m, U, V) \rightarrow \lambda X := (\lambda m, \lambda U, \lambda V)$, όπου λ θετικός αριθμός έχει άμεση φυσική ερμηνεία.

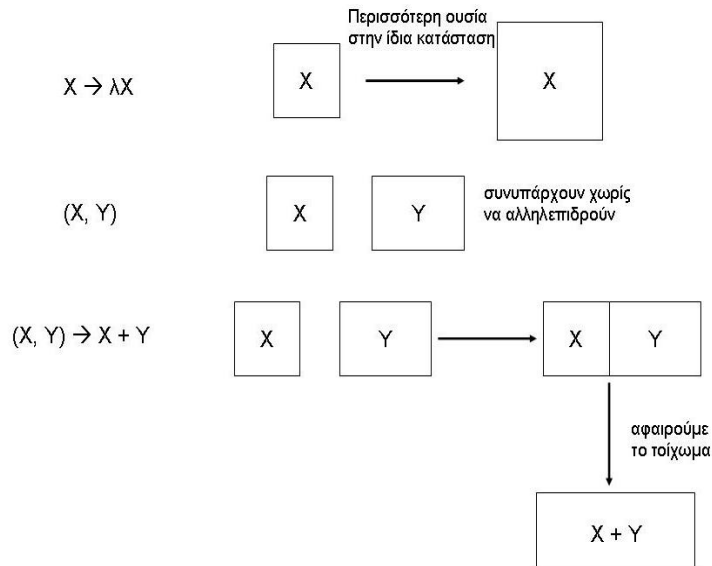
Η πρόσθεση διανυσμάτων έχει επίσης φυσικό νόημα. Έστω ότι σε ένα δοχείο υπάρχει μία αέρια ουσία σε κατάσταση $X = (m, U, V)$ και σ' ένα άλλο δοχείο η ίδια ουσία σε κατάσταση $X' = (m', U', V')$. Αν φέρουμε τα δοχεία σε επαφή και αφαιρέσουμε τα μεταξύ τους τοιχώματα, χωρίς να δράσουμε με οποιονδήποτε άλλο τρόπο στα δύο συστήματα, τότε η αρχές διατήρησης ενέργειας και μάζας, μας λένε ότι το αέριο θα βρεθεί σε κατάσταση $(m + m', U + U', V + V') = X + X'$.⁵

Μία άλλη μαθηματική πράξη που έχει φυσικό νόημα στα πλαίσια της περιγραφής μας είναι η δημιουργία Καρτεσιανών γινομένων: αν X, Y είναι καταστάσεις δύο διαφορετικών συστημάτων, τότε το ζεύγος (X, Y) περιγράφει το ολικό σύστημα των X και Y θεωρούμενο ως ένα.⁶

⁴Η συνθήκη της εκτατικότητας προσδιορίζει τα όρια της θερμοδυναμικής καταστάσεων ισορροπίας. Δεν μπορούμε να κάνουμε θερμοδυναμική μελέτη σε ένα άτομο: αν φέρουμε δύο άτομα ίδια κατάσταση σε επαφή η ολική τους ενέργεια δε διπλασιάζεται, γιατί υπάρχει και η ενέργεια αλληλεπίδρασής τους. Μόνο σε πολύ μεγάλο αριθμό ατόμων μπορεί να ικανοποιηθεί η αρχή της εκτατικότητας. Για τον ίδιο λόγο η θερμοδυναμική καταστάσεων ισορροπίας δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε συστήματα εξαιρετικά μεγάλης μάζας, όπου οι βαρυτικές αλληλεπιδράσεις δεν είναι αμελητέες (π.χ. αστέρες). Αν διπλασιάσουμε τη μάζα ενός συστήματος, δε διπλασιάζεται η εσωτερική ενέργεια, δεδομένου ότι η εσωτερική ενέργεια λόγω βαρυτικής αλληλεπίδρασης είναι ανάλογη του τετραγώνου της μάζας.

⁵Προσοχή, τα διανύσματα X, Y, \dots δεν ορίζονται ορίζονται για όλες τις τιμές των συνετεταγμένων τους. Για παράδειγμα, δεν υπάρχουν στο θεμελιώδη θερμοδυναμικό χώρο καταστάσεις με αρνητική μάζα ή όγκο. Αυτό σημαίνει ότι ορίζεται μόνο πρόσθεση διανυσμάτων και όχι αφαίρεση. Στα μαθηματικά αυτού του είδους οι χώροι λέγονται *κυρτοί χώροι*.

⁶Αν έχουμε το θερμοδυναμικό σύστημα $X =$ 'ένα φλυτζάνι καφές' και το θερμοδυναμικό σύστημα $Y =$ 'ένα ποτήρι νερό', το (X, Y) είναι το θερμοδυναμικό σύστημα 'ένα φλυτζάνι καφές και ένα ποτήρι νερό'.



Σχήμα 2: Σχηματική περιγραφή των μαθηματικών πράξεων στο θεμελιώδη θερμοδυναμικό χώρο.

1.3.3 Επιτρεπόμενες μεταβάσεις και εντροπία

Ο δεύτερος νόμος κατά Καραθεοδωρή μας πληροφορεί ότι δεν είναι επιτρεπτές όλες οι δυνατές αδιαβατικές μεταβάσεις μεταξύ θερμοδυναμικών καταστάσεων. Θα γράφουμε $X \rightarrow Y$ αν είναι εφικτή η αδιαβατική μετάβαση από το X στο Y . Θα υπάρχουν προφανώς κατάστάσεις για τις οποίες ισχύει τόσο $X \rightarrow Y$ όσο και $Y \rightarrow X$ (αντιστρέψιμες μεταβολές). Σε αυτήν την περίπτωση θα γράφουμε $X \sim Y$.

Υπάρχουν κάποιες φυσικά προφανείς προϋποθέσεις που πρέπει να ικανοποιούνται για να έχει φυσική σημασία η σχέση $X \rightarrow Y$ και κατά συνέπεια ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος. Είναι οι ακόλουθες

- **Μεταβατικότητα:** Αν $X \rightarrow Y$ και $Y \rightarrow Z$, τότε $X \rightarrow Z$.
- **Συμβατότητα:** Αν $X \rightarrow Y$ και $X' \rightarrow Y'$ τότε $(X, X') \rightarrow (Y, Y')$.
- **Εκτατικότητα:** Αν $X \rightarrow Y$ τότε $\lambda X \rightarrow \lambda Y$, για κάθε $\lambda > 0$.⁷
- **Διαχωρισμός:** Ισχύει πάντα ότι $X \sim (\frac{1}{2}X, \frac{1}{2}X)$. (Η διαδικασία επιμερισμού ενός θερμοδυναμικού συστήματος σε δύο συστήματα είναι πάντα επιτρεπόμενη και αντιστρέπτη).

⁷ Αυτή η ιδιότητα θα μπορούσε να ειπωθεί και αρχή του Lavoisier, καθώς ο Lavoisier είναι ο πρώτος που διατύπωσε τη βάση της στη σύγχρονη εποχή: αν $1g H_2$ και $8g O_2$ μας δίνουν $9g H_2O$, τότε $2g H_2$ και $16g O_2$ μας δίνουν $18g H_2O$.

- **Νόμος ακύρωσης:** Αν $(X, Z) \rightarrow (Y, Z)$ τότε $X \rightarrow Y$.

Οι παραπάνω προϋποθέσεις είναι φυσικά διαισθητικές από τη στιγμή που αποδέχεται κανείς τη διατύπωση του δεύτερου νόμου κατά Καραθεοδωρή. Δεν αναφέρονται σε μία συγκεκριμένη κατηγορία θερμοδυναμικών συστημάτων, αλλά σε οποιοδήποτε θερμοδυναμικό σύστημα ενδιαφέρεται κανείς να μελετήσει. Δεδομένης αυτής της απλότητας είναι ιδιαίτερα εντυπωσιακό, ότι οι παραπάνω ιδιότητες μας επιτρέπουν να προσδιορίζουμε σχεδόν μονοσήμαντα την ύπαρξη μίας συνάρτησης εντροπίας οριζόμενης με συμβατό τρόπο σε όλα τα θερμοδυναμικά συστήματα έτσι ώστε ο δεύτερος νόμος να διατυπώνεται ως αρχή αύξησης της εντροπίας.

Αυτό είναι συνέπεια του παρακάτω θεωρήματος.

Θεώρημα (Lieb και Yngasson): Έστω ότι σε μία οικογένεια από θερμοδυναμικά συστήματα υπάρχει η σχέση \rightarrow που προσδιορίζει τις αδιαβατικά επιτρεπόμενες μεταβάσεις. Αν ισχύουν οι ιδιότητες (1-5), τότε μπορεί κανείς να ορίσει μία συνάρτηση $S(X)$ (εντροπία) στο χώρο των καταστάσεων έτσι ώστε να ισχύουν τα ακόλουθα

- **2ος νόμος κατά Clausius:** Αν $X \rightarrow Y$ τότε $S(X) \leq S(Y)$.
- **Προσθετικότητα:** $S[(X, Y)] = S(X) + S(Y)$.
- **Εκτατικότητα:** $S(\lambda X) = \lambda S(X)$.

Επίσης, η $S(X)$ είναι η μοναδική συνάρτηση που ικανοποιεί τις παραπάνω ιδιότητες, εκτός από συναρτήσεις της μορφής $aS(X) + b$, $a, b > 0$.

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό του παραπάνω θεωρήματος είναι η γενικότητά του: δεδομένου ότι η εντροπία δεν ορίζεται μονοσήμαντα θα μπορούσε κανείς να φανταστεί ότι σε διαφορετικά συστήματα θα μπορεί να επιλέγει κανείς τις παραμέτρους a, b με διαφορετικό τρόπο, έτσι ώστε να μην υπάρχει συμβατότητα μεταξύ των αντίστοιχων εντροπιών. Το παραπάνω θεώρημα εγγυάται ότι είναι εφικτή η από κοινού ρύθμιση της κλίμακας της εντροπίας σε όλα τα συστήματα.

Η γνώση της συνάρτησης της εντροπίας μας επιτρέπει να εκφράσουμε τις υπόλοιπες (εντατικές ποσότητες) με τη χρήση μερικών παραγώγων. Για παράδειγμα, σε ένα αέριο, η απόλυτη θερμοκρασία T ορίζεται ως $T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V}$, η πίεση $P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}$ και το χημικό δυναμικό $\mu = T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$.

Το παραπάνω θεώρημα μας εξασφαλίζει ότι η εντροπία είναι μία καθολική συνάρτηση, δηλαδή μπορεί να οριστεί με αμοιβαία συμβατό τρόπο σε όλα τα θερμοδυναμικά συστήματα. Επίσης γνωρίζουμε ότι η εσωτερική ενέργεια αποτελεί κι αυτή μία καθολική συνάρτηση. Αυτό σημαίνει ότι και η θερμοκρασία T που ορίζεται ως $T = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)^{-1}$ είναι μία καθολική συνάρτηση, ότι μπορεί να οριστεί με συμβατό τρόπο σε όλα τα συστήματα. Αυτή η πρόταση είναι γνωστή ως *μηδενικός νόμος της θερμοδυναμικής*.

1.3.4 Κυρτότητα

Υπάρχουν περιορισμοί στη συναρτησιακή μορφή της εντροπίας: για να υπάρξει ευσταθής κατάσταση ισορροπίας, η εντροπία πρέπει να είναι *κοίλη* συνάρτηση. Αυτό αποτελεί μία επιπλέον απαίτηση, η οποία διατυπώνεται ως εξής

- **Υπόθεση κυρτότητας:** Αν X, Y καταστάσεις ισορροπίας του ίδιου φυσικού συστήματος τότε για κάθε $\lambda \in [0, 1]$ ισχύει ότι $(\lambda X, (1 - \lambda)Y) \rightarrow \lambda X + (1 - \lambda)Y$, όπου η πράξη $+$ είναι η σύννηθης πρόσθεση διανυσμάτων.

Από αυτήν την υπόθεση προκύπτει τετριμμένα ότι

$$\lambda S(X) + (1 - \lambda)S(Y) \leq S[\lambda X + (1 - \lambda)Y], \quad (1)$$

που σημαίνει ότι η εντροπία είναι *κοίλη συνάρτηση*.

Στην περίπτωση του αερίου που αναφέραμε ωρίτερα, η υπόθεση κυρτότητας είναι διαισθητικά προφανής, εφόσον έχουμε ήδη περιγράψει τη *μηχανική διαδικασία* που μας επιτρέπει να κατασκευάσουμε την κατάσταση $X + Y$ από τις X και Y . Παρόμοιες περιγραφές μπορούν να δοθούν και για άλλα θερμοδυναμικά συστήματα, ώστε να πείσουν ότι η ιδιότητα της κυρτότητας είναι φυσικά αναμενόμενη.

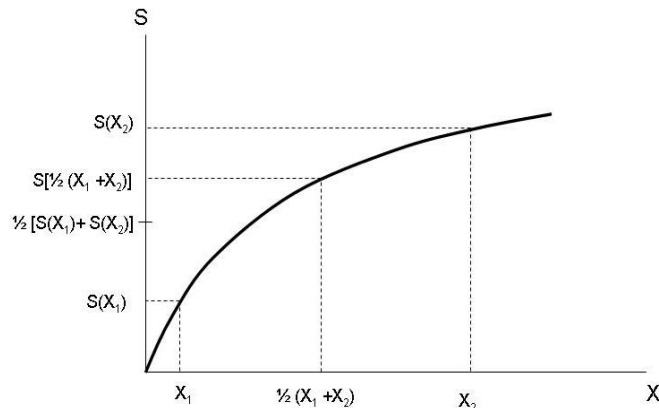
Γενικά, η υπόθεση κυρτότητας αντιστοιχεί σε φυσικούς περιορισμούς θερμοδυναμικών μεγεθών. Για παράδειγμα, σε ένα αέριο η ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο $C_V := \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V$ και η συμπιεστότητα σε σταθερή θερμοκρασία $\kappa_T := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{TV} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U^{-1}$ είναι ανάλογες των δευτέρων παραγώγων της εντροπίας. Η συνθήκη κυρτότητας εφαρμοσμένη σε διαφορίσιμες συναρτήσεις $S(X)$ συνεπάγεται ότι οι δεύτεροι παράγωγοι της εντροπίας δεν πρέπει να παίρνουν αρνητικές τιμές (άσκηση 1.2), οπότε παίρνουμε τις συνθήκες $C_V \geq 0$ και $\kappa_T \geq 0$, οι οποίες είναι φυσικά προφανείς: όταν δίνουμε ενέργεια σ' ένα αέριο η θερμοκρασία του δεν ελαττώνεται και όταν αυξάνουμε την πίεση ο όγκος μειώνεται.⁸

Η υπόθεση κυρτότητας είναι απαραίτητη για την πλήρη διατύπωση του 2ου νόμου κατά Καραθεοδωρή, ο οποίος δεν αναφέρεται μόνο στο ότι υπάρχουν αδιαβατικά απαγορευμένες μεταβάσεις (δηλ. μη-αντιστρεπτές διαδικασίες), αλλά ότι υπάρχουν αδιαβατικά απαγορευμένες μεταβάσεις στη γειτονιά *κάθε σημείου*. Από το 2ο νόμο κατά Καραθεοδωρή, προκύπτει σα συνέπεια η υπόθεση της κυρτότητας (Βλ. άσκηση 1.1).

1.3.5 Σύνοψη

Η διατύπωση του 2ου νόμου από τον Καραθεοδωρή διευκρινίζει τη βασική φυσική αρχή που διέπει τη θερμοδυναμική καταστάσεων ισορροπίας: η ύπαρξη μη-

⁸Ο λόγος που δίνεται η πιο γενική μορφή της εξίσωσης της κυρτότητας και όχι η διαφορική της μορφή, είναι γιατί η εντροπία μπορεί να μην είναι συνεχής συνάρτηση σε κάποια σημεία, όπως συμβαίνει στις μεταβάσεις φάσεις πρώτης τάξης.



Σχήμα 3: Γραφική απόδειξη ότι για μια κοίλη συνάρτηση, ισχύει πάντα $\frac{1}{2}[S(X_1)+S(X_2)] \leq S[\frac{1}{2}(X_1 + X_2)]$.

αντιστρέψιμων αδιαβατικών διαδικασιών (που ικανοποιούν μερικές φυσικά εύλογες ιδιότητες) μπορεί να εκφραστεί μαθηματικά μέσω του ορισμού μίας συνάρτησης που χαρακτηρίζει όλες τις δυνατές φυσικές καταστάσεις θερμοδυναμικών συστημάτων. Υπό αυτήν την έννοια, η ύπαρξη της εντροπίας είναι μία άμεση μαθηματική συνέπεια τριών βασικών εμπειρικών δεδομένων:

- Υπάρχουν καταστάσεις ισορροπίας που χαρακτηρίζονται από την αρχή της εκτατικότητας.
- Υπάρχουν μη-αντιστρεπτές μεταβολές σε θερμικά απομονωμένα συστήματα.
- Ο προσδιορισμός των μη-αντιστρεπτών μεταβολών είναι συνεπής με την αρχή της εκτατικότητας.

1.4 Η εντροπία στη Θερμοδυναμική καταστάσεων εκτός ισορροπίας

Ο δεύτερος νόμος της Θερμοδυναμικής αναφέρεται σε μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων ισορροπίας, ακόμα και αν στο ενδιαμέσο το σύστημα βρίσκεται εκτός ισορροπίας. Αυτός ο περιορισμός είναι αναγκαίος δεδομένου ότι τα εμπειρικά δεδομένα, στα οποία βασίζουμε, την ισχύ αυτού του νόμου αναφέρονται κυρίως σε μεταβάσεις του παραπάνω τύπου.

Είναι βέβαια λογικό να υποθέσει κανείς ότι ένας τόσο σημαντικός νόμος έχει μεγαλύτερη καθολικότητα και ότι θα μπορούσε να γενικευτεί ώστε να αναφέρεται όλες τις δυνατές μεταβάσεις που αφορούν θερμικά κλειστά συστήματα. Μπορεί να υποθέσει λοιπόν τη ακόλουθη γενίκευση

Γενικευμένος 2ος θερμοδυναμικός νόμος: Η στιγμιαία κατάσταση ενός θερμοδυναμικού συστήματος χαρακτηρίζεται από ένα φυσικό μέγεθος S (εντροπία), το οποίο μεταβάλλεται χρονικά κατά τέτοιο τρόπο ώστε σε θερμικά απομονωμένα συστήματα να ισχύει $\frac{dS}{dt} \geq 0$.

Η παραπάνω έκφραση του 2ου νόμου είναι απαραίτητη για την κατασκευή μίας θερμοδυναμικής περιγραφής των διαδικασιών εκτός ισορροπίας. Παρότι είναι ευρέως αποδεκτή και, σε πολλές περιπτώσεις, η εφαρμογή της επιτρέπει προβλέψεις που βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, η καθολικότητά της μπορεί να αμφισβητηθεί.⁹ Οι λόγοι είναι οι ακόλουθοι.

- Από τη διατύπωση του 2ου νόμου κατά Καραθεοδωρή, βλέπουμε ότι ο ορισμός της εντροπίας εξαρτάται άμεσα από την υπόθεση της εκτατικότητας. Ένα θερμοδυναμικό σύστημα εκτός ισορροπίας όμως δε χαρακτηρίζεται από ομοιογένεια (π.χ. στην κατανομή της μάζας του), οπότε η έννοια της εκτατικότητας δεν έχει νόημα στη γενική περίπτωση. Δεν είναι εκ των προτέρων προφανές ότι η εντροπία μπορεί να οριστεί για οποιαδήποτε κατάσταση ενός θερμοδυναμικού συστήματος, ιδιαίτερα όταν αυτό βρίσκεται τόσο μακριά από την ισορροπία ώστε να πρέπει να περιγραφεί με ποσότητες που δεν έχουν φυσικό ανάλογο στη θερμοδυναμική καταστάσεων ισορροπίας. Ένα πολύ σημαντικό παράδειγμα τέτοιων συστημάτων είναι οι ζωντανοί οργανισμοί.
- Αντίθετα από την εντροπία για καταστάσεις ισορροπίας, η οποία μπορεί να προσδιοριστεί από τη στατιστική μηχανική ως αντίστοιχη με την εντροπία Gibbs για τη μικροκανονική κατανομή (βλ. κεφάλαιο 2) ή από την έκφραση του Boltzmann αραιά αέρια (βλ. κεφάλαιο 3), δεν υπάρχει κάποιος εκπεφρασμένος και γενικός κανόνας για τον ορισμό της εντροπίας εκτός καταστάσεων ισορροπίας.
- Ακόμα κι αν μπορεί να υπάρξει ένας καθολικός ορισμός της εντροπίας, δεν είναι προφανές ότι σε διαδικασίες πολύ μακριά από την ισορροπία θα ισχύει $\frac{dS}{dt} \geq 0$ σε κάθε χρονική στιγμή. Η στιγμιαία τιμή της εντροπίας θα μπορούσε να ελαττώνεται για μικρά χρονικά διαστήματα. Θα δούμε στο κεφάλαιο 3, ότι η ερμηνεία της εντροπίας κατά Boltzmann οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η εντροπία όντως μπορεί να ελαττώνεται στο χρόνο και ότι η αύξησή της ισχύει πιθανοτικά (δηλαδή κατά μέσο όρο) και όχι απόλυτα.

⁹Σε παράρτημα στο τέλος αυτών των σημειώσεων περιέχεται μία σύνοψη μίας θερμοδυναμικής περιγραφής καταστάσεων εκτός ισορροπίας, η οποία βασίζεται στην υπόθεση της τοπικής ισορροπίας. Αυτή η θεωρία είναι εξαιρετικά επιτυχημένη, ιδιαίτερα για την περιγραφή φαινομένων μεταφοράς (διάχυση, διάδοση θερμότητας κ.ο.κ.), αλλά δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε συστήματα που βρίσκονται πολύ μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία.

1.5 Ασκήσεις

Άσκηση 1.1* Αποδείξτε αν υπάρχει έστω και μία μη-αναστρέψιμη αδιαβατική διαδικασία που ξεκινά από το σημείο X , τότε η υπόθεση κυρτότητας συνεπάγεται την αρχή του Καραθεοδωρή, δηλαδή στη γειτονιά του X υπάρχει τουλάχιστον ένα σημείο Z , για το οποίο δεν ισχύει ότι $X \sim Z$. Αυτό σημαίνει ότι ο 2ος νόμος του Καραθεοδωρή εμπεριέχει και την υπόθεση κυρτότητας. Ωστόσο η έννοια της εντροπίας μπορεί να οριστεί και απουσία αυτής της υπόθεσης.

Άσκηση 1.2 Δείξτε ότι η εξίσωση (1) συνεπάγεται το γνωστό ορισμό κοίλης συνάρτησης που διατυπώνεται με τη χρήση παραγώγων.

Άσκηση 1.3 Η εντροπία σε υγρά και αέρια είναι της μορφής $S = mf(U/m, V/m)$, για κάποια συνάρτηση f . Έστω ότι η συνάρτηση f είναι της μορφής $f(x, y) = x^a u(y)$. Ποιές τιμές του a είναι συμβατές με την υπόθεση κυρτότητας;

Άσκηση 1.4 Οι παρακάτω εκφράσεις για την εντροπία ενός αερίου είναι φυσικά αποδεκτές ή όχι και γιατί;

$$\begin{aligned} S(N, V, U) &= \alpha NU^{3/4}V^{3/4}, \\ S(N, V, U) &= \beta NU^{5/4}V^{-1/4}, \\ S(N, V, U) &= \gamma N \ln(1 + \epsilon U/V), \end{aligned}$$

όπου $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$ σταθερές.

Άσκηση 1.5 Η εντροπία ενός ιδανικού αερίου δίνεται από τη σχέση

$$S(N, U, V) = N \ln \left(c \frac{U^{3/2}V}{N^{5/2}} \right),$$

όπου η σταθερά $c = e^{5/2} \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right)^{3/2}$ και m η μάζα των μορίων του αερίου. Επιβεβαιώστε τις σχέσεις $U = \frac{3}{2}NT$ και $PV = NT$ για το ιδανικό αέριο και υπολογίστε το χημικό δυναμικό. Προσδιορίστε τις συνθήκες για τις οποίες η παραπάνω έκφραση για την εντροπία δεν είναι φυσικά αποδεκτή.

Άσκηση 1.6 Σε ένα αέριο φωτονίων, ο αριθμός N των φωτονίων δεν είναι σταθερός (ή εισροή θερμότητας αντιστοιχεί σε δημιουργία φωτονίων), οπότε η εντροπία εξαρτάται μόνο από την εσωτερική ενέργεια U και τον όγκο V , και δίνεται από τη σχέση

$$S(U, V) = \alpha U^{3/4}V^{1/4}, \quad (2)$$

όπου α σταθερά.

α) Αποδείξτε την καταστατική εξίσωση για το αέριο φωτονίων $P = \frac{1}{3} \frac{U}{V}$ και την

εξίσωση Stefan-Boltzmann $U = \sigma VT^4$, όπου σ η σταθερά Stefan-Boltzmann. Εκφράστε τη σταθερά α ως συνάρτηση του σ .

β) Βρείτε την εξίσωση που συνδέει την πίεση με τον όγκο για αδιαβατικές μεταβολές ενός αερίου φωτονίων.

γ) Υπολογίστε την ειδική θερμότητα C_V για σταθερό όγκο και την ειδική θερμότητα για σταθερή πίεση C_P για το αέριο φωτονίων. Θα δείτε ότι η δεύτερη δεν ορίζεται. Γιατί;

Άσκηση 1.7 Η Γη λαμβάνει από τον Ήλιο ενέργεια με ισχύ P υπό μορφή φωτονίων στο ορατό φάσμα, την οποία επανεκπέμπει στο διάστημα υπό μορφή φωτονίων στο υπέρυθρο. Θεωρώντας ότι εκπομπή φωτονίων τόσο από τον Ήλιο όσο και από τη Γη, αντιστοιχεί στο φάσμα μέλανος σώματος που αντιστοιχεί στις θερμοκρασίες του Ήλιου T_H και της Γης T_G , γράψτε την έκφραση για το ρυθμό μεταβολής της εντροπίας της Γης. Είναι θετικός ή αρνητικός;

Άσκηση 1.8 Θεωρήστε ένα αέριο που (όπως το αέριο φωτονίων) δε χαρακτηρίζεται από σταθερό συστατικών σωματιδίων, έτσι ώστε η εντροπία του να είναι συνάρτηση μόνο της εσωτερικής ενέργειας U και του όγκου V . Έστω ότι η καταστατική εξίσωση του αερίου είναι $P = w \frac{U}{V}$, όπου w σταθερά. Βρείτε την έκφραση της εντροπίας $S(U, V)$. Ποιες είναι οι επιτρεπτές τιμές του w ;¹⁰

Άσκηση 1.9 Σκεφτείτε την έννοια της πρόσθεσης καταστάσεων για διαφορετικά θερμοδυναμικά συστήματα (ένα αέριο μίγμα, ένα μαγνητικό στερεό κ.ο.κ.) και επιχειρηματολογήστε σε κάθε περίπτωση γιατί είναι αναμενόμενο να ισχύει η αρχή της κυρτότητας.

2 Στατιστική μηχανική κατά Gibbs

Στο προηγούμενο κεφάλαιο περιγράψαμε τις βασικές αρχές της θερμοδυναμικής καταστάσεων ισορροπίας και εξηγήσαμε τη σημασία του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου. Η θερμοδυναμική είναι μια φαινομενολογική θεωρία που περιγράφει μακροσκοπικά συστήματα. Από την πρώτη στιγμή της κατασκευής της, τέθηκε το ερώτημα του πώς εξηγείται η θερμοδυναμική από τη μικροσκοπική δομή της ύλης.

Ειδικότερα, τέθηκαν τα εξής ερωτήματα:

1. Πώς προκύπτουν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες μακροσκοπικών σωμάτων από τα χαρακτηριστικά των μικροσκοπικών τους συστατικών;

¹⁰Ειδικότερα, στα πλαίσια της κοσμολογίας έχει προταθεί η ύπαρξη ουσιών που χαρακτηρίζονται από $-1 < w < 0$ (σχοτεινή ενέργεια) και από $w < -1$ [το λεγόμενο 'φάντασμα' (phantom)]. Από θερμοδυναμική άποψη, πώς θα τις χαρακτηρίζατε;

2. Πώς ορίζεται η πρωταρχική έννοια της θερμοδυναμικής, αυτή της κατάστασης ισορροπίας, για την οποία ισχύει η αρχή της εκτατικότητας;
3. Πώς προκύπτει η έννοια της εντροπίας από τη μικροσκοπική δομή της ύλης; Είναι η εντροπία καθολική έννοια, που ορίζεται και για καταστάσεις εκτός ισορροπίας; Εν ναι, έχει ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος καθολική ισχύ;

Τα παραπάνω είναι τα ερωτήματα που πρέπει να αντιμετωπίσει κάθε απόπειρα εξήγησης της θερμοδυναμικής στη βάση των μικροσκοπικών ιδιοτήτων της ύλης.

2.1 Η θεώρηση του Gibbs

Η πιο επιτυχημένη μέθοδος για την αναγωγή της θερμοδυναμικής καταστάσεων ισορροπίας στις ιδιότητες των μικροσκοπικών συστατικών τους είναι αυτή που εισήγαγε ο Gibbs. Η μέθοδος του Gibbs αποτελεί τη βάση της σύγχρονης στατιστικής μηχανικής, καθώς προσφέρει μία διαδικασία υπολογισμού θερμοδυναμικών ποσοτήτων σε καταστάσεις ισορροπίας από τη γνώση των μικροσκοπικών συστατικών ενός συστήματος. Θα περιγράψουμε στη συνέχεια το βασικό σκεπτικό, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στις βασικές της υποθέσεις και στο ρόλο της εντροπίας.

1. Γενικά, δεν μπορούμε να αναπαράγουμε στο εργαστήριο την ακριβή κατάσταση ενός θερμοδυναμικού συστήματος σε όλα τα πειράματα. Γι' αυτό το λόγο είναι αναγκαίο (ή απλά χρήσιμο) να καταφύγουμε σε μια στατιστική περιγραφή. Θεωρούμε λοιπόν μία (ιδεατή) συλλογή συστημάτων, τα οποία όλα έχουν προετοιμαστεί με *μακροσκοπικά πανομοιότυπο τρόπο*, αλλά διαφέρουν ως προς τη μικροσκοπική τους κατάσταση. Αυτή η συλλογή αποτελεί ένα *στατιστικό σύνολο* που περιγράφεται από θεωρία πιθανοτήτων.
2. Όλα τα μακροσκοπικά συστήματα αποτελούνται από μικροσκοπικά σωματίδια. Στην κλασική μηχανική οι καταστάσεις ενός συστήματος σωματιδίων αντιστοιχούν σε σημεία του χώρου των φάσεων Γ . Ο χώρος των φάσεων ορίζεται από τους βαθμούς ελευθερίας θέσης και ορμής κάθε σωματιδίου. Για ένα σύστημα N σωματιδίων, απαιτούνται $3N$ συντεταγμένες θέσης και $3N$ συντεταγμένες ορμής, δηλαδή $\Gamma = R^{6N}$. Θα συμβολίζουμε τα σημεία του Γ με το γράμμα $\xi = (q_1, q_2, \dots, q_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N})$.
3. Καθώς μελετάμε στατιστικά σύνολα και όχι μεμονωμένα συστήματα, πρέπει να αναφερθούμε εκπεφρασμένα σε πιθανότητες. Εισάγουμε λοιπόν μία μία πυκνότητα πιθανότητας $\rho(\xi)$ στο χώρο των φάσεων Γ .
4. Σε ένα κλειστό σύστημα, η χρονική εξέλιξη δίνεται από τις εξισώσεις Χάμιλτον για κάποια Χαμιλτονιανή συνάρτηση $H(\xi)$ στο Γ . Οι εξισώσεις Χάμιλτον

επάγουν την εξίσωση Liouville για την εξέλιξη μίας πυκνότητας πιθανότητας ρ στο χώρο των φάσεων

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\} := \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \right). \quad (3)$$

Για να περιγράψει η πυκνότητα πιθανότητας ρ κατάσταση ισορροπίας πρέπει να είναι σταθερά στο χρόνο. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να μετατίθεται με τη Χαμιλτονιανή: $\{H, \rho\} = 0$. Σύμφωνα με ένα βασικό θεώρημα της κλασικής μηχανικής, η ζητούμενη πυκνότητα πιθανότητας ρ είναι μία συνάρτηση όλων των ολοκληρωμάτων κίνησης για το σύστημα.¹¹

5. Εν γένει ένα Χαμιλτόνιο σύστημα μπορεί να έχει πολλές σταθερές της κίνησης. Η βασική υπόθεση του Gibbs είναι ότι η πυκνότητα πιθανότητας ρ που αντιστοιχεί στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, εξαρτάται μόνο από τη Χαμιλτόνια H .
6. Η Χαμιλτόνια εξαρτάται από εξωτερικές μακροσκοπικές παραμέτρους που αντιστοιχούν σε μακροσκοπικούς δεσμούς του συστήματος, όπως για παράδειγμα ο όγκος V ενός δοχείου που περιέχει ένα αέριο, η τιμή του μαγνητικού πεδίου B μέσα στο οποίο βρίσκεται ένα μαγνητικό υλικό, ο αριθμός σωματιδίων που περιέχονται στο δοχείο κ.ο.κ. Αν συμβολίσουμε αυτές τις παραμέτρους ως r_i , θα γράφουμε τη Χαμιλτόνια ως συνάρτηση τόσο των σημείων ξ του Γ όσο και των εξωτερικών παραμέτρων: $H = H(\xi, r_i)$.
7. Θεωρούμε ότι όλα τα συστήματα του στατιστικού συνόλου προετοιμάζονται με τις ίδιες τιμές των παραμέτρων r_i . Όπως είπαμε, οι παράμετροι r_i είναι μακροσκοπικές και άρα ο πειραματικός μπορεί να τις καθορίσει με ακρίβεια, σε αντίθεση με τις ποσότητες ξ που αντιστοιχούν στους μικροσκοπικούς βαθμούς ελευθερίας των μορίων.

Καθώς η πυκνότητα πιθανότητας ρ στην ισορροπία, εξαρτάται μόνο από τη Χαμιλτόνια (δηλαδή την ολική ενέργεια), και η ενέργεια διατηρείται, μπορούμε να θεωρήσουμε ένα σύνολο του οποίου όλα τα μέλη χαρακτηρίζονται από (σχεδόν) την ίδια τιμή της ενέργειας \bar{E} .

Η πυκνότητα πιθανότητας $\rho(\xi)$ εξαρτάται από το ξ μόνο μέσω της Χαμιλτονίου, άρα θα είναι της μορφής $w[H(\xi)]$, όπου $w(E)$ προσδιορίζει την κατανομή της ενέργειας. Η πυκνότητα να έχει το σύστημα ενέργεια μεταξύ E και $E + dE$ είναι $w(E)g(E)dE$, όπου $g(E) = \int d\xi \delta(E - H(\xi))$ ο όγκος της επιφάνειας σταθερής ενέργειας $H(\xi) = E$ στο Γ , και δ είναι η συνάρτηση Dirac.

¹¹ Ένα ολοκλήρωμα κίνησης είναι μία συνάρτηση F στο Γ , η οποία μετατίθεται με τη Χαμιλτόνια: $\{F, H\} = 0$.

Ορίζουμε τη μικροκανονική κατανομή ορίζεται από την έκφραση

$$w(E) = \begin{cases} \bar{w}, & E \in [\bar{E} - \frac{1}{2}\delta E, \bar{E} + \frac{1}{2}\delta E] \\ 0, & E \notin [\bar{E} - \frac{1}{2}\delta E, \bar{E} + \frac{1}{2}\delta E] \end{cases} \quad (4)$$

Στην παραπάνω έκφραση, η ποσότητα δE είναι η διασπορά της ενέργειας. Η τιμή \bar{w} προκύπτει από την συνθήκη κανονικοποίησης $\int d\xi \rho(\xi) = 1$ και ισούται με $\bar{w} = 1/\delta\Omega$, όπου $\delta\Omega = g(\bar{E})\delta E$.

Στο όριο $\delta E \rightarrow 0$, η μικροκανονική κατανομή δίνεται από μία συνάρτηση δ

$$\rho(\xi) = \frac{1}{g(E)}\delta(E - H(\xi)). \quad (5)$$

8. Στη συνέχεια ο Gibbs υποθέτει ότι η ποσότητα

$$S_G(\bar{E}, r_i) = - \int d\xi \rho(\xi; \bar{E}, r_i) \ln \rho(\xi; \bar{E}, r_i) \quad (6)$$

ταυτίζεται με τη θερμοδυναμική εντροπία του συστήματος.¹² Αυτή η ποσότητα καλείται *εντροπία Gibbs*. Αντικαθιστώντας την εξίσωση (4) στην (6) παίρνουμε

$$S_G(\bar{E}, r_i) = \log[\delta\Omega(\bar{E}, r_i)]. \quad (7)$$

Δηλαδή η εντροπία Gibbs ισούται με το λογάριθμο του όγκου της περιοχής του χώρου των φάσεων που αντιστοιχεί σε τιμές ενέργειας μεταξύ $\bar{E} - \frac{1}{2}\delta E$ και $\bar{E} + \frac{1}{2}\delta E$.

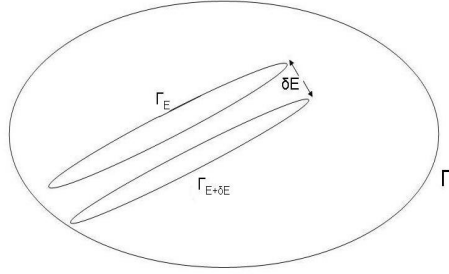
9. Ο Gibbs στη συνέχεια ταυτίζει τη μέση ενέργεια \bar{E} για το στατιστικό σύνολο με την εσωτερική ενέργεια U της θερμοδυναμικής περιγραφής. Οπότε η εντροπία Gibbs $S_G(\bar{E}, r_i) \rightarrow S_G(U, r_i)$ είναι συνάρτηση της εσωτερικής ενέργειας και των εξωτερικών παραμέτρων r_i , όπως απαιτείται από μία θερμοδυναμικά αποδεκτή συνάρτηση εντροπίας.

2.2 Παρατηρήσεις

2.2.1 Η σχέση του στατιστικού συνόλου με τα μεμονωμένα συστήματα

Ενώ η θερμοδυναμική εντροπία αναφέρεται σε μεμονωμένα μακροσκοπικά συστήματα, η εντροπία του Gibbs ορίζεται αναφερόμενη σε ένα στατιστικό σύνολο από

¹²Για να είναι το όρισμα του λογάριθμου αδιάστατο είναι απαραίτητο να χρησιμοποιήσουμε μονάδες για τις οποίες ο όγκος του χώρου των φάσεων είναι αδιάστατος. Η αντιστοιχία με την κβαντική θεωρία έδειξε ότι σε αυτές οι μονάδες θα πρέπει να ισχύει $h = 1$.



Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση της περιοχής στο χώρο των φάσεων Γ όπου ορίζεται η μικροκανονική κατανομή. Συμβολίζεται ως Γ_E η επιφάνεια σταθερής ενέργειας που ορίζεται από την εξίσωση $H(\xi) = E$.

μακροσκοπικά συστήματα. Δηλαδή δεν ταυτίζονται ως έννοιες. Κανείς αποφεύγει αυτό το εννοιολογικό πρόβλημα υποθέτοντας ότι η πυκνότητα πιθανότητας στο χώρο των φάσεων έχει πολύ μικρή διασπορά στην ενέργεια, έτσι ώστε να μπορεί κανείς να θεωρήσει ότι όλα τα μέλη του στατιστικού συνόλου έχουν περίπου την ίδια συμπεριφορά. Θα μπορούσε έτσι κανείς να θεωρήσει ότι η τιμή της εντροπίας που ορίζεται για το στατιστικό σύνολο ταυτίζεται με την τιμή της για κάθε μεμονωμένο σύστημα.

Στο επόμενο κεφάλαιο, θα δούμε ένα διαφορετικό μικροσκοπικό ορισμό της εντροπίας, από τον Boltzmann, που υπερτερεί του Gibbs ως προς αυτό το σημείο, γιατί ορίζει την εντροπία σε μεμονωμένο σύστημα και όχι σε στατιστικό σύνολο.

2.2.2 Εντροπία και πληροφορία

Μια προφανής ερώτηση σε σχέση με τη θεώρηση του Gibbs είναι από που προέρχεται η έκφραση (6) για την εντροπία. Η απάντηση είναι ότι αποτελεί ειδική περίπτωση ενός γενικότερου ορισμού μίας ποσότητας που καλείται *πληροφορία Shannon* ή *πληροφοριακή εντροπία* και η οποία μπορεί να οριστεί για οποιαδήποτε κατανομή πιθανοτήτων. Αυτή η ποσότητα χαρακτηρίζεται από κάποιες μαθηματικές ιδιότητες που είναι αντίστοιχες αυτής της θερμοδυναμικής εντροπίας, τις οποίες θα εξετάσουμε στη συνέχεια.

Έστω μία πυκνότητα πιθανότητας $p(x)$ σε ένα χώρο ενδεχομένων X . Η πληροφορία Shannon $I[p]$ που αντιστοιχεί στην $p(x)$, ορίζεται από τη σχέση.

$$I[p] = - \int dx p(x) \ln p(x). \quad (8)$$

Η πληροφορία Shannon $I[p]$ είναι δείκτης της διασποράς της κατανομής $p(x)$. Όσο μικρότερη είναι η τιμή της, τόσο μικρότερη είναι η διασπορά της κατανομής και τόσο ακριβέστερη η πληροφορία που έχουμε για το σύστημα.

Όσον αφορά τη σχέση της με τη θερμοδυναμική, η πληροφορία Shannon ικανοποιεί δύο βασικές ιδιότητες της θερμοδυναμικής εντροπίας: την ιδιότητα της προσθετικότητας και την ιδιότητα της κυρτότητας.

Προσθετικότητα. Έστω ότι έχουμε δύο μη αλληλεπιδρώντα στατιστικά συστήματα με αντίστοιχους χώρους ενδεχομένων X και Y αντίστοιχα, τα οποία περιγράφονται από πυκνότητες πιθανότητας $p_1(x)$ και $p_2(y)$ αντίστοιχα, όπου $x \in X$ και $y \in Y$. Τότε το ολικό σύστημα έχει χώρο ενδεχομένων $X \times Y$ και περιγράφεται από την πυκνότητα πιθανότητας $(p_1 \otimes p_2)(x, y) := p_1(x)p_2(y)$. Η αντίστοιχη πληροφοριακή εντροπία είναι

$$\begin{aligned} I[p_1 \otimes p_2] &= - \int dx \int dy p_1(x)p_2(y) \ln[p_1(x)p_2(y)] = \\ &= - \int dx p_1(x) \ln p_1(x) \left[\int dy p_2(y) \right] - \int dy p_2(y) \ln p_2(y) \left[\int dx p_1(x) \right] \\ &= I[p_1] + I[p_2], \end{aligned} \quad (9)$$

δηλαδή ικανοποιεί την ιδιότητα της προσθετικότητας.

Κυρτότητα. Έστω $p_1(x)$ και $p_2(x)$ δύο πυκνότητες πιθανότητας στο χώρο X . Ορίζουμε τον κυρτό συνδυασμό τους $\lambda p_1(x) + (1 - \lambda)p_2(x)$ που αποτελεί επίσης πυκνότητα πιθανότητας στο X . Αποδεικνύεται ότι

$$I[\lambda p_1 + (1 - \lambda)p_2] \geq \lambda I(p_1) + (1 - \lambda)I(p_2). \quad (10)$$

Η πληροφοριακή εντροπία είναι λοιπόν κοίλη συνάρτηση. Η απόδειξη της Εξ. (10) βασίζεται στην ταυτότητα $(x + y) \log(x + y) \leq x \ln x + y \ln y$, $x, y \geq 0$, η οποία αφήνεται ως άσκηση.

Τονίζεται ότι η ταύτιση της εντροπίας με την πληροφορία δεν ισχύει για γενική πυκνότητα πιθανότητας στο χώρο των φάσεων, αλλά μόνο για τη μικροκανονική κατανομή. Η πληροφορία Shannon ικανοποιεί πάντα τις ιδιότητες της προσθετικότητας και της κυρτότητας που χαρακτηρίζουν μία φυσικά λογική συνάρτηση εντροπίας, αλλά απαιτείται συγκεκριμένη κατανομή στο χώρο των φάσεων, έτσι ώστε να ικανοποιείται και η αρχή της εκτατικότητας.

2.2.3 Η κανονική κατανομή

Ο Gibbs εισήγαγε επίσης και την κανονική κατανομή, η οποία αναφέρεται σε ένα στατιστικό σύνολο συστημάτων σε επαφή με μια δεξαμενή θερμότητας σε σταθερή θερμοκρασία T . Η κανονική κατανομή γράφεται ως

$$\rho_c(\xi, r_i, T) = \frac{1}{Z[T, r_i]} e^{-H(\xi, r_i)/T}, \quad (11)$$

όπου $Z[T, r_i] = \int d\xi e^{-H(\xi; r_i)/T}$ είναι η συνάρτηση επιμερισμού. Η εντροπία που σχετίζεται με την κανονική κατανομή δίνεται από τη σχέση (6) με το ρ_c στη θέση της μικροκανονικής κατανομής, ενώ η εσωτερική ενέργεια U αντιστοιχεί στη μέση τιμή της Χαμιλτονίου

$$\bar{E} = \int d\xi H(\xi, r_i) \rho_c(\xi, r_i, T). \quad (12)$$

Αποδεικνύεται ότι η μικροκανονική κατανομή και η κανονική κατανομή δίνουν τις ίδιες αναμενόμενες τιμές για όλες τις φυσικές ποσότητες

- ι.) αν οι μικροσκοπικές δυνάμεις είναι μικρής εμβέλειας (βλ. 2.2.3), και
- ιι.) στο λεγόμενο *θερμοδυναμικό όριο*, όπου ο αριθμός των σωματιδίων N τείνει στο άπειρο, ο όγκος που καταλαμβάνει το σύστημα V τείνει στο άπειρο, με το λόγο N/V να παραμένει σταθερός.

Η διασπορά της ενέργειας δE για την κανονική κατανομή δίνεται από τη σχέση,

$$(\delta E)^2 = \int d\xi \rho_c(\xi, r_i, T) H(\xi; r_i)^2 - \bar{E}^2. \quad (13)$$

Αποδεικνύεται ότι στο θερμοδυναμικό όριο, ο λόγος $\delta E/\bar{E}$ τείνει στο μηδέν. Αυτό σημαίνει ότι στο θερμοδυναμικό όριο, η διασπορά της ενέργειας μηδενίζεται. Μπορεί κανείς να πει κανείς λοιπόν ότι όλα τα μέλη του στατιστικού συνόλου για τα οποία ορίζεται η κανονική κατανομή χαρακτηρίζονται από την ίδια τιμή ενέργειας. Άρα στο θερμοδυναμικό όριο, οι μέσες τιμές των ποσοτήτων ως προς το στατιστικό σύνολο ταυτίζονται με τις τιμές τους σε κάθε ξεχωριστό μέλος του στατιστικού συνόλου.

2.2.4 Η αρχή της εκτατικότητας

Η εντροπία Gibbs για τη μικροκανονική κατανομή ικανοποιεί εξ ορισμού τις σχέσεις προσθετικότητας και κυρτότητας που πρέπει να ικανοποιεί μία συνάρτηση θερμοδυναμικής εντροπίας. Για να την ταυτίσουμε όμως την εντροπία Gibbs με τη θερμοδυναμική εντροπία πρέπει να δείξουμε επίσης ότι ικανοποιεί την αρχή της εκτατικότητας. Αποδεικνύεται ότι αυτό συμβαίνει στο θερμοδυναμικό όριο, όταν οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων είναι μικρής εμβέλειας. Εδώ θα σχηματίσουμε την απόδειξη για την ειδική περίπτωση ενός αερίου.

Έστω ότι έχουμε ένα δοχείο με αέριο σε θερμοδυναμική ισορροπία. Θεωρούμε ένα ιδεατό πέτασμα που το χωρίζει σε δύο μέρη A και B , κάθε ένα από τα οποία αποτελεί ξεχωριστό θερμοδυναμικό σύστημα, που αντιστοιχεί στην ίδια κατάσταση με το αρχικό, περιέχοντας διαφορετική ποσότητα αερίου.

Αντιστοιχίσουμε σε κάθε μόριο του αερίου το δείκτη i , οπότε γράφουμε τη Χαμιλτόνια H_A που αντιστοιχεί στο αέριο της περιοχής A , και την αντίστοιχη H_B για που αντιστοιχεί στο αέριο της περιοχής B .

$$H_A = \sum_{i \in A} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i, j \in A} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (14)$$

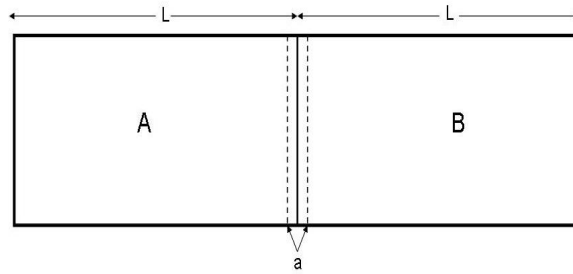
$$H_B = \sum_{i \in B} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i,j \in B} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (15)$$

όπου m η μάζα των μορίων και υποθέτουμε ότι οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης δίνονται από ένα κεντρικό δυναμικό $V(r)$. Η Χαμιλτόνια για το όλο δοχείο (απουσία πετάσματος) είναι

$$H_{AUB} = \sum_{i \in AUB} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i,j \in AUB} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (16)$$

Αυτό σημαίνει ότι

$$H_{AUB} - H_A - H_B = \sum_{i \in A, j \in B} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (17)$$



Σχήμα 5: Για την απόδειξη της αρχής της εκτατικότητας σε ένα αέριο, αρκεί να παρατηρήσουμε ότι οι όροι που την παραβιάζουν αντιστοιχούν στις αλληλεπιδράσεις των μορίων σε περιοχή εύρους a γύρω από το σύνορο των δύο περιοχών A και B , η οποία είναι πολύ μικρότερη από το χαρακτηριστικό μέγεθος L του δοχείου.

Υποθέτουμε ότι οι δυνάμεις είναι μικρής εμβέλειας, δηλαδή ότι υπάρχει κάποια (μικροσκοπική) κλίμακα a , έτσι ώστε $V(r) = 0$ για $r > a$. Τότε, στο άθροισμα της (17) συνεισφέρουν μόνο μόρια που βρίσκονται σε απόσταση μικρότερη από $a/2$ από την επιφάνεια επαφής των περιοχών A και B . Έστω L το χαρακτηριστικό μήκος των περιοχών A και B . Δεδομένου ότι το L είναι μακροσκοπικό μέγεθος ενώ το a μικροσκοπικό, θα ισχύει $a/L \ll 1$.

Καθώς το αέριο βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, τα μόρια και η ενέργεια είναι ομοιγενώς κατανομημένα σε όλον τον όγκο, οπότε το ποσοστό της ενέργειας που βρίσκεται στην περιοχή με εύρος a γύρω από την επιφάνεια επαφής είναι ίσο με $(aL^2)/(L^3) = a/L$. Αυτό σημαίνει ότι

$$\frac{|H_{AUB} - H_A - H_B|}{|H_{AUB}|} \sim \frac{a}{L} \ll 1. \quad (18)$$

Επομένως, για επαρκώς μεγάλες τιμές του L , με πολύ καλή προσέγγιση

$$H_{AUB} = H_A + H_B, \quad (19)$$

δηλαδή η Χαμιλτόνια συμπεριφέρεται εκτατικά. Δεδομένου ότι η μικροκανονική κατανομή και η εντροπία εξαρτώνται από τη Χαμιλτόνια και μόνο, συμπεραίνουμε ότι και η εντροπία θα ικανοποιεί την αρχή της εκτατικότητας με εξαιρετικά καλή προσέγγιση και ότι στο θερμοδυναμικό όριο $L \rightarrow \infty$ η αρχή της εκτατικότητας θα ισχύει ακριβώς.

Η αρχή της εκτατικότητας αποδεικνύεται μόνο όταν οι ενδομοριακές δυνάμεις είναι μικρής εμβέλειας. Δεν περιμένουμε να ισχύει όταν είναι μεγάλης εμβέλειας. Για παράδειγμα, οι βαρυτικές δυνάμεις είναι μεγάλης εμβέλειας, γι' αυτό και σε συστήματα που δεν μπορεί να αγνοηθεί η συνεισφορά τους, η αρχή της εκτατικότητας δεν ισχύει, δεν υπάρχει θερμοδυναμικό όριο και η μικροκανονική κατανομή δίνει άλλα αποτελέσματα από την κανονική.

Οι δυνάμεις Coulomb είναι επίσης μεγάλης εμβέλειας, αλλά σε συστήματα φορτισμένων σωματιδίων υπάρχει το θερμοδυναμικό όριο αν το συνολικό φορτίο του συστήματος μηδενίζεται. Αυτό συμβαίνει οφείλεται το γεγονός ότι στην κατάσταση ισορροπίας, τα θετικά και τα αρνητικά φορτισμένα σωματάρια διατάσσονται με τέτοιον τρόπο, ώστε η συνισταμένη των ηλεκτροστατικών δυνάμεων να συμπεριφέρεται σε δύναμη μικρής εμβέλειας. Αυτό είναι το λεγόμενο *φαινόμενο θωράκισης* (screening effect).

2.2.5 Ο αλγόριθμος του Gibbs

Η προσέγγιση του Gibbs είναι εξαιρετικά επιτυχημένη στην πρόβλεψη των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων φυσικών συστημάτων σε κατάσταση ισορροπίας. Προσφέρει ένα γενικό αλγόριθμο κατασκευής των θερμοδυναμικών ποσοτήτων από τη γνώση των μικροσκοπικών συστατικών και των μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων.¹³

Συνήθως η μέθοδος του Gibbs εφαρμόζεται μέσω της κανονικής κατανομής, λόγω της υπολογιστικής ευκολίας που προσφέρει: η γνώση της συνάρτησης επιμερισμού $Z[T, r_i]$ επιτρέπει την κατασκευή οποιουδήποτε θερμοδυναμικού μεγέθους. Συγκεκριμένα,

1. Η εσωτερική ενέργεια U , ταυτίζεται με τη μέση τιμή της ενέργειας στην κανονική κατανομή και δίνεται από τη σχέση

$$U[T, r_i] = T^2 \frac{\partial \ln Z[T, r_i]}{\partial T}. \quad (20)$$

¹³Η εισαγωγή της κβαντικής θεωρίας δεν άλλαξε τον αλγόριθμο του Gibbs στην ουσία του: στην κβαντική μικροκανονική κατανομή αναφερόμαστε σε υπόχωρο του χώρου Hilbert με καθορισμένη ενέργεια αντί για επιφάνεια σταθερής ενέργειας στο χώρο των φάσεων.

2. Η εντροπία Gibbs ορίζεται από τη σχέση $S_G = - \int d\xi \rho_c(\xi, r_i, T) \ln \rho_c(\xi, r_i, T)$ και ισούται με

$$S_G = \ln Z[T, r_i] + T \frac{\partial \ln Z[T, r_i]}{\partial T}. \quad (21)$$

3. Από τις δύο παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι

$$\ln Z = -\frac{U - TS}{T} = -\frac{F}{T}, \quad (22)$$

όπου $F[T, r_i]$ είναι η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz.

4. Οι θερμοδυναμικά συζυγείς ποσότητες R_i των παραμέτρων r_i που ορίζονται ως $R_i = -\partial S / \partial r_i$ δίνονται από τη σχέση

$$R_i = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(T \frac{\partial \ln Z[T, r_i]}{\partial r_i} \right). \quad (23)$$

Η παραπάνω διαδικασία μεταθέτει όλο το πρόβλημα στον υπολογισμό της συνάρτησης επιμερισμού για ένα φυσικό σύστημα. Ο υπολογισμός αυτός είναι εν γένει δύσκολος (ελάχιστα ενδιαφέρονται προβλήματα έχουν ακριβή λύση), αλλά η διαδικασία είναι αλγοριθμική.

2.2.6 Ανοιχτά ερωτήματα

Η μέθοδος του Gibbs προσφέρει μία ικανοποιητική απάντηση στο ερώτημα 1 της αρχής του κεφαλαίου. Ωστόσο, η απάντηση που προσφέρει στο ερώτημα 2 είναι ελλιπής, γιατί η θεώρηση του Gibbs *παίρνει ως δεδομένη και δεν εξηγεί* την ύπαρξη καταστάσεων ισορροπίας που περιγράφονται από τη μικροκανονική κατανομή. Επίσης δεν απαντά στο ερώτημα 3, δεδομένου ότι τα συμπεράσματά του αφορούν αποκλειστικά καταστάσεις ισορροπίας.

Με βάση την κατανόηση που μας προσέφερε η θεώρηση του Gibbs, μπορούμε να επαναδιατυπώσουμε τα ερωτήματα 2 και 3 ως εξής.

1. Πώς δικαιολογείται η χρήση της μικροκανονικής κατανομής για την περιγραφή της κατάστασης ισορροπίας;
2. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί η θεώρηση του Gibbs και για θερμοδυναμικά συστήματα εκτός ισορροπίας, να οριστεί αντίστοιχα εντροπία και να μελετηθεί ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος;

2.3 Ο ορισμός της κατάστασης ισορροπίας

2.3.1 Ορισμοί και συμβάσεις

Η θεώρηση του Gibbs βασίζεται στην υπόθεση ότι η κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας για ένα στατιστικό σύνολο απομονωμένων συστημάτων περιγράφεται από τη μικροκανονική κατανομή. Το ερώτημα τίθεται πώς δικαιολογείται αυτή η υπόθεση από πρώτες αρχές, δηλαδή στη βάση της δυναμικής των μικροσκοπικών συστατικών του θερμοδυναμικού συστήματος.

Η προσπάθεια για την αιτιολόγηση της μικροκανονικής κατανομής έχει επικεντρωθεί κυρίως στην υπόθεση ότι η δυναμική του συστήματος χαρακτηρίζεται από κάποιες ιδιότητες, οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα οι τροχιές του συστήματος στο χώρο των φάσεων να 'σαρώνουν' με ομοιογενή τρόπο την επιφάνεια σταθερής ενέργειας. Στη συνέχεια θα εξετάσουμε πιο λεπτομερώς δύο από αυτές τις ιδιότητες, την *εργοδικότητα* και τη *μίξη*.

Πρώτα όμως θα δώσουμε κάποιους βασικούς ορισμούς και συμβολισμούς για την περιγραφή της κλασικής μηχανικής στο χώρο των φάσεων.

- Θα συμβολίζουμε το χώρο των φάσεων ενός Χαμιλτόνιου συστήματος ως Γ και τα σημεία του ως ξ . Για ένα σύστημα N σωματιδίων $\Gamma = R^{6N}$ ($3N$ συντεταγμένες θέσεις και $3N$ συντεταγμένες ορμής: $\xi = (q_1, q_2, \dots, q_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N})$). Θα γράφουμε επίσης $d\xi = d^{3N}q d^{3N}p$.
- Τα παρατηρήσιμα μεγέθη αντιστοιχούν σε συναρτήσεις $F : \Gamma \rightarrow R$. (Δηλαδή αν το σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση που αντιστοιχεί στο σημείο ξ και μετρήσουμε μία ποσότητα που αντιστοιχεί στη συνάρτηση F θα πάρουμε ως αποτέλεσμα της μέτρησης την τιμή $F(\xi)$.)
- Η χρονική εξέλιξη δίνεται από τις εξισώσεις Χάμιλτον. Οι εξισώσεις Ξάμιλτον ορίζουν έναν κανονικό μετασχηματισμό, που για κάθε χρονική στιγμή t παίρνει ένα αρχικό σημείο $\xi \in \Gamma$ και το αντιστοιχεί σε ένα άλλο σημείο $\xi(t)$. (Αν τη χρονική στιγμή $t = 0$ το σύστημα βρίσκεται στο ξ , τη χρονική στιγμή t θα βρίσκεται στο $\xi(t)$.) Το σύνολο των σημείων $\xi(t)$ για όλα τα t αποτελεί μια τροχιά στο χώρο των φάσεων. Θα συμβολίζουμε μια τροχιά ως $\xi(t)$ ή συνοπτικά ως γ .
- Ορίζουμε τον τελεστή χρονικής εξέλιξης L_t , από τη σχέση $L_t \xi = \xi(t)$.
- Αν F μία συνάρτηση στο Γ , η χρονική της εξέλιξη F_t δίνεται από τη σχέση $F_t(\xi) = F(L_{-t}\xi)$.
- Η μέση τιμή $\langle F \rangle$ μίας ποσότητας F ως προς μία κατανομή ρ δίνεται από τη σχέση $\langle F \rangle = \int d\xi F(\xi) \rho(\xi)$.

- Θα συμβολίζουμε περιοχές στο χώρο των φάσεων με κεφαλαία λατινικά γράμματα, για παράδειγμα C . Ο όγκος μίας περιοχής C θα συμβολίζεται ως $[C]$, δηλαδή $[C] = \int_C d\xi$.
- Θα γράφουμε ως C_t ή ως $L_t C$, τη χρονική εξέλιξη της περιοχής C , δηλαδή την περιοχή που σχηματίζεται αν κάθε σημείο της C εξελιχθεί κατά χρόνο t σύμφωνα με τις εξισώσεις Χάμιλτον.
- Το *θεώρημα του Liouville* μας λέει ότι οι εξισώσεις Χάμιλτον διατηρούν τον όγκο στο χώρο των φάσεων, δηλαδή ότι $[L_t C] = [C]$ για κάθε περιοχή C και για κάθε χρονική στιγμή t . Ειδικότερα, αυτό σημαίνει ότι το μέτρο ολοκλήρωσης $d\xi$ μένει αναλλοίωτο από τη δράση του L_t : $d(L_t \xi) = d\xi$.
- Αν η συνάρτηση είναι μία πυκνότητα πιθανότητας ρ , η χρονική της εξέλιξη δίνεται από τη σχέση $\rho_t = \rho(L_t \xi)$, έτσι ώστε να ισχύει η σχέση

$$\int d\xi F_t(\xi)\rho(\xi) = \int d\xi F(\xi)\rho_t(\xi) = \langle F_t \rangle. \quad (24)$$

Η ρ_t ικανοποιεί την εξίσωση του Liouville (3).

2.3.2 Εργοδική υπόθεση

Η εργοδική υπόθεση βασίζεται στο ακόλουθο σκεπτικό. Οι χρονικές κλίμακες των μικροσκοπικών κινήσεων είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες κλίμακες των μακροσκοπικών παρατηρήσεων. Θα μπορούσε λοιπόν κάποιος να πει ότι οι μακροσκοπικές ποσότητες που μετράμε είναι στην πραγματικότητα μέσες τιμές των μικροσκοπικών ποσοτήτων ως προς το χρόνο.

Από την άλλη, σύμφωνα στη θεώρηση του Gibbs, περιγράφουμε ένα στατιστικό σύνολο από θερμοδυναμικά συστήματα. Σε ένα στατιστικό σύνολο κάθε ξεχωριστό σύστημα θα βρίσκεται εν γένει σε διαφορετική κατάσταση τη χρονική στιγμή $t = 0$. Αν όμως μετράμε μόνο χρονικές μέσες τιμές ποσοτήτων, οι λεπτομέρειες που αφορούν την αρχική πυκνότητα πιθανοτήτων δε θα παίζουν ρόλο και το στατιστικό σύνολο θα περιγράφεται από τη μικροκανονική κατανομή (ίσως) ανεξάρτητα της αρχικής του κατάστασης.

Η βασική ιδέα της εργοδικής υπόθεσης είναι ότι οι τιμή F_{eq} που παίρνει μία παρατηρήσιμη ποσότητα F στην ισορροπία ταυτίζεται με τη χρονική μέση τιμή \bar{F} της ποσότητας.

Ορίζουμε την ποσότητα

$$F_{eq} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \int_{\Gamma} d\xi F(\xi)\rho_0(L_t \xi), \quad (25)$$

όπου ρ_0 η πυκνότητα πιθανότητας τη στιγμή $t = 0$. Μπορούμε να γράψουμε

$$F_{eq} = \int_{\Gamma} d\xi F(\xi) \bar{\rho}(\xi), \quad (26)$$

όπου $\bar{\rho}$ είναι η χρονική μέση τιμή της πυκνότητας πιθανότητας του συστήματος

$$\bar{\rho}(\xi) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \rho_0(L_t \xi) = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T dt \rho_t(\xi). \quad (27)$$

Ας θεωρήσουμε την ιδανική περίπτωση που όλα τα μέλη του στατιστικού συνόλου έχουν προετοιμαστεί στην κατάσταση ξ_0 . Τότε έχουμε $\rho_0(\xi) = \delta(\xi - \xi_0)$, όπου δ είναι η συνάρτηση Dirac. Σ' αυτήν την περίπτωση, η σχέση (25) γράφεται

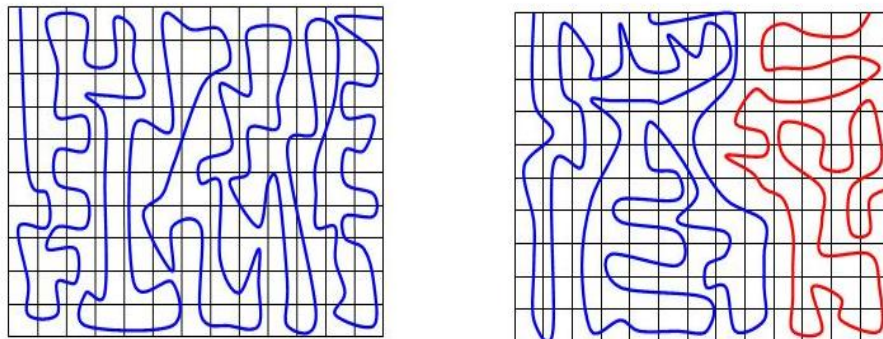
$$F_{eq} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt F_t(\xi_0). \quad (28)$$

Ορισμός εργοδικότητας. Θέλουμε να ταυτίσουμε την ποσότητα F_{eq} με την τιμή της ποσότητας F στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, έτσι ώστε η χρονική μέση τιμή της F να ταυτίζεται με τη μέση τιμή της F ως προς τη μικροκανονική κατανομή. Για να είναι η κατάσταση της ισορροπίας μοναδική, είναι απαραίτητο η τιμή F_{eq} να είναι ίδια για όλες τις αρχικές τιμές ξ_0 και για κάθε ποσότητα F . Αυτό σημαίνει ότι οι τιμές F_{eq} πρέπει να είναι η ίδια σε όλες τις δυνατές τροχιές του συστήματος. Η μοναδική περίπτωση να συμβαίνει αυτό είναι αν όλες οι τροχιές που αντιστοιχούν σε ίδια τιμή ενέργειας είναι 'πολύ κοντά' μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, αυτό που απαιτείται είναι εξής συνθήκη: Έστω δύο όποιοσδήποτε τροχιές γ_1 και γ_2 που αντιστοιχούν στην ίδια τιμή ενέργειας. Τότε για κάθε σημείο ξ της τροχιάς γ_1 και για κάθε $\epsilon > 0$, υπάρχουν σημεία της τροχιάς γ_2 που απέχουν από το ξ απόσταση μικρότερη από το ϵ . Αυτή η συνθήκη μπορεί να εκφραστεί ισοδύναμα ως εξής

1. Για κάθε σημείο ξ_0 που αντιστοιχεί σε ενέργεια E , για κάθε τροχιά γ που αντιστοιχεί σε ενέργεια E και για κάθε $\epsilon > 0$, υπάρχει σημείο $\xi \in \gamma$, έτσι ώστε $\|\xi - \xi_0\| < \epsilon$. Δηλαδή όλες οι τροχιές ενέργειας E πλησιάζουν κάποια στιγμή οσοδήποτε κοντά σε οποιοδήποτε σημείο της επιφάνειας σταθερής ενέργειας $H(\xi) = E$.¹⁴
2. Δεν υπάρχει καμία υποπεριοχή της επιφάνειας σταθερής ενέργειας $H(\xi) = E$, στην οποία δεν μπορεί να εισέλθει μία οποιαδήποτε τροχιά γ που χαρακτηρίζεται από ενέργεια ίση με E . Αντίστροφα, αν υπάρχει τουλάχιστον μία περιοχή $A \subset \Gamma_E$, έτσι ώστε $A_t = A$, το σύστημα δεν είναι εργοδικό. (Τροχιές που ξεκινούν έξω από την A δεν μπορούν να εισθέλθουν στην A και αντίστροφα, τροχιές που ξεκινούν μέσα στην A δεν μπορούν να εξέλθουν από αυτή.)

¹⁴Ένας απλός τρόπος να καταλάβει κανείς το περιεχόμενο αυτού του ορισμού είναι να φανταστεί ότι οι τροχιές στο χώρο των φάσεων δεν είναι μαθηματικές καμπύλες, αλλά έχουν πεπερασμένο πάχος. Τότε, η παραπάνω συνθήκη λέει, ότι οσοδήποτε μικρό κι αν διαλέξουμε το πάχος, κάποια στιγμή η τροχιά θα καλύψει όλην την επιφάνεια σταθερής ενέργειας.

Οι παραπάνω δύο μαθηματικές συνθήκες είναι δύο ισοδύναμες εκφράσεις του σύγχρονου ορισμού της εργοδικής συμπεριφοράς.¹⁵ Η συνθήκη 2 έχει ως συνέπεια ότι σε ένα εργοδικό σύστημα, δεν υπάρχει άλλη διατηρήσιμη ποσότητα εκτός από την ενέργεια. Αν υπήρχε μία άλλη διατηρήσιμη ποσότητα, έστω $\phi(\xi)$, τότε στην υποπεριοχή $\phi(\xi) = \phi_1$ της επιφάνειας σταθερής ενέργειας δε θα μπορούσε ποτέ να εισέλθει τροχιά που χαρακτηρίζεται από τιμή $\phi_2 \neq \phi_1$, αφού σε μία τροχιά η τιμή του ϕ πρέπει να παραμένει σταθερή.



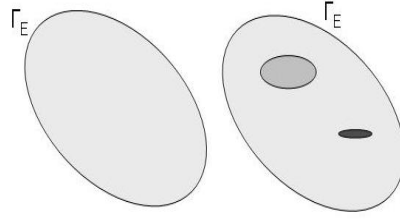
Σχήμα 6: Ένα ενδεικτικό σχήμα για να εξηγήσει την έννοια της εργοδικότητας. Αν χωρίσουμε την επιφάνεια σταθερής ενέργειας σε κυψελίδες που αντιστοιχούν σε κάποιο όριο διακρισιμότητας, μία εργοδική τροχιά (όπως στο αριστερό σχήμα) θα περάσει τουλάχιστον μία φορά απ' όλες τις κυψελίδες, όσο μικρές κι αν τις έχουμε επιλέξει. Αντίθετα, το δεξί σχήμα αναπαριστά ένα μη-εργοδικό σύστημα, γιατί η μπλε τροχιά και η κόκκινη τροχιά διασχίζουν διαφορετικές περιοχές της επιφάνειας σταθερής ενέργειας.

Πώς προκύπτει η μικροκανονική κατανομή. Η παραπάνω παρατήρηση έχει την εξής συνέπεια, που είναι άμεσα εφαρμόσιμη στα πλαίσια της θεώρησης του Gibbs.

Από κατασκευή, η μέση πυκνότητα πιθανότητας $\bar{\rho}$ της εξίσωσης (27) μετατίθεται με τη Χαμιλτόνια: $\{\bar{\rho}, H\} = 0$. Δε μεταβάλλεται δηλαδή με το χρόνο. Αυτό σημαίνει ότι είναι συνάρτηση μόνο των σταθερών της κίνησης. Ωστόσο σε ένα εργοδικό σύστημα η μόνη σταθερά της κίνησης είναι η Χαμιλτόνια $H(\xi)$. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι σε ένα εργοδικό σύστημα η μέση πυκνότητα πιθανότητας $\bar{\rho}$ είναι συνάρτηση του H και μόνο.

Θα δείξουμε ότι αυτό σημαίνει πως η $\bar{\rho}$ αντιστοιχεί στη μικροκανονική κατανομή. Έστω ότι τη χρονική στιγμή $t = 0$ έχουμε προετοιμάσει το στατιστικό σύνολο ώστε να περιγράφεται από μία τυχαία κατανομή $\rho_0(\xi)$. Σ' αυτήν την κατάσταση, ορίζεται μία κατανομής ενέργειας $p(E)$

¹⁵Η συνθήκη 1 συχνά αποκαλείται συνθήκη ημιεργοδικότητας (quasi-ergodicity), ενώ η ισοδυναμία της 2 με την 1, καθώς και η απόδειξη ότι το όριο $T \rightarrow \infty$ γενικά ορίζεται, είναι το αποτέλεσμα ενός διάσημου θεωρήματος του Birkhoff.



Σχήμα 7: Σ' ένα εργοδικό σύστημα (αριστερά) οι τροχιές σαρώνουν όλην την επιφάνεια σταθερής ενέργειας Γ_E , Σ' ένα μη-εργοδικό σύστημα υπάρχουν ξεχωριστές υποπεριοχές της Γ_E (με διαφορετικό χρώμα στο σχήμα) από τις οποίες δεν μπορεί να βγει (ούτε και να εισέλθει) καμία τροχιά.

$$p(E) = \int d\xi \rho_0(\xi) \delta(E - H(\xi)). \quad (29)$$

Καθώς η ενέργεια διατηρείται, η κατανομή της δεν αλλάζει στο χρόνο, άρα κάθε χρονική στιγμή t , η πυκνότητα πιθανότητας ρ_t χαρακτηρίζεται από την ίδια κατανομή ενέργειας $p(E)$. Αυτό σημαίνει ότι και η μέση ως προς το χρόνο πυκνότητα πιθανότητας $\bar{\rho}$ χαρακτηρίζεται από την ίδια κατανομή ενέργειας. Άρα μπορούμε να γράψουμε

$$p(E) = \int d\xi \bar{\rho}(\xi) \delta(E - H(\xi)). \quad (30)$$

Σε ένα εργοδικό σύστημα όμως η πυκνότητα πιθανότητας είναι συνάρτηση μόνο της Χαμιλτονίου, δηλαδή $\bar{\rho}(\xi) = w[H(\xi)]$ για κάποια συνάρτηση w . Αντικαθιστώντας στη σχέση (30) παίρνουμε

$$p(E) = \int d\xi w[H(\xi)] \delta(E - H(\xi)) = w(E) \int d\xi \delta(E - H(\xi)), \quad (31)$$

άρα

$$w(E) = \frac{p(E)}{\int d\xi \delta(E - H(\xi))}. \quad (32)$$

Αν υποθέσουμε ότι το αρχικό σύστημα έχει προετοιμαστεί με σχεδόν ακριβή προσδιορισμό της ενέργειας, δηλαδή έτσι ότι έχει μέση τιμή ενέργειας \bar{E} και εύρος $\delta E \ll \bar{E}$, μπορούμε να γράψουμε

$$p(E) = \begin{cases} \frac{1}{\delta E}, & E \in [\bar{E} + \frac{1}{2}\delta E, \bar{E} - \frac{1}{2}\delta E] \\ 0, & E \notin [\bar{E} + \frac{1}{2}\delta E, \bar{E} - \frac{1}{2}\delta E] \end{cases} \quad (33)$$

Η σχέση (32) μας λέει ότι η $\bar{\rho}$ είναι η μικροκανονική κατανομή (4) με $\delta\Omega = \delta E \int d\xi \delta(E - H(\xi))$. Η σχέση (26) σημαίνει ότι οι τιμές ισορροπίας F_{eq} κάθε ποσότητας F , ισούνται με τη μέση τιμή της F κάτω από τη μικροκανονική κατανομή.

Ίσοι όγκοι σε ίσους χρόνους. Θα δούμε τώρα μία χαρακτηριστική ιδιότητα των εργοδικών συστημάτων, η οποία θεωρείται τόσο σημαντική που συχνά δίνεται ως ορισμός της εργοδικότητας. Ας συμβολίσουμε ως Γ_E την επιφάνεια σταθερής ενέργειας $H(\xi) = E$. Συμβολίζουμε τον όγκο της ως $[\Gamma_E]$: δηλαδή $[\Gamma_E] := \int d\xi \delta(E - H(\xi))$.¹⁶ Έστω C_E μία περιοχή της Γ_E με όγκο $[C]_E = \int_C d\xi \delta(E - H(\xi))$. Ορίζουμε τη χαρακτηριστική συνάρτηση $\chi_C(\xi)$ της C ως

$$\chi_C(\xi) = \begin{cases} 1, & \xi \in C \\ 0, & \xi \notin C \end{cases} \quad (34)$$

Έστω ότι η κατανομή βρίσκεται αρχικά συγκεντρωμένη σε ένα σημείο $\xi \in \Gamma_E$. Η χρονική μέση τιμή της χ_C είναι

$$\bar{\chi}_C(\xi) = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T dt \chi_C[L-t\xi] = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\tau_C}{T}, \quad (35)$$

όπου τ_C είναι ο χρόνος που περνά η τροχιά του ξ κάτω από τις εξισώσεις Χάμιλτον μέσα στην περιοχή C .

Σε ένα εργοδικό σύστημα όμως ισχύει $\bar{\chi}_C = (\chi_C)_{eq}$, όπου το $(\chi_C)_{eq}$ είναι η μέση τιμή ως προς τη μικροκανονική κατανομή. Δεδομένου ότι η αρχική κατάσταση εντοπίζεται σε ένα σημείο, θα έχουμε $\delta E \rightarrow 0$, οπότε χρησιμοποιούμε την εξίσωση (5).

$$\bar{\chi}_C = \frac{1}{[\Gamma_E]} \int d\xi \chi_C(\xi) \delta(E - H(\xi)) = \frac{[C]_E}{[\Gamma_E]}. \quad (36)$$

Η σύγκριση των εξισώσεων (35) και (36) μας δίνει

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\tau_C}{T} = \frac{[C]_E}{[\Gamma_E]}, \quad (37)$$

δηλαδή ασυμπτωτικά ο χρόνος που περνά μία τροχιά μέσα σε μία περιοχή C είναι ανάλογος του όγκου της περιοχής. Μπορούμε λοιπόν να πούμε, ότι *οι τροχιές ενός εργοδικού συστήματος διασχίζουν ίσους όγκους σε ίσα χρονικά διαστήματα*.

Προβλήματα. Σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση, η βασική υπόθεση του Gibbs φαίνεται να εξηγείται από την υπόθεση ότι ένα φυσικό σύστημα είναι εργοδικό. Αυτό όμως δεν ισχύει: υπάρχουν μερικά βασικά προβλήματα στο όλο σκεπτικό.

- Ενώ στις αρχές του 20ου αιώνα υπήρχε η εκτίμηση ότι συστήματα με πολλούς βαθμούς ελευθερίας, όπως αυτά που εμφανίζονται στη στατιστική μηχανική

¹⁶Στην ενότητα 2.1. είχαμε χρησιμοποιήσει την έκφραση $g(E)$ στη θέση του $[\Gamma_E]$, σε συμφωνία με τις συνήθεις συμβάσεις στη στατιστική μηχανική.

θα πρέπει να είναι εργοδικά, επειδή η πολυπλοκότητα των αλληλεπιδράσεων θα κατέστρεφε τη δυνατότητα ύπαρξης κάθε σταθεράς της κίνησης πλην της ενέργειας.¹⁷ Ωστόσο, πλέον γνωρίζουμε ότι ακόμα και εξαιρετικά πολύπλοκα συστήματα με πολλούς βαθμούς ελευθερίας μπορούν να έχουν διατηρήσιμες ποσότητες, οπότε είναι μη εργοδικά. Μέχρι στιγμής, η εργοδικότητα έχει αποδειχθεί μόνο για πολύ μικρό αριθμό φυσικά ενδιαφέροντων συστημάτων.

- Από την άλλη, εργοδικότητα εμφανίζουν συστήματα, τα οποία επί ουδενί δεν μπορεί κανείς να θεωρήσει ότι έχουν θερμοδυναμική συμπεριφορά, όπως για παράδειγμα ένας αρμονικός ταλαντωτής σε μία διάσταση. Αυτό σημαίνει ότι ακόμα κι αν η εργοδικότητα είναι αναγκαία συνθήκη, σίγουρα δεν είναι ικανή για την εμφάνιση της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς.
- Η σχέση της εργοδικής συμπεριφοράς με τη θερμοδυναμική βασίζεται στο γεγονός ότι οι μακροσκοπικοί χρόνοι παρατήρησης είναι πολύ μεγαλύτεροι από τους χαρακτηριστικούς μικροσκοπικούς χρόνους εξέλιξης ενός συστήματος. Οι πρώτοι είναι όντως πολύ μεγαλύτεροι από τους δεύτερους, αλλά δεν είναι άπειροι όπως εννοείται από το όριο $T \rightarrow \infty$ στον ορισμό της μέσης τιμής ως προς το χρόνο. Ένα φυσικό σύστημα φτάνει σε ισορροπία μέσα σε πεπερασμένο χρόνο, ο οποίος είναι πειραματικά μετρήσιμος και ως προς αυτή τη διαδικασία η εργοδική υπόθεση δεν μπορεί να μας προσφέρει καμία πληροφορία.

2.3.3 Συνθήκη μίξης

Η εργοδική συνθήκη βασίζεται στην ταύτιση της χρονικής μέσης τιμής μίας ποσότητας F στο όριο άπειρου χρόνου με την τιμή της F_{eq} στην ισορροπία. Πιο φυσικό θα ήταν να θεωρήσουμε ότι η τιμή ισορροπίας F_{eq} προκύπτει στο όριο μεγάλου χρόνου για το σύστημα και όχι ως χρονική μέση τιμή. Αυτή η θεώρηση οδηγεί στην εισαγωγή μία συνθήκης ισχυρότερης από την εργοδικότητα, η οποία καλείται *συνθήκη μίξης*.

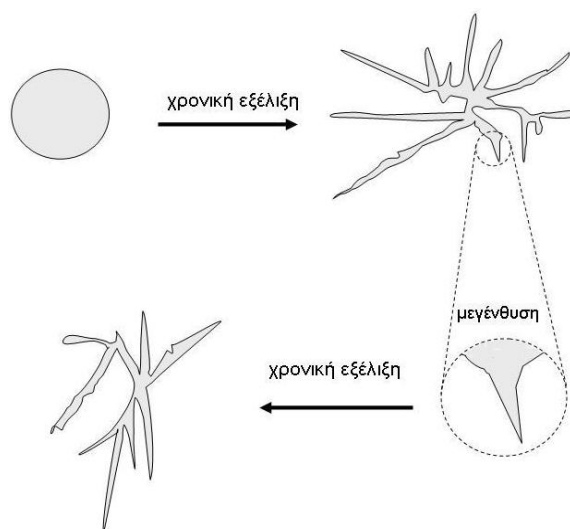
Έστω ότι τη χρονική στιγμή $t = 0$ έχουμε μία κατανομή ρ η οποία είναι συγκεντρωμένη ομοιογενώς σε μία περιοχή C της επιφάνειας σταθερής ενέργειας Γ_E , δηλαδή

$$\rho(\xi) = \frac{\chi_C(\xi)}{[C]} \delta(E - H(\xi)). \quad (38)$$

Η συνθήκη μίξης μας λέει ότι στο όριο $t \rightarrow \infty$ η κατανομή έχει διαχυθεί ομοιογενώς σε όλη την επιφάνεια Γ_E .

¹⁷ Μερικές τετρισμένες περιπτώσεις όπως συστήματα από οσοδήποτε πολλούς αρμονικούς ταλαντωτές δεν είναι εργοδικά, αφού για N μονοδιάστατους ταλαντωτές έχουμε και N σταθερές της κίνησης.

Συγκεκριμένα, σύμφωνα με το θεώρημα του Liouville, ο όγκος της περιοχής C μένει σταθερός στο χρόνο. Δεν υπάρχει όμως περιορισμός ως προς το σχήμα της το οποίο μπορεί να παραμορφωθεί έντονα κατά τη διάρκεια της χρονικής εξέλιξης. Σε πολλά συστήματα, οι περιοχές αυτές παραμορφώνονται και το σύνορό τους αποκτά υπέρλεπτη ακανόνιστη δομή, η οποία με το πέρασμα του χρόνου επεκτείνεται σε ολοένα και μικρότερες κλίμακες (βλ. σχήμα 4). Ο όγκος της περιοχής όμως παραμένει σταθερός, κάτι που σημαίνει ότι η περιοχή τείνει να επεκταθεί σε ολοένα και μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας Γ_E , έτσι ώστε ασυμπτωτικά να την καλύψει όλη. Αν η κάλυψη της Γ_E από τη C γίνεται ομοιογένης στο όριο $t \rightarrow \infty$, τότε το σύστημα έχει την ιδιότητα μίξης.

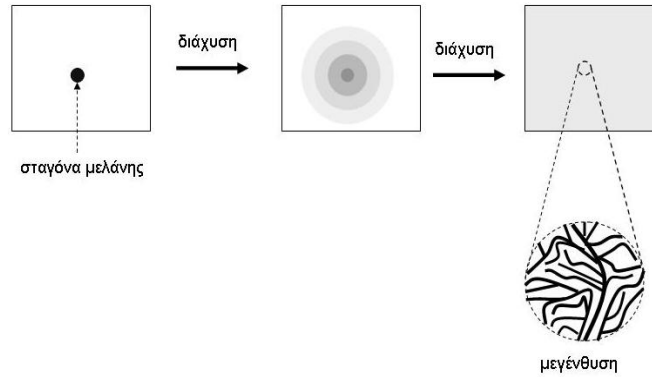


Σχήμα 8: Μία περιοχή του χώρου των φάσεων σε ένα σύστημα μίξης παίρνει κάτω από τη χρονική εξέλιξη ακανόνιστη δομή, ενώ διατηρεί το εμβαδόν της. Με το χρόνο αναπτύσσει λεπτή δομή σε ολοένα και μικρότερη κλίμακα.

Το όνομα ‘μίξη’ οφείλεται σε μία κλασική παρομοίωση του Gibbs, σύμφωνα με την οποία, η χρονική εξέλιξη μίας περιοχής σε ένα σύστημα με την ιδιότητα μίξης είναι ανάλογη με την εξέλιξη μίας σταγόνας μελανιού που αφήνεται σε ένα δοχείο με κάποιο υγρό, όπου σιγά σιγά διαχέεται. Η σταγόνα δε διαλύεται, παραμένει συνεκτική, ο όγκος της διατηρείται, αλλά αναπτύσσεται σε ινίδια εξαιρετικά λεπτά που διαχέονται σε όλο το υγρό. Ύστερα από αρκετό χρόνο, το υγρό φαίνεται ως ομοιογενώς μελανό. Αλλά αν κοιτάζει κανείς με μικροσκόπιο θα διαπιστώσει την ύπαρξη ινιδίων μελάνης σε πολύ μικρή κλίμακα.

Μαθηματική, η ιδιότητα μίξης ορίζεται ως εξής. Για δύο οποιεσδήποτε περιοχές B και C της επιφάνειας σταθερής ενέργειας Γ_E

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{[C_t \cap B]_E}{[B]_E} = \frac{[C]_E}{[\Gamma_E]}, \quad (39)$$



Σχήμα 9: Μία σταγόνα μελάνης μέσα σε ένα υγρό διαχέεται σιγά σιγά μέχρι που το υγρό να φαίνεται ομοιογενώς μελανό. Ωστόσο, αν κοιτάξει κανείς με μικροσκόπιο θα δει ότι η μελάνη έχει διατηρήσει τον αρχικό της όγκο, αλλά έχει αναπτυχθεί σε εξαιρετικά λεπτά ινίδια που κατανέμονται ομοιογενώς μέσα στο υγρό. Αυτό αποτελεί μία εξαιρετική παρομοίωση για την εξέλιξη περιοχών της επιφάνειας σταθερής ενέργειας σε συστήματα με την ιδιότητα μίξης.

δηλαδή η πυκνότητα των 'ινιδίων' που αναπτύσσει η C_t τείνει να γίνει ο ίδιος σε όλες τις περιοχές της επιφάνειας Γ_E .

Από τον παραπάνω ορισμό, προκύπτουν δύο σημαντικές ιδιότητες.

1. Ένα σύστημα που ικανοποιεί τη συνθήκη μίξης είναι εργοδικό (το αντίστροφο δεν ισχύει απαραίτητα).

Απόδειξη: Έστω ότι ένα σύστημα έχει την ιδιότητα μίξης, αλλά δεν είναι εργοδικό. Τότε υπάρχει μία περιοχή $A \subset \Gamma_E$ στην επιφάνεια Γ_E , η οποία ικανοποιεί $A_t = A$, άρα $[A \cap B]_E = [A \cap B]_E$. Τότε για κάθε περιοχή $B \subset \Gamma_E$, θα ισχύει

$$[A \cap B]_E = \frac{[A]_E [B]_E}{[\Gamma_E]}. \quad (40)$$

Αν επιλέξουμε $B = A$, τότε παίρνουμε $[A]_E [\Gamma_E] = ([A]_E)^2$, οπότε, αν $[A]_E \neq 0$, θα έχουμε $[A]_E = [\Gamma_E]$, δηλαδή $A = \Gamma_E$, κάτι που είναι αντίθετο στην αρχική υπόθεση $A \subset \Gamma_E$. Άρα το σύστημα είναι εργοδικό.

2. Αν ένα σύστημα έχει την ιδιότητα μίξης, τότε για κάθε συνάρτηση F και για οποιαδήποτε αρχική κατανομή ρ_0 , $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle F_t \rangle = F_{eq}$.

Απόδειξη: Για ευκολία θα υποθέσουμε ότι η αρχική κατανομή ρ_0 αντιστοιχεί σε σταθερή τιμή ενέργειας E , οπότε από τη συνάρτηση F μας ενδιαφέρει μόνο ο περιορισμός της στην επιφάνεια σταθερής ενέργειας Γ_E .

Μπορούμε να προσεγγίσουμε οποιαδήποτε συνάρτηση F με μία διακριτοποιημένη έκφραση, δηλαδή να γράψουμε $F(\xi) = \sum_i f_i \chi_{C_i}(\xi) / [C_i]_E$, όπου C_i περιοχές στο Γ_E

όπου η F παίρνει σχεδόν σταθερή τιμή. Το ίδιο κάνουμε για την αρχική κατανομή ρ_0 , υποθέτοντας για ευκολία ότι αντιστοιχεί σε σταθερή τιμή ενέργειας E . Δηλαδή γράφουμε $\rho_0(\xi) = \sum_j p_j \chi_{D_j}(\xi)/[D_j]_E$, όπου D_j περιοχές της επιφάνειας Γ_E στα οποία η ρ_0 έχει σταθερή τιμή. (Η κανονικοποίηση σημαίνει ότι $\sum_j p_j = 1$.) Με αυτή τη διακριτοποίηση γράφουμε

$$\begin{aligned} \langle F_t \rangle &= \int d\xi \rho_0(\xi) F(L_{-t}(\xi)) = \sum_{i,j} \frac{f_i p_j}{[C_i]_E [D_j]_E} \int_{\Gamma_E} d\xi \chi_{C_i}(L_{-t}\xi) \chi_{D_j}(\xi) \\ &= \sum_{i,j} \frac{f_i p_j}{[C_i]_E [D_j]_E} \int_{\Gamma_E} d\xi \chi_{(C_i)_t \cap D_j}(\xi) = \sum_{i,j} \frac{f_i p_j}{[C_i]_E [D_j]_E} [(C_i)_t \cap D_j]_E. \end{aligned} \quad (41)$$

Αν ικανοποιείται η συνθήκη μίξης τότε $\lim_{t \rightarrow \infty} [(C_i)_t \cap D_j]_E = [C_i]_E [D_j]_E / [\Gamma_E]$, οπότε

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \langle F_t \rangle &= \frac{1}{\Gamma_E} \sum_i f_i \sum_j p_j = \frac{1}{\Gamma_E} \int_{\Gamma} d\xi \delta(E - H(\xi)) \sum_i f_i \chi_{C_i}(\xi) / [C_i]_E \\ &= \frac{1}{\Gamma_E} \int_{\Gamma} d\xi \delta(E - H(\xi)) F(\xi) = F_{eq}. \end{aligned} \quad (42)$$

Δηλαδή στο όριο $t \rightarrow \infty$, οποιαδήποτε ποσότητα τείνει στην τιμή ισορροπίας που αντιστοιχεί στο μέσο ως προς τη μικροκανονική κατανομή. Άρα, ένα σύστημα που ικανοποιεί τη συνθήκη μίξης περιγράφεται ασυμπτωτικά από την μικροκανονική κατανομή.¹⁸

Το ερώτημα είναι βέβαια κατά πόσο τα ενδιαφέροντα φυσικά συστήματα όντως ικανοποιούν τη συνθήκη μίξης. Δεδομένου ότι η συνθήκη μίξης είναι ισχυρότερη από την εργοδικότητα, λιγότερα συστήματα θα την ικανοποιούν, οπότε το αντίστοιχο πρόβλημα του αν όντως χαρακτηρίζει ρεαλιστικά φυσικά συστήματα παραμένει. Έχει αποδειχθεί ότι *αέρια σκληρών σφαιρών* (που τα μόρια θεωρούνται σαν μπάλες του μπιλιάρδου, που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μόνο τη στιγμή της κρούσης τους και ανακλώνται ελαστικά από τα τοιχώματα του δοχείου) ικανοποιούν τη συνθήκη μίξης.

Γενικά, για να ικανοποιηθεί η συνθήκη μίξης είναι απαραίτητη η ύπαρξη μίας δυναμικής ‘αστάθειας’ στις τροχιές παρόμοια μ’ αυτές που εμφανίζεται στα χαοτικά συστήματα: καθώς κάθε περιοχή της επιφάνειας σταθερής ενέργειας επιμερίζεται σε ινίδια που διαχέονται παντού, δύο σημεία που βρίσκονται αρχικά πολύ κοντά μπορεί να βρεθούν ύστερα από κάποιο χρόνο t σε απομακρυσμένες περιοχές της επιφάνειας Γ_E .

2.3.4 Ανάγεται η θερμοδυναμική συμπεριφορά στη στατιστική περιγραφή;

Η συνθήκη μίξης μας επιτρέπει να πάρουμε στο όριο $t \rightarrow \infty$ τη μικροκανονική κατανομή. Μπορούμε να πούμε ότι αν ικανοποιείται σε φυσικά συστήματα, έχει επι-

¹⁸Στα μαθηματικά λέγεται ότι οποιαδήποτε αρχική κατανομή συγκλίνει ασθενώς στη μικροκανονικής κατανομή.

τευχθεί η πλήρης αναγωγή της θερμοδυναμικής καταστάσεων ισορροπίας στη στατιστική μηχανική των συστατικών τους μορίων; Παρότι συχνά θεωρείται δεδομένο ότι η απάντηση είναι καταφατική, υπάρχουν κάποιες σημαντικές επιφυλάξεις.

Κατ' αρχάς είναι το γεγονός ότι η συνθήκη μίξης ισχύει και σε συστήματα με μικρό αριθμό σωματιδίων, για τα οποία δεν έχει νόημα να μιλάμε για θερμοδυναμική συμπεριφορά. Για παράδειγμα, ένας αρμονικός ταλαντωτής σε μία διάσταση ικανοποιεί τετριμένα τη συνθήκη μίξης. Όπως και στην περίπτωση της εργοδικότητας, αυτό σημαίνει ότι η συνθήκη μίξης ίσως είναι αναγκαία για την εμφάνιση θερμοδυναμικής συμπεριφοράς αλλά δεν είναι ικανή.

Αλλά ούτε και ο μεγάλος αριθμός σωματιδίων σε ένα μηχανικό σύστημα εξασφαλίζει θερμοδυναμική συμπεριφορά. Αυτό μπορεί κανείς να το δει με το ακόλουθο πείραμα σκέψης, που αφορά ένα αέριο αποτελούμενο από μακροσκοπικά μόρια.

Έστω N μεταλλικές σκληρές σφαίρες, διαμέτρου $0,1\text{mm}$ και μάζας 10^{-5}g η καθεμία. Αν πάρουμε $N \sim 10^{12}$, μπορούμε να χρησιμοποιούμε τους νόμους για μεγάλων αριθμών, ενώ παράλληλα η ολική μάζα του συστήματος είναι μόλις της τάξης των 100kg , οπότε η ενέργεια λόγω αμοιβαίας βαρυτικής αλληλεπίδρασης να είναι αμελητέα. Τοποθετούμε τις σφαίρες σε ένα σφαιρικό δοχείο, έξω από το βαρυτικό πεδίο της γης και τους δίνουμε αρχικές ταχύτητες που προσεγγίζουν την κατανομή Maxwell με μέσες ταχύτητες $\sqrt{v^2} \simeq 10\text{m/s}$, ώστε να είναι από την αρχή κοντά σε κατάσταση ισορροπίας και να μη χρειαστεί να περιμένουμε πολύ μέχρι να επέλθει ισορροπία. Το δοχείο, όντας σφαιρικό, δεν ασκεί βαρυτικές δυνάμεις στα σωματίδια στο εσωτερικό του, απλά ανακλά τέλεια κάθε σωματίδιο που πέφτει πάνω του.

Ουσιαστικά έχουμε κατασκευάσει ένα μεγάλο σφαιρικό μπιλιάρδο. Αποδεικνύεται ότι συστήματα τέτοιου είδους είναι εργοδικά και ικανοποιούν τη συνθήκη μίξης. Κατά συνέπεια μπορούμε στο όριο μεγάλου χρόνου περιμένουμε ότι θα περιγράφεται από τη μικροκανονική κατανομή. (Για την ακρίβεια, η μικροκανονική κατανομή αναφέρεται σε ένα στατιστικό σύνολο από τέτοια συστήματα.)

Το ερώτημα που τίθεται: αυτό το σύστημα έχει θερμοδυναμική συμπεριφορά;

Από τις εξισώσεις της κινητικής θεωρίας για ιδανικό αέριο, προκύπτει ότι η θερμοκρασία του θα είναι της τάξης του $T \sim \frac{m\sqrt{v^2}}{k_B} \sim 10^{17}\text{K}$. Σύμφωνα, με το μηδενικό θερμοδυναμικό νόμο, η θερμοκρασία είναι καθολικό χαρακτηριστικό όλων των θερμοδυναμικών συστημάτων, άρα οποιοδήποτε θερμοδυναμικό σύστημα έρθει σε επαφή με το 'αέριο' θα πρέπει να εξομοιώσει ανάλογα τη θερμοκρασία του. Αυτό σημαίνει ότι αν τοποθετήσουμε ένα αβγό στο εσωτερικό του δοχείου θα έπρεπε όχι απλά να εξαερωθεί, αλλά να διασπαστούν πλήρως τα άτομά και οι πυρήνες του. Βέβαια στα πλαίσια της μηχανικής περιγραφής, δε συμβαίνει κάτι τέτοιο στο αβγό: απλά κάποια στιγμή θα σπάσει καθώς θα συγκρούονται τα σφαιρίδια πάνω του.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι ένα σύστημα που αποτελείται από μεγάλο αριθμό σωματιδίων δεν είναι αναγκαία θερμοδυναμικό. Η κλίμακα των σωματιδίων που το αποτελούν παίζει ρόλο για τη θερμοδυναμική συμπεριφορά ενός συστήματος, και όχι μόνο ή συμπεριφορά των τροχιών του συστήματος στο χώρο των φάσεων.

Ο ίδιος ο Gibbs είχε τονίσει ότι η μέθοδος που ανέπτυξε ήταν μαθηματικά αφαιρετική:

‘...για να αποφύγω γενικές υποθέσεις για τη φύση των σωματιδίων έπρεπε να καθορίσω μία στατιστική βάση για την ανάπτυξη νόμων που θα πρέπει να ισχύουν ανεξάρτητα από τη φύση των σωματιδίων.’

Το παραπάνω παράδειγμα υποδεικνύει ότι αυτή η αφαίρεση των φυσικών χαρακτηριστικών των σωματιδίων που απαρτίζουν ένα θερμοδυναμικό σύστημα δεν μπορεί να θεωρηθεί απόλυτη και ότι οι βασικές υποθέσεις της θεωρίας του Gibbs μπορεί να ικανοποιούνται και από συστήματα που δεν έχουν θερμοδυναμική συμπεριφορά.

2.4 Καταστάσεις εκτός ισορροπίας

Το επόμενο ερώτημα είναι κατά πόσο η προσέγγιση του Gibbs μπορεί να γενικευτεί για να περιγράψει θερμοδυναμικά συστήματα εκτός ισορροπίας και να οδηγήσει στην απόδειξη του γενικευμένου θερμοδυναμικού νόμου για καταστάσεις εκτός ισορροπίας. Η απλούστερη ιδέα είναι να γενικεύσει κανείς την περιγραφή με τα στατιστικά σύνολα για την περίπτωση που η πυκνότητα πιθανότητας εξαρτάται από το χρόνο ρ_t και να παρακολουθήσει την εξέλιξή της. Θα μπορούσε κανείς να ορίσει την εντροπία Gibbs για την πυκνότητα πιθανότητας ρ_t

$$S_G(t) = - \int d\xi \rho_t \ln \rho_t. \quad (43)$$

και να διερευνήσει κατά πόσο ικανοποιεί τις ιδιότητες που πρέπει να έχει μία θερμοδυναμική συνάρτηση εντροπίας.

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Liouville βλέπουμε ότι

$$\begin{aligned} \dot{S}_{Gibbs} &= - \int d^{3N}q d^{3N}p (1 + \log \rho) \dot{\rho} = \\ &- \int d^{3N}q d^{3N}p \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial(\rho \log \rho)}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial(\rho \log \rho)}{\partial q_i} \right) = 0. \end{aligned} \quad (44)$$

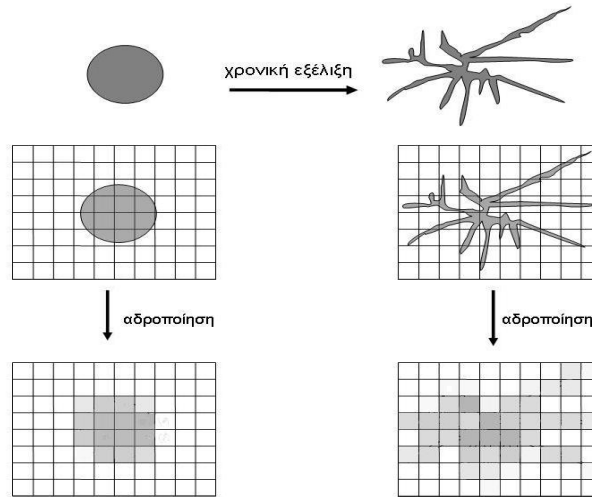
Δηλαδή η τιμή της εντροπίας Gibbs δε μεταβάλλεται στο χρόνο. Αυτό σημαίνει ότι η εντροπία Gibbs δεν αντιπροσωπεύει καλά τη θερμοδυναμική εντροπία, γιατί δεν επιτρέπει τη διατύπωση του 2ου θερμοδυναμικού νόμου για καταστάσεις εκτός ισορροπίας.

Ο Gibbs πρότεινε μία ενδιαφέρουσα λύση, βασιζόμενος στη συμπεριφορά των συστημάτων με την ιδιότητα μίξης. Πρότεινε ότι η στατιστική περιγραφή πρέπει να γίνει μέσω μίας αδροποιημένης (coarse grained) κατανομής πιθανότητας. Η ιδέα του είναι ότι σε ένα σύστημα που ικανοποιεί την ιδιότητα μίξης δεν μπορεί κανείς να παρακολουθήσει με πλήρη ακρίβεια την εξέλιξη της αρχικής κατάστασης, λόγω

ακριβώς της λεπτής υφής που αποκτά η κατανομή κατά τη χρονική εξέλιξη (θυμηθείτε την αναλογία με τη σταγόνα μελανιού). Οπότε κανείς χωρίζει το χώρο των φάσεων Γ σε ισομεγέθεις κυψελίδες C_i και ορίζει την αδροποιημένη πυκνότητα πιθανότητας $\rho^{c.g.}$ ως

$$\rho^{c.g.}(\xi) = \frac{\int_{C_i(\xi)} d\xi \rho_\xi}{\int_{C_i(\xi)} d\xi}, \quad (45)$$

όπου $C_i(\xi)$ είναι η κυψελίδα στην οποία εμπεριέχεται το σημείο ξ . Δηλαδή θεωρούμε ότι έχουμε μια μέγιστη διακριτική ικανότητα για την παρακολούθηση του συστήματος στο μικροσκοπικό επίπεδο, εξαιτίας της οποίας η λεπτή δομή που προκαλείται λόγω της μίξης δεν μπορεί να παρακολουθηθεί. Η επιλογή της κλίμακας αδροποίησης είναι μάλλον αυθαίρετη. Δεν υπάρχει κάποια φυσική παράμετρος που να την επιλέγει με μοναδικό τρόπο για όλα τα φυσικά συστήματα,¹⁹ αλλά κάθε περίπτωση πρέπει να μελετηθεί ξεχωριστά.



Σχήμα 10: Μία αρχική κατανομή στο χώρο των φάσεων, που αντιστοιχεί σε μία περιοχή εξελίσσεται σε μία ακανόνιστη. Η αδροποίηση της αρχικής και της τελικής κατανομής έχει ως αποτέλεσμα η δεύτερη να εκτείνεται σε περισσότερες κυψελίδες και να έχει μεγαλύτερη εντροπία. Η διαφορετικές σκιές του γκρίζου αντιστοιχούν σε διαφορετικές μέσες τιμές της πυκνότητας σε κάθε κυψελίδα.

Η ιδέα του Gibbs δε δουλεύει ικανοποιητικά. Η αντίστοιχη εντροπία (γνωστή ως αδροποιημένη εντροπία Gibbs) μεν ορίζεται:

$$S_G^{c.g.}(t) = - \int d\xi \rho_t^{c.g.}(\xi) \ln \rho_t^{c.g.}(\xi), \quad (46)$$

¹⁹Η χβαντική κλίμακα \hbar είναι πολύ μικρή για αδροποίηση, καθώς οι περιοχές C_i πρέπει να είναι αρκετά μεγάλες, ώστε να έχει νόημα η κλασική περιγραφή της μίξης.

αλλά δεν οδηγεί σε γενικευμένο δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο. Αποδεικνύεται ότι η παραπάνω ποσότητα ικανοποιεί τη σχέση $S_G^{c.g.}(t) \geq S^{c.g.}(0)$, αλλά αυτή δεν επαρκεί για την απόδειξη του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου, γιατί αυτός θα ισοδυναμούσε με τη συνθήκη $S^{c.g.}(t) \geq S^{c.g.}(t')$.

Ωστόσο η ιδέα του Gibbs ήταν πολύ ενδιαφέρουσα. Μελετήθηκε λεπτομερώς στη συνέχεια και αποτελεί μία από τις σημαντικότερες σχολές όσον αφορά την κατανόηση της στατιστικής μηχανικής εκτός ισορροπίας. Συγκεκριμένα, η μελέτη συστημάτων εκτός ισορροπίας, θεωρώντας την εξέλιξη μία πυκνότητας πιθανότητας ρ στο χώρο των φάσεων, που περιγράφει ένα στατιστικό σύνολο έχει τα ακόλουθα δύο χαρακτηριστικά.

1. Απαιτείται κάποιος βαθμός αδροποίησης της περιγραφής. Η πλήρης περιγραφή με τις εξισώσεις Χάμιλτον δίνει πάντα σταθερή εντροπία. Υπάρχουν διαφορετικές συνταγές για το πώς γίνεται η αδροποίηση, αλλά ως τώρα καμιά θεμελιώδης δικαιολόγηση που να ισχύει καθολικά.
2. Είναι απαραίτητο να περιορίσει κανείς τις δυνατές αρχικές συνθήκες του συστήματος (δηλαδή την αρχική πυκνότητα πιθανότητας), αλλιώς δεν προκύπτει θερμοδυναμική συμπεριφορά. Ωστόσο αυτοί οι περιορισμοί αποτελούν επιπλέον υποθέσεις χωρίς κάποια θεμελιώδη δικαιολόγηση από τη μικροσκοπική θεωρία.

Αλλά ακόμα κι αυτές οι υποθέσεις δεν αρκούν για να οδηγήσουν στην απόδειξη του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής για καταστάσεις εκτός ισορροπίας. Επιπλέον υποθέσεις είναι απαραίτητες. Συνήθως αυτές παίρνουν τη μορφή μιας υπόθεσης επανατυχαιοποίησης (rerandomization), δηλαδή ότι σε κάθε χρονική στιγμή το σύστημα ξεχνά το παρελθόν του και εξελίσσεται μόνο στη βάση της πληροφορίας που περιέχεται την παρούσα στιγμή. Αυτή η διατύπωση φαίνεται δυσνόητη και είναι αν δεν τη δει κανείς σε συγκεκριμένα φυσικά παραδείγματα. Ένα τέτοιο μας προσφέρεται από την εξίσωση του Boltzmann κεφάλαιο 3 και η απλούστερη περίπτωση από το μοντέλο του Kac στο κεφάλαιο 4.

Αυτό που προκύπτει από την ως τώρα συζήτηση, είναι ότι οποιαδήποτε περιγραφή θερμοδυναμικής εκτός ισορροπίας πρέπει να εισαγάγει πολλές και μη-τετριμμένες υποθέσεις, επιπλέον αυτών που αφορούν τη μικροσκοπική δυναμική των φυσικών συστημάτων. Η κατανόηση αυτών των υποθέσεων και η αναζήτηση ενός ενοποιητικού πλαισίου είναι το βασικό πρόβλημα της θεμελίωσης της στατιστικής μηχανικής.

2.5 Ασκήσεις

1. Δείξτε ότι η διασπορά της ενέργειάς ενός συστήματος που περιγράφεται από την κανονική κατανομή δίνεται από τη σχέση $(\delta E) = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$, όπου Z η συνάρτηση επιμερισμού. Υπολογίστε το δE για ένα ιδανικό αέριο N σωματιδίων μάζας m και γράψτε το λόγο $\delta E/\bar{E}$. Για ποια τιμή του N παίρνει το $\delta E/\bar{E}$ τιμή 0,001; Ποιο είναι το χαρακτηριστικό μέγεθος μίας περιοχής που αντιστοιχεί σ' αυτήν την τιμή του N για

κανονικές συνθήκες;

Γιατί πιστεύετε ότι στη συντριπτική πλειοψηφία των εφαρμογών της θεωρίας του Gibbs χρησιμοποιείται η κανονική κατανομή;

2. Υπολογίστε την εντροπία Gibbs $S_{Gibbs} = - \int d\xi \rho_c(\xi) \ln(h^{3N} \rho_c(\xi))$ για ένα ιδανικό αέριο N σωματιδίων μάζας m σε όγκο V , όπου ρ_c η κανονική κατανομή. Γράψτε το αποτέλεσμα σα συνάρτηση της μέσης ενέργειας \bar{E} .

Στη συνέχεια, υπολογίστε την εντροπία Gibbs, για τη μικροκανονική κατανομή από τη σχέση

$$S_{Gibbs} = \ln \left(\frac{[\Gamma_E] \delta E}{h^{3N}} \right), \quad (47)$$

όπου $[\Gamma_E]$ ο όγκος της επιφάνειας σταθερής ενέργειας. Συγκρίνετε τα δύο αποτελέσματα.

Δίνεται ότι ο όγκος μίας μπάλας n διαστάσεων ακτίνας R είναι $\frac{\pi^{n/2}}{(n/2)!} R^n$. Στους υπολογισμούς χρησιμοποιείτε τον τύπο του Stirling.

3. Έστω σύστημα N διάκριτων βαθμών ελευθερίας s_i , $i = 1, \dots, N$, που παίρνουν τιμές 0 και 1. Η Χαμιλτονιανή του συστήματος δίνεται από τη σχέση $H = b \sum_i s_i$, όπου b σταθερά. Χρησιμοποιείτε την κανονική κατανομή για να βρείτε τη σχέση μέσης ενέργειας και θερμοκρασίας. Χρησιμοποιείτε τη μικροκανονική κατανομή για να βρείτε την εντροπία σα συνάρτηση της ενέργειας και στη συνέχεια από τη σχέση $T^{-1} = \frac{\partial S}{\partial E}$ βρείτε τη σχέση ενέργειας - θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα ταυτίζονται;

4. Για ένα σύστημα N σωματιδίων σε επαφή με μία δεξαμενή θερμότητας σε θερμοκρασία T , η εξελίξη της πυκνότητας στο χώρο των φάσεων δε δίνεται από την εξίσωση Liouville, αλλά από την εξίσωση

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\} + \gamma \sum_{i=1}^N \frac{\partial(\rho \mathbf{p}_i)}{\partial \mathbf{p}_i} + m\gamma T \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}_i^2}, \quad (48)$$

όπου $H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ η Χαμιλτόνια του συστήματος, και γ σταθερά που δείχνει την ένταση της σύζευξης του αερίου με τη δεξαμενή.

α) Δείξτε ότι η κανονική κατανομή για θερμοκρασία T είναι λύση της εξίσωσης εξελίξης. (Αυτό σημαίνει ότι το αντίστοιχο στατιστικό σύνολο περιγράφεται ασυμπτωτικά από την κανονική κατανομή).

β) Δείξτε ότι η πληροφοριακή εντροπία $S = - \int d\xi \rho \ln \rho$ αυξάνει με το χρόνο: $\dot{S} \geq 0$.

5. Σε ένα ιδανικό αέριο τα μόριά του θεωρούνται ότι κινούνται ελεύθερα εκτός από τις στιγμές που συγκρούονται ελαστικά με τα τοιχώματα του δοχείου. Αυτό σημαίνει ότι για N μόρια, υπάρχουν N σταθερές της κίνησης (η ενέργεια κάθε μορίου), οπότε

το σύστημα δεν είναι εργοδικό. Πώς δικαιολογείται η χρήση της μικροκανονικής κατανομής για την περιγραφή του αερίου σε κατάσταση ισορροπίας;

3 Η θεώρηση του Boltzmann

3.1 Μακροκαταστάσεις και εντροπία

Ο Boltzmann, ορίζει την εντροπία σε μεμονωμένο σύστημα πολλών σωματιδίων, χωρίς να καταφύγει στη χρήση στατιστικών συνόλων. Ο τρόπος με το οποίο αυτό επιτυγχάνεται είναι με την εισαγωγή της έννοιας της μακροκατάστασης.

Ορίζουμε ως μικροκατάσταση, τη λεπτότερη (finest-grained) και ακριβέστερη περιγραφή που μπορεί να γίνει σε ένα φυσικό σύστημα. Στην κλασική μηχανική, αυτή αντιστοιχεί σε ένα σημείο του χώρου των φάσεων Γ .

Μια μακροκατάσταση ορίζεται ως ένα υποσύνολο του χώρου των φάσεων που περιέχει ένα μεγάλο αριθμό μικροκαταστάσεων. Ο χώρος των φάσεων Γ επιμερίζεται σε τέτοια υποσύνολα, έτσι ώστε κάθε σημείο του Γ , να περιέχεται σε μία και μόνο μακροκατάσταση. Σε μία μακροσκοπική περιγραφή ενός συστήματος μπορούμε να ξεχωρίσουμε μόνο τις μακροκαταστάσεις και να περιγράψουμε την εξέλιξή τους στο χρόνο.

Έστω ότι το υποσύνολο C του Γ αντιστοιχεί σε μία μακροκατάσταση και ότι $[C]$ είναι ο όγκος του. Αν ένα μακροσκοπικό σύστημα βρίσκεται σ' αυτή τη μακροκατάσταση, η εντροπία του κατά Boltzmann ισούται με

$$S_B = \ln[C]. \quad (49)$$

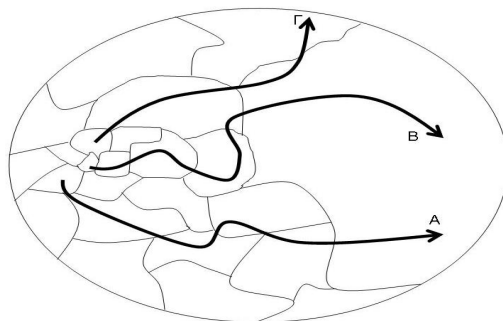
Ο λόγος που απ' όλες τις δυνατές συναρτήσεις του όγκου C επιλέγεται ο λογάριθμος για τον ορισμό της εντροπίας είναι η ιδιότητα της προσθετικότητας. Έστω ότι έχουμε δύο μη αλληλεπιδρώντα συστήματα με χώρους φάσεων Γ_1 και Γ_2 . Το ολικό σύστημα αντιστοιχεί έχει χώρο φάσεων $\Gamma_1 \times \Gamma_2$. Αν το σύστημα 1 βρίσκεται στη μακροκατάσταση C και το 2 στη μακροκατάσταση D , τότε το όλο σύστημα βρίσκεται στη μακροκατάσταση $C \times D$, ο όγκος της οποίας είναι $[C \times D] = [C][D]$. Αν η εντροπία είναι συνάρτηση μόνο του όγκου της μικροκατάστασης, τότε η ιδιότητα της προσθετικότητας σημαίνει ότι $S([C][D]) = S([C]) + S([D])$ που ισχύει μόνο αν $S([C]) = \ln[C]$.

Για τον υπολογισμό της εντροπίας Boltzmann συνήθως επιμερίζουμε το χώρο των φάσεων σε στοιχειώδεις περιοχές όγκου v πολύ μικρότερου από του όγκου των μικροκαταστάσεων, και γράφουμε $S_B = \ln([C]/v)$, για να είναι αδιάστατο το όρισμα στο λογάριθμο. Η αντιστοίχιση με την κβαντική θεωρία μας δίνει προτιμητέα επιλογή $v = h^{3N}$, για ένα σύστημα N σωματιδίων. Η ποσότητα $[C]/v$ είναι ο αριθμός $\Omega(C)$ των μικροκαταστάσεων στη μακροκατάσταση C , οπότε γράφουμε

$$S_B = \ln \Omega(C). \quad (50)$$

Σύμφωνα με τη θεώρηση του Boltzmann, ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος οφείλεται στο γεγονός ότι ένα σύστημα που ξεκινά από μακροκατάσταση μικρής εντροπίας θα τείνει να βρεθεί σε μακροκαταστάσεις ολοένα και μεγαλύτερης εντροπίας κατά τη διάρκεια της εξέλιξης του, γιατί οι δεύτερες απλά καταλαμβάνουν περισσότερο όγκο στο χώρο των φάσεων και είναι πιο πιθανό να περάσει η τροχιά του συστήματος μέσα από αυτές. Αυτό σημαίνει ότι ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής ικανοποιείται μόνο στατιστικά: υπάρχουν και τροχιές που θα παραβιάζουν το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο για κάποιο χρονικό διάστημα, όπως και 'αντιθερμοδυναμικές' τροχιές που τον παραβιάζουν καθόλη την ιστορία τους. Ωστόσο αυτού του είδους οι τροχιές είναι συγκριτικά λιγότερες και κατά συνέπεια η παραβίαση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου είναι πιο σπάνια.

Αυτή η στατιστική ερμηνεία της εντροπίας προϋποθέτει ότι η πιθανότητα να βρεθεί μία τροχιά σε μία περιοχή αυξάνει αναλογικά με το μέγεθος της περιοχής. Δηλαδή οι τροχιές του συστήματος πρέπει να διασχίζουν ίσους όγκους σε ίσα χρονικά διαστήματα, μία απαίτηση που όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο προϋποθέτει ότι το σύστημά υπό μελέτη είναι εργοδικό.



Σχήμα 11: Ο ξώρος των φάσεων ενός συστήματος χωρίζεται σε περιοχές, κάθε μία από τις οποίες αντιστοιχεί σε μία μακροκατάσταση. Οι τροχιές A και B είναι τυπικές: πηγαινούν από μακροκαταστάσεις μικρού όγκου σε μακροκαταστάσεις μεγάλου όγκου, και κατά συνέπεια ικανοποιούν το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο. Η τροχιά Γ είναι μη-τυπική: ενώ πηγαίνει αρχικά σε μακροκαταστάσεις μεγαλύτερου όγκου, κάποια στιγμή πάει σε μακροκατάσταση μικρότερου όγκου από αυτήν που ήταν πριν. Προσοχή, το διάγραμμα δεν αντιστοιχεί σε ρεαλιστικούς σχετικούς όγκους μακροκαταστάσεων: ο όγκος των μακροκαταστάσεων αυξάνει εκθετικά με την εντροπία.

Επαναλαμβάνουμε τη βασικότερη εννοιολογική διαφορά μεταξύ των προσεγγίσεων του Gibbs και του Boltzmann. Στην πρώτη χρησιμοποιείται ένα στατιστικό σύνολο για τον ορισμό των φυσικών ποσοτήτων (όπως η εντροπία), στη δεύτερη γίνεται αναφορά σε μεμονωμένα συστήματα και είναι κατά συνέπεια πιο κοντά στη λογική της θερμοδυναμικής. Για πολλούς, η θεώρηση του Boltzmann είναι πιο θεμελιώδης και η εισαγωγή των στατιστικών συνόλων από τον Gibbs είναι κυρίως θέμα μαθηματικής τεχνικής, προκειμένου να περιγράψει το στατιστικό χαρακτήρα του 2ου

θερμοδυναμικού νόμου.

Επί του παρόντος δεν υπάρχει κανόνας για τον ορισμό της μικροκατάστασης που να ισχύει καθολικά σε όλα τα φυσικά συστήματα. Ωστόσο ο Boltzmann πέτυχε να δώσει έναν τέτοιο προσδιορισμό για τα αραιά αέρια, ο οποίος μάλιστα οδήγησε και σε ένα από τα πιο διάσημα αποτελέσματα στην ιστορία της φυσικής: την απόδειξη του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου, που είναι γνωστή ως *θεώρημα H*.

3.2 Η εξίσωση Boltzmann και το θεώρημα H

3.2.1 Προσδιορισμός των μακροκαταστάσεων

Στη μελέτη των αερίων, ο Boltzmann υπέθεσε ότι είναι αρκετά αραιά ώστε οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων να είναι ασήμαντες εκτός από τις στιγμές που βρίσκονται τόσο κοντά ώστε να συγκρούονται. Ωστόσο, τα αέρια πρέπει να είναι τουλάχιστον τόσο πυκνά, ώστε οι συγκρούσεις μεταξύ των μορίων να είναι πολύ συχνότερες από τις κρούσεις με τα τοιχώματα του δοχείου που τα περιέχει.

Έστω ότι το αέριο αποτελείται από N σωματίδια. Ο χώρος των φάσεων του είναι $\Gamma = R^{6N}$ και τα σημεία του αποτελούν τις μικροκαταστάσεις του συστήματος.

Ο Boltzmann όρισε τις μακροκαταστάσεις για αυτό το σύστημα ως εξής. Έστω ο χώρος $\mu = R^6$, ο οποίος ταυτίζεται με το χώρο των φάσεων ενός σωματιδίου. Επιμερίζουμε το χώρο μ σε ίσες κυψελίδες C_i , όγκου $\Delta V = (\Delta x)^3(\Delta p)^3$ η καθεμία. Κάθε ξεχωριστή κατανομή των N σωματίων μέσα στις κυψελίδες C_i του μ αντιστοιχεί σε μία μακροκατάσταση του συστήματος. Αυτό σημαίνει ότι μία μακροκατάσταση προσδιορίζεται από την ακολουθία αριθμών $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$, όπου n_i είναι ο αριθμός των σωματιδίων τα οποία έχουν τιμές θέσης και ταχύτητας μέσα στην κυψελίδα C_i . Προφανώς ισχύει $\sum_i n_i = N$.

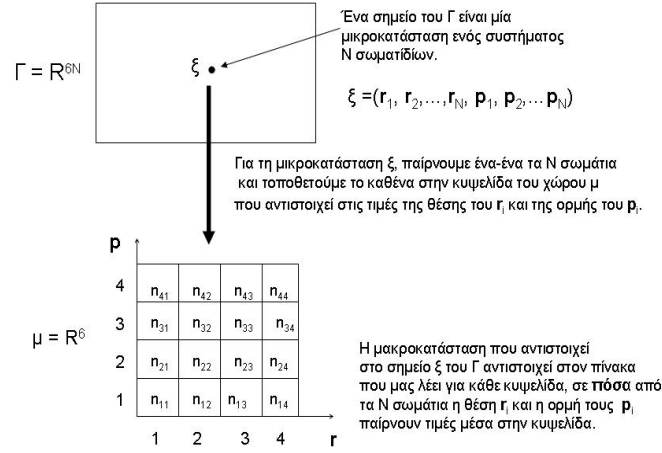
Για τη συνέχεια είναι βολικό να επιμερίσουμε κάθε κυψελίδα σε στοιχειώδεις περιοχές πολύ μικρού όγκου v , έτσι ώστε κάθε κυψελίδα C_i να περιέχει $M \gg 1$ τέτοιες περιοχές. Θεωρούμε ότι οι θέσεις και ορμές των σωματιδίων προσδιορίζονται το πολύ μέχρι ακρίβεια ίση με v . Αν εντός μιας κυψελίδας βρίσκονται n σωματίδια, αυτά μπορούν να κατανεμηθούν στις M στοιχειώδεις περιοχές με $\frac{M!}{n!(M-n)!}$ διαφορετικούς τρόπους. Οπότε για μια μακροκατάσταση που χαρακτηρίζεται από την ακολουθία $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ θα αντιστοιχεί σε

$$\Omega(\{n_i\}) = \prod_i \frac{M!}{n_i!(M - n_i)!}. \quad (51)$$

διαφορετικές μικροκαταστάσεις.

Η εντροπία Boltzmann είναι ο λογάριθμος του αριθμού των μικροκαταστάσεων σε μια μακροκατάσταση

$$S_B[\{n_i\}] = \ln \Omega(\{n_i\}), \quad (52)$$



Σχήμα 12: Ο ορισμός των μακροκαταστάσεων για το αραιό αέριο κατά Boltzmann.

Υποθέτοντας ότι τόσο το M όσο και το n_i είναι μεγάλοι αριθμοί (μια υπόθεση που δεν ισχύει σε ένα εξαιρετικά αραιό αέριο), χρησιμοποιούμε τον τύπο του Stirling $\log n! \simeq n \ln n - n$ για τον υπολογισμό της εντροπίας Boltzmann. Θεωρώντας επίσης ότι $n_i/M \ll 1$ παίρνουμε

$$S_B[\{n_i\}] = - \sum_i (n_i \ln \frac{n_i}{M} - n_i) = - \sum_i n_i \ln \frac{n_i}{M} + N. \quad (53)$$

Καθώς $M = \Delta V/v$, ισχύει ότι $n_i/M = v n_i/\Delta V = v f_i$, όπου $f_i = n_i/V$ είναι η πυκνότητα σωματιδίων στην κυψελίδα C_i . Από αυτή τη σχέση παίρνουμε

$$S_B[\{n_i\}] = -\Delta V \sum_i f_i (\ln(v f_i)) + N. \quad (54)$$

Για να πάρουμε το συνεχές όριο με μαθηματικά συνεπή τρόπο, είναι βολικό να χρησιμοποιήσουμε μονάδες όπου ο όγκος του χώρου των φάσεων είναι αδιάστατος και να επιλέξουμε $v = 1$.²⁰ Θεωρούμε ότι το μέγεθος V των κυψελίδων (ενώ πολύ μεγαλύτερο του v) είναι πολύ μικρό σε σχέση με τη διακρισιμότητα που επιτρέπει η μακροσκοπική παρατήρηση. Στο συνεχές όριο θα θεωρήσουμε ότι το $\Delta V = (\Delta x)^3 (\Delta p)^3$ τείνει στο μηδέν. Τότε $f_i \rightarrow f(\mathbf{x}, \mathbf{p})$, δηλαδή ορίζεται μία συνάρτηση πυκνότητας σωματιδίων $f(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ στο χώρο μ , η οποία ικανοποιεί τη σχέση κανονικοποίησης $\int d\mathbf{x} d\mathbf{p} f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = N$.

²⁰Η συμφωνία με την κβαντική θεωρία απαιτεί $v = h$.

Η εντροπία Boltzmann γράφεται

$$S_B[f] = - \int d^3x d^3p f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \log f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) + N, \quad (55)$$

Παρατηρούμε ότι η εντροπία Boltzmann παίρνει τη μορφή $S_B = - \int d^3x s(x)$, όπου $s(x)$ είναι μία πυκνότητα εντροπίας, $s(\mathbf{x}) = - \int d^3p f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \log f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) + n(x)$, όπου $n(\mathbf{x}) = \int d^3p f(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ η πυκνότητα σωματιδίων του αερίου. Αυτό είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον, γιατί δεν υπάρχει κανένας πρότερος λόγος να ορίζεται πυκνότητα εντροπίας στο χώρο, και σημαίνει ότι η εντροπία Boltzmann είναι τοπική στο χώρο.

3.2.2 Η εξίσωση εξέλιξης

Είδαμε ότι η βασική μεταβλητή για την περιγραφή των μακροκαταστάσεων είναι η πυκνότητα $f(\mathbf{x}, \mathbf{p})$. Αν δεν υπήρχαν οι κρούσεις μεταξύ μορίων τότε η συνάρτηση f θα συμπεριφερόταν όπως η πυκνότητα πιθανότητα στο χώρο των φάσεων για ένα ελεύθερο σωματίο, δηλαδή θα εξελίσσταν κάτω από την εξίσωση του Liouville

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} = 0. \quad (56)$$

Για την περιγραφή ενός πραγματικού αερίου πρέπει να προσθέσουμε δύο επιπλέον όρους: έναν που προέρχεται από τις συγκρούσεις μεταξύ των μορίων και έναν που προέρχεται από τις συγκρούσεις των μορίων με τα τοιχώματα του δοχείου. Αν υποθέσουμε ότι το αέριο, παρότι αραιό, είναι αρκετά πυκνό ώστε ένα μόριο να συγκρουστεί πολλές φορές με άλλα μόρια προτού συγκρουστεί με τα τοιχώματα του δοχείου,²¹ τότε μπορούμε να αγνοήσουμε το δεύτερο όρο και να επικεντρωθούμε αποκλειστικά στις κρούσεις μεταξύ των μορίων.

Για να συγκρουστεί ένα μόριο με ένα άλλο πρέπει να βρίσκονται κοντά, δηλαδή να περιέχονται σε κυψελίδες με ίδιες τιμές του \mathbf{x} . Ας περιοριστούμε σε κυψελίδες που χαρακτηρίζονται από κοινή τιμή του \mathbf{x} . Θα γράφουμε ως $n(\mathbf{p})$ τον αριθμό σωματιδίων που βρίσκονται στην κυψελίδα που χαρακτηρίζεται από τιμές \mathbf{x} και \mathbf{p} . Ο αριθμός $n(\mathbf{p})$ αυξάνεται μετά από μία κρούση, όταν δύο σωματίο με ορμές \mathbf{p}' και $\tilde{\mathbf{p}}'$ συγκρούονται και αποκτούν ορμές \mathbf{p} και $\tilde{\mathbf{p}}$ αντίστοιχα. Εντός ενός χρόνου δt ο αριθμός $n(\mathbf{v})$ θα αυξάνεται κατά

$$\sum_{\mathbf{p}', \tilde{\mathbf{p}}', \tilde{\mathbf{p}}} n(\mathbf{p}') n(\tilde{\mathbf{p}}') \times [\text{πιθανότητα να συμβεί η κρούση } \mathbf{p}' + \tilde{\mathbf{p}}' \rightarrow \mathbf{p} + \tilde{\mathbf{p}} \text{ σε χρόνο } \delta t]. \quad (57)$$

Αντίστροφα, η κρούση $\mathbf{p} + \tilde{\mathbf{p}} \rightarrow \mathbf{p}' + \tilde{\mathbf{p}}'$ θα οδηγεί σε μείωση του αριθμού $n(\mathbf{p})$ κατά

$$\delta t \sum_{\mathbf{p}', \tilde{\mathbf{p}}', \tilde{\mathbf{p}}} n(\mathbf{p}) n(\tilde{\mathbf{p}}) \times [\text{πιθανότητα να συμβεί η κρούση } \mathbf{p} + \tilde{\mathbf{p}} \rightarrow \mathbf{p}' + \tilde{\mathbf{p}}' \text{ σε χρόνο } \delta t]. \quad (58)$$

²¹ Αυτό σημαίνει ότι η μέση ελεύθερη διαδρομή στο αέριο πρέπει να είναι πολύ μικρότερη από το μέγεθος του δοχείου.

Στις παραπάνω εκφράσεις, ο Boltzmann έχει κάνει τη βασική υπόθεση ότι δεν υπάρχει στατιστικός συσχετισμός μεταξύ του αριθμού των σωματιδίων με ορμή \mathbf{p} και του αριθμού των σωματιδίων με ορμή \mathbf{p}' στη θέση x .

Για το επόμενο βήμα, χρειάζεται μία επιπλέον υπόθεση, ότι η πιθανότητα για να συμβεί μία κρούση $\mathbf{p} + \tilde{\mathbf{p}} \rightarrow \mathbf{p}' + \tilde{\mathbf{p}}'$ σε διάστημα δt είναι ανεξάρτητη από το χρόνο και από τη θέση \mathbf{x} .

Με δεδομένη αυτήν την υπόθεση, η πιθανότητα για την πραγματοποίηση μίας τέτοιας κρούσης πρέπει να είναι ανεξάρτητη από το σύστημα αναφοράς. Οπότε είναι ανεξάρτητη της ορμής του κέντρου μάζας των δύο σωματιδίων: $\mathbf{p} + \tilde{\mathbf{p}}$, η οποία λόγω της διατήρησης της ορμής ισούται με $\mathbf{p}' + \tilde{\mathbf{p}}'$. Θα εξαρτάται μόνο από τις σχετικές ορμές των σωματιδίων $\mathbf{p} - \tilde{\mathbf{p}}$ και $\mathbf{p}' - \tilde{\mathbf{p}}'$. Αν επιπλέον η κρούση θεωρηθεί ελαστική θα ισχύει $|\mathbf{p} - \tilde{\mathbf{p}}| = |\mathbf{p}' - \tilde{\mathbf{p}}'| = p_r$, οπότε η πιθανότητα κρούσης εξαρτάται μόνο από το μέτρο της ορμής p_r και από τα μοναδιαία διανύσματα κατεύθυνσης της σχετικής ορμής πριν την κρούση $\mathbf{n} = (\mathbf{p} - \tilde{\mathbf{p}})/p_r$ και μετά την κρούση $\mathbf{n}' = (\mathbf{p}' - \tilde{\mathbf{p}}')/p_r$.

Έστω $\sigma(\mathbf{n}, \mathbf{n}', p_r)$ η ενεργός διατομή για την παραπάνω κρούση. Σε χρόνο δt ένα μόριο που χαρακτηρίζεται από τιμές p_r , \mathbf{n} θα σαρώσει όγκο ίσο με $\sigma(\mathbf{n}, \mathbf{n}', p_r)(p_r/m)\delta t$. Δεδομένου ότι μία κυψελίδα αντιστοιχεί σε περιοχή του φυσικού χώρου με όγκο $(\Delta x)^3$, η πιθανότητα για μία κρούση $\mathbf{p} + \tilde{\mathbf{p}} \rightarrow \mathbf{p}' + \tilde{\mathbf{p}}'$ θα είναι $\frac{1}{(\Delta x)^3} \sigma(\mathbf{n}, \mathbf{n}', p_r)(p_r/m)\delta t$. Άρα ο αριθμός κρούσεων ανά μονάδα όγκου και ανά μονάδα χρόνου θα ισούται με

$$\sum_{\tilde{\mathbf{p}}, \mathbf{p}', \tilde{\mathbf{p}}'} \frac{n(\mathbf{p})}{(\Delta x)^3} \frac{n(\tilde{\mathbf{p}})}{(\Delta x)^3} \frac{p_r}{m} \sigma(\mathbf{n}, \mathbf{n}', p_r), \quad (59)$$

και αντίστοιχα για την κρούση $\mathbf{p}' + \tilde{\mathbf{p}}' \rightarrow \mathbf{p} + \tilde{\mathbf{p}}$.

Η έκφραση (59) για τον αριθμό των κρούσεων είναι είναι γνωστή ως Stosszahlansatz (υπόθεση για τον αριθμό των κρούσεων). Το Stosszahlansatz μαζί με την υπόθεση απουσίας στατιστικών συσχετίσεων μεταξύ των ορμών των μορίων καλούνται *υπόθεση μοριακού χάους*.²² Η υπόθεση του μοριακού χάους είναι μία ειδική περίπτωση υπόθεσης επανατυχαιοποίησης που είναι απαραίτητες για την απόδειξη του 2ου θερμοδυναμικού νόμου εκτός ισορροπίας, όπως αναφέραμε στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Η υπόθεση του μοριακού χάους οδηγεί στην ακόλουθη ολοκληροδιαφορική εξίσωση για την εξέλιξη της $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} = C(f), \quad (60)$$

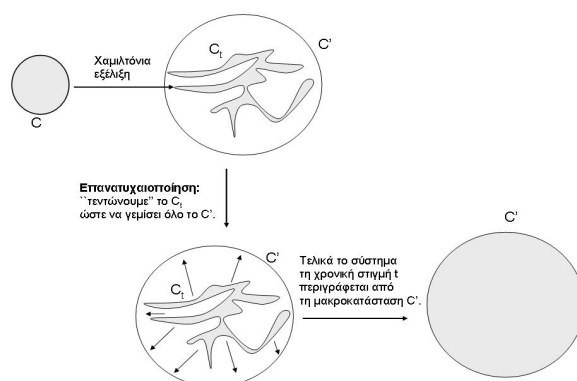
όπου $C(f)$ το λεγόμενο *ολοκλήρωμα κρούσης* (collision kernel)

$$C(f) = \int d^3\tilde{\mathbf{p}} d\mathbf{n}' [f(\mathbf{x}, \mathbf{p}')f(\mathbf{x}, \tilde{\mathbf{p}}') - f(\mathbf{x}, \mathbf{p})f(\mathbf{x}, \tilde{\mathbf{p}})] \frac{p_r}{m} \sigma(\mathbf{n}|\mathbf{n}'; v_r), \quad (61)$$

²²Το αποτέλεσμα μίας κρούσης δύο σωματιδίων μπορεί να οδηγήσει σε στατιστικές συσχετίσεις μεταξύ τους, όπως για παράδειγμα στο μπιλιάρδο μια σφαίρα μπορεί να ακολουθεί από πίσω μια άλλη, ή να φύγει προς ακριβώς αντίθετη κατεύθυνση. Η υπόθεση μοριακού χάους μας λέει ότι οι συσχετισμοί τέτοιου είδους καταστρέφονται από ακόλουθες συγκρούσεις και δεν παραμένει καμία μνήμη τους.

Η εξίσωση (60) καλείται εξίσωση Boltzmann.

Το βασικό χαρακτηριστικό της εξίσωσης Boltzmann είναι ότι είναι *αυτόνομη*, δηλαδή εξαρτάται μόνο από τις τιμές της ποσότητας f που περιγράφει τη μακροκατάσταση του συστήματος. Αν ξεκινούσε κανείς από την πλήρη περιγραφή στο χώρο των φάσεων και υπολόγιζε την εξέλιξη της f με ακριβή τρόπο δε θα έπαιρνε αυτήν την εξίσωση. Κάτω από τις εξισώσεις Χάμιλτον μία περιοχή C του χώρου των φάσεων που αντιστοιχεί σε μακροκατάσταση, θα εξελιχθεί σε μία άλλη περιοχή C_t που γενικά δε θα είναι μακροκατάσταση. Δηλαδή, οι εξισώσεις Χάμιλτον δεν πηγαίνουν μακροκαταστάσεις σε μακροκαταστάσεις ακριβώς, παρά μόνο προσεγγιστικά. Αυτό σημαίνει ότι κανένα αυτόνομο σύστημα εξισώσεων για τις μακροκαταστάσεις δεν μπορεί να προέλθει από τις εξισώσεις Χάμιλτον.



Σχήμα 13: Σ' αυτό το διάγραμμα παρουσιάζεται η γενική λογική της προσέγγισης Boltzmann. Έστω το σύστημα βρίσκεται αρχικά στη μακροκατάσταση C . Κάτω από τις εξισώσεις Χάμιλτον, το C πηγαίνει σε μία περιοχή του χώρου των φάσεων C_t . Η περιοχή C_t δεν είναι μακροκατάσταση, αλλά μπορεί να περιέχεται σε μία μακροκατάσταση C' . Εδώ επεισέρχεται μία συνθήκη επανατυχαιοποίησης, όπως αυτή του μοριακού χάους, σύμφωνα με την οποία η περιοχή C_t 'τεντώνεται' ώστε να γεμίσει τη C' . Μετά από την επανατυχαιοποίηση λέμε ότι η μακροκατάσταση τη στιγμή t είναι η C' , οπότε εξέλιξη στο μακροσκοπικό επίπεδο έδωσε $C \rightarrow C'$ για χρόνο t . Καθώς η C' είναι μεγαλύτερη από τη C , η εντροπία αυξάνει.

3.2.3 Ιδιότητες του ολοκληρώματος κρούσης

Η εξίσωση του Boltzmann εξαρτάται από τη διατομή σκέδασης των μορίων, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από τη μορφή των δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων. Είναι μία μη γραμμική ολοκληροδιαφορική εξίσωση, με μερικές παραγώγους και ως τέτοια είναι πολύ δύσκολο να λυθεί. (Για την ακρίβεια ως τώρα έχει αποδειχθεί αδύνατη η λύση της πέρα από εξαιρετικά ειδικές περιπτώσεις αρχικών συνθηκών

ή χωρίς τη χρήση προσεγγίσεων). Ωστόσο το ολοκλήρωμα κρούσης χαρακτηρίζεται από κάποιες συμμετρίες, οι οποίες μας επιτρέπουν να συμπεράνουμε σημαντικές ιδιότητες της εξίσωση Boltzmann χωρίς να χρειαστεί να τη λύσουμε.

Αντιστροφή στο χρόνο: Αν οι μικροσκοπικές εξισώσεις κίνησης παραμένουν αναλλοίωτες κάτω από την αντιστροφή στο χρόνο (όπως οι εξισώσεις Χάμιλτον), τότε η ενεργός διατομή σκέδασης δεν αλλάζει αν αντιστραφεί η σειρά και η φορά των ταχυτήτων. Άρα $\sigma(\mathbf{n}, \mathbf{n}', p_r) = \sigma(-\mathbf{n}', -\mathbf{n}, p_r)$.

Αντιστροφή στο χώρο: Αν οι ενδομοριακές δυνάμεις είναι κεντρικές (αγνοήσουμε διπολικές ροπές κλπ), τότε η ενεργός διατομή παραμένει αναλλοίωτη από αντιστροφή συντεταγμένων, οπότε: $\sigma(\mathbf{n}, \mathbf{n}', p_r) = \sigma(-\mathbf{n}, -\mathbf{n}', p_r)$.

Ο συνδυασμός των δύο παραπάνω συνθηκών δίνει ότι η ενεργός διατομή είναι συμμετρική συνάρτηση των \mathbf{n}, \mathbf{n}'

$$\sigma(\mathbf{n}, \mathbf{n}', p_r) = \sigma(\mathbf{n}', \mathbf{n}, p_r) \quad (62)$$

Η σχέση (62) έχει ως συνέπεια την παρακάτω ταυτότητα

$$\int d^3p g(\mathbf{p}) C(f) = \frac{1}{4} \int d\mathbf{p} [g(\mathbf{p}) + g(\tilde{\mathbf{p}}) - g(\mathbf{p}') - g(\tilde{\mathbf{p}}')] C(f), \quad (63)$$

όπου $g(\mathbf{p})$ τυχαία συνάρτηση, όπου υπονοείται το εκπεφρασμένο ανάπτυγμα του ολοκληρώματος κρούσεων.

3.2.4 Το θεώρημα H

Η σημαντικότερη συνέπεια της θεωρίας του Boltzmann είναι η απόδειξη του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου για τα αραιά αέρια, το λεγόμενο *θεώρημα H*, το οποίο θα μελετήσουμε σ' αυτήν την ενότητα.

Η έκφραση της εντροπίας Boltzmann (55) μας δίνει

$$\dot{S}_B = - \int d^3x d^3p (1 + \ln f) \dot{f} = - \int d^3x d^3p (1 + \ln f) \left[-\frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} + C(f) \right]. \quad (64)$$

Ο όρος με την μερική παράγωγο $\mathbf{p} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}}$ αντιστοιχεί σε Χαμιλτόνια εξέλιξη, οπότε όπως δείξαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η συνεισφορά του μηδενίζεται. Επίσης η ταυτότητα (63) δίνει

$$\int d^3p C(f) = 0, \quad (65)$$

οπότε η σχέση (64) γίνεται

$$\dot{S}_B = - \int d^3x d^3p (1 + \ln f) C(f). \quad (66)$$

Χρησιμοποιώντας την έκφραση (61) και την ταυτότητα (63) οδηγούμαστε στη σχέση

$$\begin{aligned}\dot{S}_B &= -\frac{1}{4} \int d^3x d^3p d^3\tilde{p} d\mathbf{n}' \frac{p_r}{m} \sigma(\mathbf{n}|\mathbf{n}'; p_r) \\ &\quad \times (f' \tilde{f}' - f \tilde{f})(\ln f + \ln \tilde{f} - \ln f' - \ln \tilde{f}') \\ &= \frac{1}{4} \int d^3x d^3p d^3\tilde{p} d\mathbf{n}' \frac{p_r}{m} \sigma(\mathbf{n}|\mathbf{n}'; p_r) [f \tilde{f} - f' \tilde{f}'] \ln \frac{f \tilde{f}}{f' \tilde{f}'},\end{aligned}\quad (67)$$

όπου γράψαμε με συντομογραφία $\tilde{f} = f(\mathbf{x}, \tilde{\mathbf{p}})$ κ.ο.κ.

Γράφοντας $f \tilde{f} = x$, $f' \tilde{f}' = y$, βλέπουμε ότι η εξίσωση (67) περιέχει τον όρο $(x - y) \ln(\frac{x}{y})$, ο οποίος είναι πάντα θετικός, γιατί το $x - y$ και το $\ln \frac{x}{y}$ έχουν πάντα το ίδιο πρόσημο.

Καταλήγουμε λοιπόν ότι

$$\dot{S}_B \geq 0, \quad (68)$$

δηλαδή αποδείξαμε το 2ο νόμο της θερμοδυναμικής!!

Η ανισότητα (68) γίνεται ισότητα μόνο όταν $f \tilde{f} = f' \tilde{f}'$, η οποία αντιστοιχεί σε κατάσταση ισορροπίας: $\ln f + \ln \tilde{f} = \ln f' + \ln \tilde{f}'$, δηλαδή η ποσότητα $\ln f(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ στην ισορροπία είναι μία διατηρήσιμη ποσότητα σε κρούσεις δύο σωματιδίων. Άρα είναι γραμμικός συνδυασμός των ποσοτήτων των σταθερών της κρούσης $m, \mathbf{p}, \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$:

$$\ln f = A m + \mathbf{B} \cdot \mathbf{p} + C \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2. \quad (69)$$

Οι ποσότητες A, \mathbf{B}, C μπορούν να γραφούν σα συνάρτηση των θερμοδυναμικών ποσοτήτων στην ισορροπία. Στο σύστημα του κέντρου μάζας του αερίου, η μέση τιμή της ορμής πρέπει να μηδενίζεται, οπότε $\mathbf{B} = 0$. Το αποτέλεσμα αντιστοιχεί στη γνωστή κατανομή Maxwell

$$f_{eq}(\mathbf{p}) = \frac{n}{(2m\pi T)^{3/2}} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mT}}, \quad (70)$$

όπου $n = N/V$ η πυκνότητα σωματιδίων, η οποία είναι σταθερή στην κατάσταση ισορροπίας και $T = \frac{1}{3m} \bar{\mathbf{p}}^2$.

Σχέση εντροπιών Gibbs και Boltzmann. Είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε ότι οι εντροπία Boltzmann δίνει διαφορετική έκφραση από την εντροπία του Gibbs ακόμα και στην κατάσταση ισορροπίας.

Στη γενική περίπτωση, η σχέση (7) δίνει την εντροπία Gibbs για τη μικροκανονική κατανομή ως $S_{Gibbs} = \ln(\delta E[\Gamma_E])$. Η εντροπία Boltzmann για την κατάσταση ισορροπίας είναι $S_B = \ln[C_{max}]$, όπου C_{max} η μακροκατάσταση μέγιστου όγκου (άρα και μέγιστης εντροπίας), που είναι διαφορετική.

Στην περίπτωση του ιδανικού αερίου μπορεί να γίνει ακριβής σύγκριση. Δεδομένου ότι στο θερμοδυναμικό όριο, οι προβλέψεις της μικροκανονικής κατανομής ταυτίζονται με αυτές της κανονικής, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τη δεύτερη για να υπολογίσουμε την εντροπία Gibbs για το ιδανικό αέριο N σωματιδίων σε θερμοκρασία T και την εξίσωση (55) για την κατανομή Maxwell ώστε να υπολογίσουμε την εντροπία Boltzmann. Βρίσκουμε

$$S_{Gibbs} = N \left[\ln \left(\frac{(2\pi m T/h^2)^{3/2} V}{N} \right) + \frac{3}{2} \right] \quad (71)$$

$$S_B = N \left[\ln \left(\frac{(2\pi m T/h^2)^{3/2} V}{N} \right) + \frac{5}{2} \right], \quad (72)$$

όπου στις παραπάνω σχέσεις επανεισαγάγαμε τη σταθερά του Planck που καθορίζει την κλίμακα στο χώρο των φάσεων. Βλέπουμε ότι $S_B - S_{Gibbs} = N$. Η διαφορά δεν επηρεάζει την καταστατική εξίσωση ή την σχέση ενέργειας θερμοκρασίας, αλλά μόνο το χημικό δυναμικό. Για O_2 σε κανονικές συνθήκες βρίσκουμε ότι $(S_B - S_{Gibbs})/S_B \simeq 0,06$. Γενικά, η έκφραση της εντροπίας Boltzmann θεωρείται ως ακριβέστερη και είναι γνωστή ως εξίσωση των Sackur-Tetrode.

3.3 Κριτική στη θεώρηση του Boltzmann

Ήταν αναμενόμενο ένα τόσο σημαντικό αποτέλεσμα όπως το θεώρημα H του Boltzmann να προκαλέσει μεγάλη εντύπωση και να αποτελέσει αντικείμενο έντονων κριτικών. Οι δύο σημαντικότερες κριτικές οφείλονται στους Poincaré-Zermelo και στο Loschmidt και είναι γνωστές ως ‘παράδοξο της επιστροφής’ και ‘παράδοξο της αντιστρεψιμότητας’ αντίστοιχα.

Το παράδοξο της επιστροφής. Ο Poincaré απέδειξε το διάσημο ‘θεώρημα της επιστροφής’, το οποίο λέει το εξής:

Αν η τροχιά ενός συστήματος στο χώρο των φάσεων βρίσκεται εντός περιοχής πεπερασμένου μεγέθους, τότε θα περάσει άπειρες φορές μέσα από τη γειτονιά του οποιουδήποτε σημείου της.

Αυτό σημαίνει ότι αν το σύστημα βρίσκεται αρχικά στο σημείο ξ_0 , τότε για οσοδήποτε μικρή ακρίβεια ϵ , θα επιστρέψει ύστερα από κάποιο χρόνο σε ένα σημείο ξ που να ικανοποιεί $|\xi - \xi_0| < \epsilon$. Συνέπεια του θεωρήματος είναι η ακόλουθη. Έστω ότι αρχικά το σύστημα βρίσκεται σε μακροκατάσταση χαμηλής εντροπίας. Η εντροπία του μπορεί να αυξάνει, αλλά ύστερα από κάποια στιγμή θα επιστρέψει πολύ κοντά στην αρχική του κατάσταση, οπότε η εντροπία του θα ξαναπέσει στην αρχική της τιμή. Δηλαδή, η Χαμιλτόνια μηχανική δεν επιτρέπει την ύπαρξη θεωρήματος αυξανόμενης εντροπίας που να ισχύει για οσοδήποτε μεγάλους χρόνους, ακόμα κι

αν περιοριστούμε μόνο στις πιο πιθανές τροχιές του συστήματος. Όλες οι τροχιές κάποια στιγμή θα βρεθούν σε φάση μειωνόμενης εντροπίας. Όπως έγραψε ο Poincaré:

Καταλήγουμε ότι οι δύο αρχές, της αύξησης της εντροπίας και της ελάχιστης δράσης είναι ασυμβίβαστες...Μάλλον θα πρέπει να ψάξουμε αλλού (έξω από τη Χαμιλτόνια μηχανική) για την εξήγηση των μη-αντιστρεπτών φαινομένων και να εγκαταλύψουμε τις υποθέσεις της αναλυτικής μηχανικής από τις οποίες προκύπτουν οι εξισώσεις Lagrange και Hamilton.²³

Στο επίπεδο πρώτων αρχών, η κριτική των Poincaré-Zermelo είναι σωστή. Η απάντηση του Boltzmann είναι ότι σε ένα μακροσκοπικό σύστημα με μεγάλο αριθμό μορίων, ο χρόνος που απαιτείται για την επιστροφή κοντά στην αρχική κατάσταση είναι ετεράστιος, πολύ μεγαλύτερος από την ηλικία του σύμπαντος. Όποτε, για τους χρόνους που μπορούμε να παρατηρήσουμε, ακόμα και σε σχετικά μικρά συστήματα, θα πρέπει να περιμένουμε αύξηση της εντροπίας, τουλάχιστον αν ξεκινάμε από κατάσταση χαμηλής εντροπίας.

| a [cm] | t_r [sec] |
|---------------------------|------------------------|
| $\sim 10^{-5}$ | $\approx 10^{-11}$ |
| $\sim 2.5 \times 10^{-5}$ | ≈ 1 |
| $\sim 3 \times 10^{-5}$ | $\approx 10^6$ |
| $\sim 5 \times 10^{-5}$ | $\approx 10^{68}$ |
| ~ 1 | $\approx 10^{10^{14}}$ |

Σχήμα 14: Υπολογισμοί του χρόνου επιστροφής t_r για μία διακύμανση της πυκνότητας 1% σε σχέση με την τιμή ισορροπίας, για μία σφαιρική περιοχή ακτίνας a σε ένα αέριο.

Το παράδοξο της αντιστρεψιμότητας. Ο Loschmidt τόνισε την αντίφαση μεταξύ της μη-αντιστρεψιμότητας της εξίσωσης του Boltzmann και της αντιστρεψιμότητας των μικροσκοπικών νόμων της κίνησης. Αυτό το 'σπάσιμο συμμετρίας' που χαρακτηρίζει τη θεωρία του Boltzmann οφείλεται στην υπόθεση του μοριακού χάους, και ειδικότερα στο σκέλος της που απαιτεί την απουσία στατιστικών συζεύξεων μεταξύ διαφορετικών σωματιδίων. Αυτή υπόθεση δε δικαιολογείται από τη μικροσκοπική δυναμική των μορίων και σε επίπεδο πρώτων αρχών είναι παντελώς αυθαίρετη.

²³Η κβαντική θεωρία δε λύνει το πρόβλημα, γιατί υπάρχει αντίστοιχο θέωρημα για οποιοδήποτε σύστημα έχει διάκριτες ιδιοτιμές ενέργειας.

Το γεγονός ότι οι εξισώσεις Χάμιλτον είναι αντιστρέψιμες, σημαίνει ότι για κάθε τροχιά $\xi(t) = L_t \xi_0$ που χαρακτηρίζεται από αυξανόμενη εντροπία με την πάροδο του χρόνου, θα υπάρχει και μία τροχιά $\xi'(t) = \xi(-t)$, η οποία θα χαρακτηρίζεται από φθίνουσα εντροπία. Υπό ποία έννοια είναι λοιπόν οι τροχιές αυξανόμενης εντροπίας πιο πιθανές;

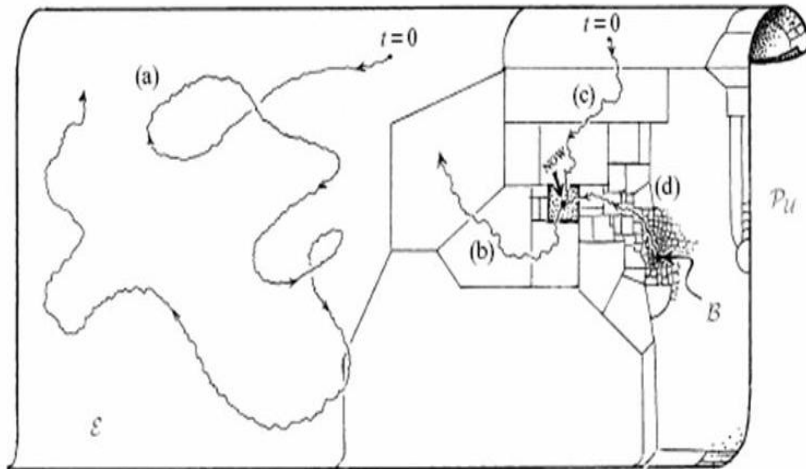
Σύμφωνα, με το σκεπτικό του Boltzmann, αν τη χρονική στιγμή t_0 το σύστημα βρίσκεται σε μία μακροκατάσταση μικρού όγκου, περιμένουμε στατιστικά ότι με την πάροδο του χρόνου θα βρεθεί σε μία μεγαλύτερου όγκου. Ωστόσο αυτό το επιχείρημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και αντίστροφα στο χρόνο. Αν το σύστημα βρίσκεται τώρα σε μία απίθανη μακροκατάσταση είναι πιο εύλογο να υποθέσουμε ότι κατέληξε σε αυτήν ξεκινώντας από μία πιο πιθανή μακροκατάσταση στο παρελθόν. Οπότε ο 2ος θερμοδυναμικός νόμος κατά Boltzmann χάνει το νόημά του.

Η μόνη λύση σ' αυτό το παράδοξο είναι να υποθέσει κανείς ότι υπάρχει ασυμμετρία στις αρχικές συνθήκες, όχι μόνο κάθε ξεχωριστού συστήματος, αλλά όλου του σύμπαντος. Δηλαδή, το όλο σύμπαν βρίσκεται από τη γένεσή του σε μία κατάσταση εξαιρετικά χαμηλής εντροπίας και η χρονική εξέλιξη των συστημάτων που παρατηρούμε αντιστοιχεί σε αύξηση της εντροπίας. Αν το σύμπαν δεν είχε δημιουργηθεί σε 'απίθανη' κατάσταση δε θα υπήρχε νόημα στο 2ο θερμοδυναμικό νόμο.

Είναι ενδιαφέρον ότι η απάντηση και για τα δύο παράδοξα πρέπει να αναφερθεί στην κοσμολογία και σε πεπερασμένη παρελθοντική ιστορία του σύμπαντος. Σ' ένα σύμπαν που εκτείνεται σε άπειρο χρόνο στο παρελθόν, δεν υπάρχει τρόπος διαφυγής των παραδόξων. Υπό μία έννοια, η σύγχρονη κοσμολογία, με την εξελικτική εικόνα του σύμπαντος που ξεκινά πριν πεπερασμένο χρόνο, προσφέρει υποστήριξη στην προοπτική του Boltzmann.

Πέρα από τις παραπάνω κριτικές, ένα ερώτημα που τίθεται είναι κατά πόσο η θεώρηση του Boltzmann και οι γενικεύσεις της προσφέρουν μία ικανοποιητική εξήγηση της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς. Το πρόβλημα είναι, ότι σε αντίθεση με τη θεώρηση του Gibbs για την κατάσταση ισορροπίας, οι ιδέες του Boltzmann, παρότι έχουν επηρεάσει σημαντικά την κατεύθυνση της έρευνας δεν εφαρμόζονται εύκολα σε επίπεδο πρώτων αρχών.

Συγκεκριμένα, το θεώρημα H αφορά μόνο τα αραιά αέρια και δε μεταφράζεται άμεσα σε κανένα άλλο θερμοδυναμικό σύστημα. Επίσης, η υπόθεση των μακροκαταστάσεων δε μας προσφέρει και τον ορισμό τους. Πώς θα επιλέξει κανείς τις σωστές μακροκαταστάσεις για την περιγραφή ενός μαγνητικού στερεού ή ενός τμήματος μακριά από την κατάσταση ισορροπίας, ή ακόμα περισσότερο ενός ζωντανού οργανισμού; Παρότι έχουν περάσει πάνω από 100 χρόνια από την απόδειξή του, το θεώρημα H δεν έχει βρει γενίκευση για συστήματα που εμφανίζουν ουσιαστικές διαφορές από τα αραιά αέρια.



Σχήμα 15: Διαφορετικά σενάρια εξέλιξης του σύμπαντος όπως περιγράφονται από μία καμπύλη γ στο χώρο P_U των πιθανών μικροκαταστάσεων του σύμπαντος. (a) Αν φέρουμε την καμπύλη γ τυχαία στο P_U , θα μείνει σχεδόν αποκλειστικά στην περιοχή \mathcal{E} μέγιστης εντροπίας και εκτός από μικρές διακυμάνσεις το σύμπαν θα ήταν συνέχεια σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας. (b) Αν απλά πούμε ότι η καμπύλη ξεκινά τώρα από μία μικρή κυψελίδα V που αντιστοιχεί στο σύμπαν όπως το βλέπουμε σήμερα, αλλά στο μέλλον θα εξελιχθεί τυχαία στο χώρο των φάσεων, θα δούμε μία μελλοντική εξέλιξη συνεπή με αύξουσα εντροπία. (c) Αν επαναλάβουμε το ίδιο επιχείρημα στην περίπτωση όπου η καμπύλη γ είναι αναγκασμένη απλά να περάσει από το V σε κάποια στιγμή της ιστορίας της (στο παρόν), τότε θα ισχύει ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος στο μέλλον, αλλά θα έχει παραβιαστεί έντονα στο παρελθόν. (d) Αυτό διορθώνεται αν επιπλέον απαιτήσουμε ότι η αρχή της γ βρίσκεται σε μία εξωφρενικά μικρή περιοχή B στην οποία το σύμπαν ξεκινά με ένα εξαιρετικά απίθανο γεγονός όπως η ομοιογενής μεγάλη έκρηξη. Πηγή: R. Penrose, Road to Reality, Jonathan Cape, 2004, σχήμα 27.8.

3.4 Ασκήσεις

1. Αποδείξτε την ταυτότητα (63). Η απόδειξη προκύπτει γράφοντας εκπεφρασμένα όλους τους όρους του δεξιού μέλους και χρησιμοποιώντας τη σχέση (62) ώστε να οδηγηθεί κανείς στο αριστερό μέλος.

2. Έστω δοχείο με όγκο V . Βρείτε ένα άνω κι ένα κάτω όριο στον αριθμό μορίων N που μπορεί να περιέχει έτσι ώστε να ισχύει η προσέγγιση του Boltzmann για τα αραιά αέρια. Χρησιμοποιήστε τη σχέση για τη μέση ελεύθερη διαδρομή $l = (n\sigma)^{-1}$, όπου n η συγκέντρωση μορίων και σ η τυπική διατομή σκέδασης των μορίων που παίρνει τιμές της τάξης του $10^{-18}m^2$. Υπολογίστε τα όρια του N για $V = 1 cm^3$.

3. Ποια η φυσική σημασία του ότι το ολοκλήρωμα κρούσης είναι τετραγωνικό ως προς το f ;

4 Εικόνες από τη σύγχρονη στατιστική μηχανική εκτός ισορροπίας

4.1 Το μοντέλο του Kac

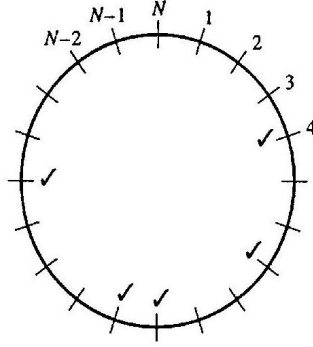
4.1.1 Βασικές ποσότητες

Ακόμα και το απλούστερο θερμοδυναμικό σύστημα είναι τόσο πολύπλοκο, ώστε να εμπλέκεται η συζήτηση για τις υποθέσεις των θεωρήσεων του Gibbs και του Boltzmann για την εντροπία και την κατάσταση ισορροπίας. Γι' αυτό το λόγο, έχουν αναπτυχθεί μερικά απλά μαθηματικά μοντέλα, τα οποία παρότι δεν έχουν φυσικό περιεχόμενο, επιδεικνύουν αρκετές αναλογίες με τα θερμοδυναμικά συστήματα, ώστε να επιτρέπουν να παρακολουθήσει κανείς με ακρίβεια τις διάφορες υποθέσεις της στατιστικής μηχανικής. Ίσως το απλούστερο και πιο ενδιαφέρον τέτοιο μοντέλο είναι ο δακτύλιος του Kac, το οποίο θα μελετήσουμε στη συνέχεια.

Παίρνουμε N σημεία πλέγματος σε ίση απόσταση πάνω σε ένα δακτύλιο, έτσι ώστε ο δακτύλιος να χωρίζεται σε N ίσομεγέθεις περιοχές. Σε κάθε σημείο του πλέγματος υπάρχει μία σφαίρα που μπορεί να είναι είτε λευκή είτε μελανή. Θεωρούμε διάκριτο χρόνο. Σε κάθε βήμα, οι σφαίρες μετατίθενται κατά μία θέση αριστερόστροφα. Κάποια σημεία του πλέγματος είναι ενεργά, με την έννοια ότι αλλάζουν το χρώμα κάθε σφαίρας που φτάνει σ' αυτά: μετατρέπουν μία μελανή σφαίρα σε λευκή και αντίστροφα.

Σ' αυτό το σύστημα οι μικροκαταστάσεις σε μία στιγμή του χρόνου περιγράφονται πλήρως από τις μεταβλητές $\eta_i, i = 1, \dots, N$, όπου

$$\eta_i = \begin{cases} +1, & \text{αν η σφαίρα στη θέση } i \text{ είναι λευκή} \\ -1, & \text{αν η σφαίρα στην θέση } i \text{ είναι μελανή.} \end{cases} \quad (73)$$



Σχήμα 16: Ο δακτύλιος του Kac.

Οι μακροκαταστάσεις του συστήματος προσδιορίζονται από το συνολικό αριθμό λευκών σφαιρών λ στο δακτύλιο. Ο αριθμός των μελανών σφαιρών είναι $\mu = N - \lambda$. Είναι βολικό να χρησιμοποιήσουμε ως βασική παράμετρο περιγραφής των μακροκαταστάσεων τη διαφορά $\delta = \lambda - \mu$.

Ο αριθμός $\Omega(\delta)$ των διαφορετικών μικροκαταστάσεων που αντιστοιχούν σε μία τιμή του δ είναι ίσος με τον αριθμό μεταθέσεων $\lambda = (N + \delta)/2$ πανομοιότυπων λευκών σφαιρών σε N θέσεις, καθώς οι υπόλοιπες θέσεις θα καταληφθούν με μοναδικό τρόπο από τις $(N - \delta)/2$ μελανές σφαίρες

$$\Omega(\lambda) = \frac{N!}{\lambda!(N - \lambda)!}. \quad (74)$$

Αν το N και το λ είναι μεγάλοι αριθμοί, τότε ο τύπος του Stirling μας δίνει την ακόλουθη έκφραση για την εντροπία Boltzmann $S_B = \ln \Omega(\delta)$

$$S_B(\delta) = N \left(\ln \frac{2}{\sqrt{1 - \left(\frac{\delta}{N}\right)^2}} - \frac{\delta}{2N} \ln \frac{1 + \frac{\delta}{N}}{1 - \frac{\delta}{N}} \right). \quad (75)$$

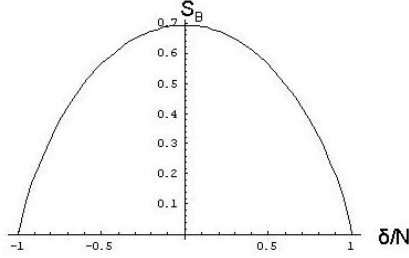
Η εντροπία είναι φθίνουσα συνάρτηση του $|\delta|$ και το μέγιστό της βρίσκεται στο $\delta = 0$, δηλαδή η κατάσταση ισορροπίας χαρακτηρίζεται από ίσο αριθμό λευκών και μελανών.

4.1.2 Περιγραφή κατά Boltzmann

Έστω s_λ ο αριθμός των λευκών σφαιρών που βρίσκονται αμέσως πριν από ένα ενεργό σημείο του πλέγματος σε μία χρονική στιγμή και s_μ ο αντίστοιχος αριθμός των μελανών. Οι εξίσωσεις εξέλιξης για τις μακροκαταστάσεις είναι

$$\lambda(t + 1) = \lambda(t) - s_\lambda(t) + s_\mu(t) \quad (76)$$

$$\mu(t + 1) = \mu(t) - s_\mu(t) + s_\lambda(t). \quad (77)$$



Σχήμα 17: Η εντροπία Boltzmann ανά σφαίρα για το δακτύλιο του Kac ως συνάρτηση του λόγου δ/N . Η εντροπία έχει μέγιστο για $\delta = 0$ και είναι φθίνουσα συνάρτηση του $|\delta/N|$.

Η διαφορά στον αριθμό μεταξύ λευκών και μελανών σφαιρών $\delta = \lambda - \mu$ ικανοποιεί την εξίσωση

$$\delta(t+1) = \delta(t) - 2[s_\lambda(t) - s_\mu(t)]. \quad (78)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις περιγράφουν τις μακροκαταστάσεις του συστήματος και είναι πλήρως αντιστρέψιμες στο χρόνο. Η αντιστροφή στο χρόνο σ' αυτό το σύστημα αντιστοιχεί σε κίνηση των σφαιρών με αντίθετη φορά. Εύκολα διαπιστώνεται ότι αν εξελίξουμε το σύστημα αριστερόστροφα για χρόνο t και μετά δεξιόστροφα για χρόνο t θα καταλήξουμε στην αρχική θέση.

Το πρόβλημα είναι ότι οι εξισώσεις εξέλιξης δε λύνονται εύκολα. Για να υπολογίσουμε το $\delta(t)$ πρέπει να καταφύγουμε σε μία υπόθεση ανάλογη του Stosszahlansatz του Boltzmann.

Έστω ότι υπάρχουν n ενεργά σημεία στο πλέγμα. Αν τόσο το N όσο και το n είναι μεγάλοι αριθμοί, μπορούμε να πούμε ότι το ποσοστό των σφαιρών που αλλάζουν χρώμα σε κάθε βήμα ισούται με την πιθανότητα $\sigma = n/N$ που έχει κάθε σφαίρα να συναντήσει ένα ενεργό σημείο:

$$\frac{s_\lambda}{\lambda} = \frac{s_\mu}{\mu} = \sigma. \quad (79)$$

Μ' αυτήν την υπόθεση η εξίσωση (78) γράφεται

$$\delta(t+1) = (1 - 2\sigma)\delta(t), \quad (80)$$

η οποία έχει την απλή λύση

$$\delta(t) = \delta(0) (1 - 2\sigma)^t. \quad (81)$$

Η απόλυτη τιμή του δ μειώνεται και ασυμπτωτικά το σύστημα τείνει να έρθει σε ισορροπία με ίσο αριθμό λευκών και μελανών σφαιρών. Καθώς η εντροπία S_B είναι φθίνουσα συνάρτηση του $|\delta|$, η εξίσωση (81) μας προσφέρει την απόδειξη ενός θεωρήματος H για το δακτύλιο του Kac.

Στην παραπάνω θεώρηση μπορεί να δει κανείς ότι εμφανίζεται τόσο το παράδοξο της αντιστρεψιμότητας όσο και το παράδοξο της επιστροφής.

- Όσον αφορά το πρώτο, η εξίσωση (80) είναι μη αντιστρέψιμη. Σε αντίθεση με τις ακριβείς εξισώσεις εξέλιξης, αν περιστρέψουμε το σύστημα αριστερόστροφα για χρόνο t και μετά δεξιόστροφα πάλι για χρόνο t , σύμφωνα με την εξίσωση (80) η τιμή του $|\delta|$ θα μειώνεται και ως προς τις δύο κατευθύνσεις, οπότε στο τέλος δε θα επιστρέψουμε στην αρχική κατάσταση.
- Όσον αφορά το δεύτερο, παρατηρούμε ότι το σύστημα είναι περιοδικό: ύστερα από χρόνο $t = 2N$, το σύστημα επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση. Αυτή η περιοδικότητα δεν υπάρχει στην εξίσωση (80).

Η απάντηση σ' αυτά τα παράδοξα, σύμφωνα με τη θεώρηση του Boltzmann είναι ότι η εξίσωση (80) περιγράφει την πιο πιθανή συμπεριφορά σε ένα σύστημα και όχι την ακριβή εξέλιξη μιας αρχικής κατάστασης. Για να μιλήσουμε για 'πιο πιθανή συμπεριφορά', πρέπει να εισάγουμε ένα στατιστικό σύνολο από δακτύλιους Kac και να ακολουθήσουμε το σκεπτικό του Gibbs.

4.1.3 Περιγραφή με στατιστικά σύνολα

Έστω ένα στατιστικό σύνολο από δακτύλιους Kac. Θεωρούμε ότι όλοι οι δακτύλιοι έχουν την ίδια τιμή του N και της 'πυκνότητας' σ ενεργών σημείων του πλέγματος, αλλά ότι τα ενεργά σημεία είναι διαφορετικά κατανομημένα σε κάθε δακτύλιο. Υποθέτουμε όμως ότι η κατανομή τους στο στατιστικό σύνολο είναι ομοιόμορφη, δηλαδή η πιθανότητα ένα σημείο του πλέγματος να είναι ενεργό είναι ίση για όλα τα σημεία.

Ορίζουμε τις ποσότητες

$$e_i = \begin{cases} +1, & \text{αν το σημείο } i \text{ του πλέγματος είναι ενεργό,} \\ -1, & \text{αν το σημείο } i \text{ του πλέγματος δεν είναι ενεργό.} \end{cases} \quad (82)$$

Η εξίσωση εξέλιξης των μικροκαταστάσεων η_i είναι

$$\eta_{i+1}(t) = e_i e_{i-1} \dots, e_{i-t} \eta_{i-t}(0). \quad (83)$$

Από τον ορισμό, $\delta = \sum_i \eta_i$, οπότε

$$\delta(t) = \sum_i e_i e_{i-1} \dots, e_{i-t} \eta_{i-t}(0). \quad (84)$$

Είναι σαφές ότι αυτή η σχέση είναι περιοδική, γιατί για $t = 2N$, κάθε e_i εμφανίζεται δύο φορές, οπότε $\delta(2N) = \delta(0)$.

Η αναμενόμενη τιμή της (84) ως προς το στατιστικό σύνολο είναι

$$\langle \delta(t) \rangle = \sum_i \langle e_i e_{i-1} \dots, e_{i-t} \rangle \eta_{i-t}(0), \quad (85)$$

όπου θεωρήσαμε ότι όλα τα μέλη του στατιστικού συνόλου ξεκινούν από την ίδια μικροκατάσταση.

Καθώς υποθέσαμε ότι η κατανομή των ενεργών σημείων είναι ομοιογενής στο στατιστικό σύνολο, η ποσότητα $\langle e_i e_{i-1} \dots, e_{i-t} \rangle$ που είναι αναμενόμενη τιμή t διαφορετικών δεικτών δε θα εξαρτάται από το i , οπότε μπορούμε να την αντικαταστήσουμε με την τιμή $\langle e_1 e_2 \dots, e_t \rangle$. Παίρνουμε έτσι

$$\langle \delta(t) \rangle = \langle e_1 e_2 \dots, e_t \rangle \delta(0). \quad (86)$$

Στη συνέχεια θα ξεχωρίσουμε δύο περιπτώσεις: $t < N$ και $t > N$.

$t < N$. Η πιθανότητα να περάσει μία σφαίρα από j ενεργά σημεία σε t βήματα δεδομένου ότι τα ενεργά σημεία είναι ομοιογενώς κατανομημένα στο στατιστικό σύνολο δίνεται από τη δυνωμική κατανομή $\sigma^j (1 - \sigma)^{t-j}$ επί τον αριθμό $\frac{t!}{j!(t-j)!}$ των δυνατών κατανομών j ενεργών σημείων σε t θέσεις. Αν η σφαίρα περάσει από j ενεργά σημεία $e_1 e_2 \dots, e_t = (-1)^j$, άρα παίρνουμε

$$\langle e_1 e_2 \dots, e_t \rangle = \sum_j (-1)^j \frac{t!}{j!(t-j)!} \sigma^j (1 - \sigma)^{t-j} = (1 - 2\sigma)^t, \quad (87)$$

οπότε

$$\langle \delta(t) \rangle = \delta(0) (1 - 2\sigma)^t, \quad 0 \leq t \leq N. \quad (88)$$

Δηλαδή, για $t < N$, βλέπουμε ότι η σχέση (81) ισχύει για τις αναμενόμενες τιμές στο στατιστικό σύνολο. Αυτό υποδεικνύει κατ' αναλογία, ότι η εξίσωση του Boltzmann ισχύει για τις αναμενόμενες τιμές των μεταβλητών που χαρακτηρίζουν τις μακροκαταστάσεις ως προς ένα κατάλληλο στατιστικό σύνολο.

$t > N$. Γράφουμε $t = N + s$, $s < N$. Καθώς $e_1 e_2, \dots, \dots, e_{2N} = 1$, θα έχουμε $e_1 e_2, \dots, e_{N+s} = e_{N+s+1} e_{N+s+2} \dots e_{2N}$, οπότε λόγω της ομοιγένειας της κατανομής θα έχουμε

$$\langle e_1 e_2, \dots, e_{N+s} \rangle = \langle e_1 e_2 \dots e_{N-s} \rangle = \langle e_1 e_2 \dots e_{2N-t} \rangle. \quad (89)$$

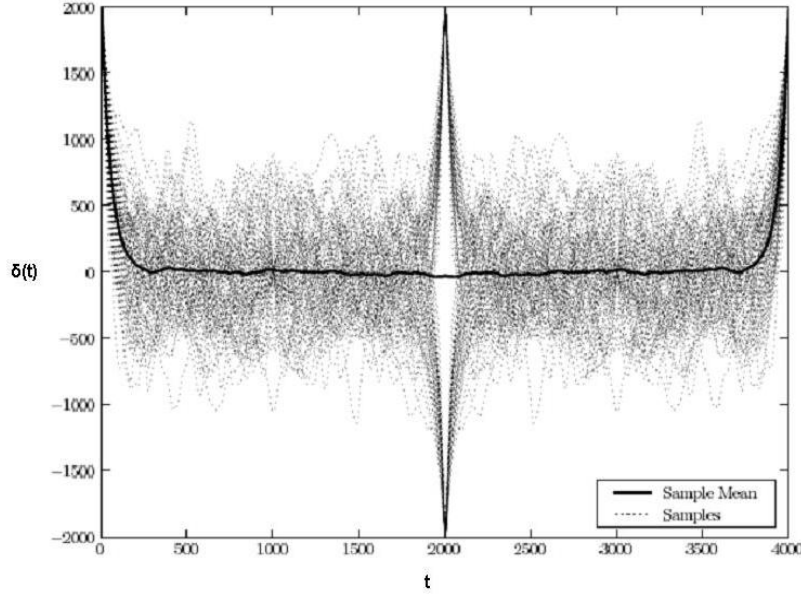
Το αποτέλεσμα είναι ίδιο με την εξίσωση (87) όπου το t αντικαθίσταται με $2N - t$. Άρα

$$\langle \delta(t) \rangle = \delta(0) (1 - 2\sigma)^{2N-t}, \quad N \leq t \leq 2N. \quad (90)$$

Δηλαδή για $N \leq t \leq 2N$, η αναμενόμενη εξέλιξη του συστήματος είναι αντιθερμοδυναμική: η αναμενόμενες διαδρομές χαρακτηρίζονται από μείωση της εντροπίας. Κατ' αναλογία, ύστερα από χρόνο ίσο με το μισό του χρόνου επιστροφής, περιμένουμε ότι η εντροπία Boltzmann θα ελαττώνεται σε ένα θερμοδυναμικό σύστημα.

Στο μοντέλο του Kac, είναι εφικτός και ο υπολογισμός της διασποράς της ποσότητας δ . Ενδεικτικά, δίνουμε ένα αποτέλεσμα για το άνω της όριο, όταν $0 \leq t \leq N/2$

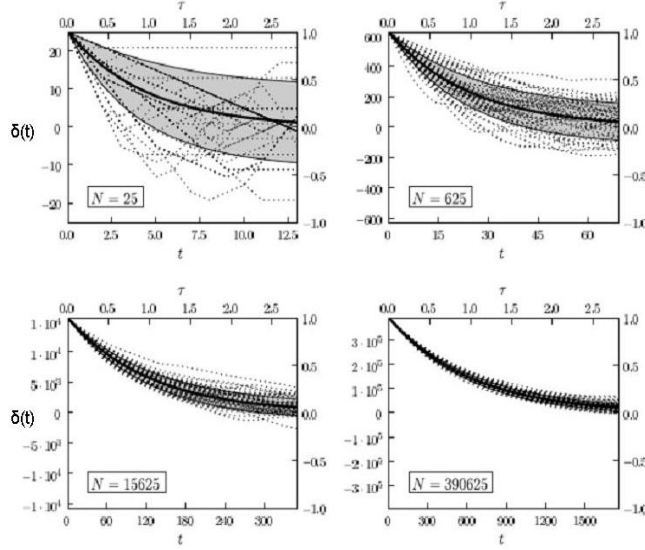
$$Var[\delta(t)] \leq N \left(\frac{1 - (1 - 2\sigma)^{2t}}{2\sigma(1 - \sigma)} - 1 - (2t - 1)(1 - 2\sigma)^{2t} \right). \quad (91)$$



Σχήμα 18: Η εξέλιξη του δ σε ένα στατιστικό σύνολο από 400 δακτύλιους Kac με $N = 2000$ και $\sigma = 0,009$, για χρόνους από $t = 0$ ως $t = 2N$. [Πηγή: G. A. Gottwald and M. Oliver, (2009).]

4.2 Η εξίσωση master

Παρά τα εννοιολογικά της προβλήματα, η θεώρηση του Boltzmann, όπως εμπεριέχεται στην εξίσωσή του και στο θεώρημα H, αποτελεί το θεμελιώδες υπόδειγμα για τη μελέτη συστημάτων εκτός ισορροπίας. Ωστόσο, το γεγονός ότι ισχύει μόνο για αραιά αέρια και το ότι δεν υπάρχει γενικός κανόνας για τον προσδιορισμό μακροκαταστάσεων σε άλλα συστήματα, έχει σαν αποτέλεσμα ότι το σκεπτικό της δεν εφαρμόζεται εύκολα αλλού. Γι' αυτό το λόγο, έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές για την περιγραφή συστημάτων εκτός ισορροπίας, οι οποίες, παρότι δεν βασίζονται σε ανάλυση επί πρώτων αρχών, δεν έχουν άυστηρή θεωρητική διακιολόγηση βάσει της μικροσκοπικής δυναμικής, έχουν αποδειχθεί εξαιρετικά επιτυχημένες στη μελέτη διαφόρων προβλημάτων.



Σχήμα 19: Το $\delta(t)$ σα συνάρτηση του χρόνου σε ένα στατιστικό σύνολο δακτυλίων Kac. Παρατηρούμε ότι όσο μεγαλώνει το N , τόσο μικρότερη είναι η διασπορά των τιμών του $\delta(t)$ από την αναμενόμενη τιμή. [Πηγή: G. A. Gottwald and M. Oliver, (2009).]

Μία τέτοια κατηγορία τεχνικών είναι η κατασκευή των λεγόμενων εξισώσεων master για την εξέλιξη συστημάτων εκτός ισορροπίας. Αυτή η μέθοδος είναι πολύ διαδεδομένη γιατί οδηγεί σε γραμμικές διαφορικές εξισώσεις, που είναι συχνά επιλύσιμες, σε αντίθεση με τη μη γραμμική εξίσωση του Boltzmann.

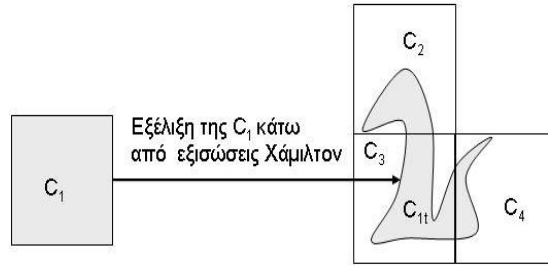
Το σκεπτικό είναι το ακόλουθο. Έστω ότι έχουμε ένα φυσικό σύστημα του οποίου η Χαμιλτόνια μπορεί να γραφεί ως $H_0 + H_I$, όπου H_I είναι ένας όρος διαταραχής πολύ μικρότερος από τη βασική Χαμιλτόνια H_0 . Για παράδειγμα, το H_0 θα μπορούσε να είναι η Χαμιλτόνια των αρμονικών ταλαντώσεων του πλέγματος σε ένα στερεό και H_I οι μη-αρμονικοί όροι του δυναμικού αλληλεπίδρασης, οι οποίοι μεταφέρουν ενέργεια μεταξύ των τρόπων ταλάντωσης. Υποθέτουμε ότι υπάρχουν διατηρήσιμες ποσότητες ϕ_a που αντιστοιχούν στην H_0 και οι οποίες δε διατηρούνται από την H_I .

Έστω ότι η κατάσταση του συστήματος μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από τη γνώση των ποσοτήτων ϕ_a . (Αυτή είναι βέβαια μεγάλη υπόθεση, χωρίς θεμελιώδη δικαιολόγηση, εκτός από το γεγονός ότι συχνά δίνει καλά αποτελέσματα.) Για ευκολία θα υποθέσουμε μόνο μία τέτοια παράμετρο, έστω a , η οποία παίρνει διάκριτες τιμές a_1, a_2, \dots, a_n . Αυτό σημαίνει ότι η συνάρτηση κατανομής $\rho(\xi)$ θα γράφεται ως $f(a(\xi))$ και θα προσδιορίζεται πλήρως από τη γνώση των ποσοτήτων $f_i = f(a_i)$ που αντιστοιχούν σε κάθε τιμή της X .

Έστω C_i η περιοχή του χώρου των φάσεων που όλα τα σημεία της χαρακτηρίζονται από τιμές a_i . Οι ποσότητες $f_i[C_i]$ είναι αδιάστατες, θετικές και ανθροίζονται στη μονάδα καθώς $\sum_i f_i[C_i] = \int d\xi \rho(a(\xi)) = 1$, οπότε μπορούν να θεωρηθούν ως πιθανότητες για τις τιμές a_i . Γράφοντας λοιπόν $p_i = f_i[C_i]$, αυτό που ζητάμε είναι

έναν νόμο εξέλιξης για τις πιθανότητες p_i .

Καθώς η Χαμιλτόνια H_0 δε μεταβάλλει την τιμή της a , οι μόνες μεταβολές προέρχονται από το διαταρακτικό όρο H_i . Η βασική υπόθεση στην κατασκευή των εξισώσεων master είναι ότι, σε κάποια κλίμακα χρόνου, η διαταραχή δεν αλλάζει το γεγονός ότι η πιθανότητα εξαρτάται μόνο από το a . Αλλάζει μόνο την τιμή του X με κάποια πιθανότητα που δεν εξαρτάται από το χρόνο.²⁴



Σχήμα 20: Το σκεπτικό για την εξίσωση master. Τα C_i στο σχήμα είναι οι περιοχές που χαρακτηρίζονται από σταθερές τιμές των μεταβλητών a_i . Έστω ότι αρχικά το σύστημα είναι στην περιοχή C_1 , η οποία κάτω από τις εξισώσεις Χάμιλτον πηγαίνει στην C_{1t} , η οποία περιέχεται στις τρεις περιοχές C_2, C_3, C_4 . Για την κατασκευή της εξίσωσης master, θεωρούμε ότι το κλάσμα του όγκου της C_{1t} που περιέχεται στη C_2 προς τον όγκο της C_2 αντιστοιχεί στην πιθανότητα μετάβασης $C_1 \rightarrow C_2$ για το στατιστικό σύνολο και ότι δεν εξαρτάται σημαντικά από το χρόνο t που κράτησε η μετάβαση. Τότε ορίζουμε τα στοιχεία του πίνακα μεταφοράς $T_{12} = \frac{1}{t}[C_{1t} \cap C_2]/[C_2]$, $T_{13} = \frac{1}{t}[C_{1t} \cap C_3]/[C_3]$, κ.ο.κ.

Υποθέτουμε λοιπόν ότι η πιθανότητα μετάβασης από την τιμή a_i στην τιμή a_j σε χρόνο δt είναι της μορφής $T_{ij}\delta t$. Ο πίνακας T_{ij} καλείται *πίνακας μεταφοράς* (transfer matrix) και οι τιμές του προσδιορίζονται από τη διαταραχή H_I . Καθώς τα στοιχεία του αντιστοιχούν σε πιθανότητες θα πρέπει να ισχύει $T_{ij} \geq 0$ και $\sum_j T_{ij} = 1$, δεδομένου ότι αν το σύστημα έχει τιμή i , το άθροισμα των πιθανοτήτων να μεταβεί οπουδήποτε αλλού θα πρέπει να ισούται με τη μονάδα. Ένα Χαμιλτόνιο σύστημα είναι αντιστρέπτο ως προς το χρόνο, οπότε για κάθε τροχιά που αντιστοιχεί σε μετάβαση $i \rightarrow j$ υπάρχει και μία τροχιά που αντιστοιχεί σε μετάβαση $j \rightarrow i$. Αυτό σημαίνει ότι οι αντίστοιχοι ρυθμοί μεταβάσεων είναι ίσοι, οπότε ο πίνακας T_{ij} είναι συμμετρικός.

Η εξέλιξη της πιθανότητας θα δίνεται από τη σχέση

$$p_i(t + \delta t) = p_i(t) + \delta t \left[\sum_j T_{ji} p_j(t) - \sum_i T_{ij} p_i(t) \right], \quad (92)$$

δηλαδή η πιθανότητα p_i αυξάνει από μεταβάσεις $j \rightarrow i$ και ελαττώνται από μεταβάσεις

²⁴ Αυτή η υπόθεση δε δικαιολογείται από τη μικροσκοπική δυναμική. Η υπόθεση ύπαρξης πιθανότητας μετάβασης που δεν εξαρτάται από το χρόνο είναι άλλο ένα παράδειγμα υπόθεσης επανατυχοποίησης, όπως η υπόθεση του μοριακού χάους.

$i \rightarrow j$. Καταλήγουμε λοιπόν στη γενική μορφή της εξίσωσης master

$$\dot{p}_i = \sum_j T_{ji} p_j(t) - \sum_i T_{ij} p_i(t). \quad (93)$$

Οι εξισώσεις τύπου master ικανοποιούν ένα είδος θεωρήματος H, όπου το ρόλο της εντροπίας παίζει η πληροφορία Shannon της κατανομής p_i : $S = -\sum_i p_i \ln p_i$. Η εξίσωση εξέλιξης δίνει

$$\begin{aligned} \dot{S} &= -\sum_{ij} (1 + \ln p_i) (T_{ji} p_j - T_{ij} p_i) = \sum_{ij} T_{ij} p_i \ln \frac{p_i}{p_j} \\ &= \sum_{i < j} T_{ij} (p_i - p_j) \ln \frac{p_i}{p_j}. \end{aligned} \quad (94)$$

Για δύο οποιουσδήποτε αριθμούς x, y με $x \neq y$, ισχύει ότι $(x - y) \ln(x/y) > 0$, οπότε καθώς $T_{ij} \geq 0$, παίρνουμε $\dot{S} = 0$. Σημειώνουμε, ότι η μέγιστη τιμή της 'εντροπίας' S επιτυγχάνεται όταν όλα τα p_i είναι ίσα μεταξύ τους με τιμή $1/N$, όπου N ο αριθμός των πιθανών τιμών της ποσότητας a , οπότε $S = \ln N$.

4.2.1 Ασκήσεις

1. Θεωρείστε ένα απεριόριστα εκτεινόμενο μονοδιάστατο πλέγμα του οποίου τα σημεία απέχουν μεταξύ τους απόσταση ίση με L . Σε κάθε σημείο i του πλέγματος ορίζεται η μεταβλητή s_i που παίρνει τιμή 1 αν σε εκείνο το σημείο υπάρχει μία ενεργειακή διέγερση και 0 αλλιώς. Η κατάσταση του συστήματος περιγράφεται από ένα διάνυσμα (s_1, s_2, \dots) . Αν στο σημείο i υπάρχει μία διέγερση, υπάρχει πιθανότητα ίση με $w\delta t$ να μεταβεί στο σημείο $i + 1$, πιθανότητα ίση με $w\delta t$ να μεταβεί στο σημείο $i - 1$ και πιθανότητα ίση με $1 - 2w\delta t$ να παραμείνει στο σημείο i . Γράψτε την εξίσωση master για την πιθανότητα p_i να υπάρχει διέγερση στο σημείο i . Στη συνέχεια πάρτε το συνεχές όριο $L \rightarrow 0$ και βρείτε την εξίσωση για την πυκνότητα πιθανότητας $p(x) = p_i/L$, όπου $x = Li$. (Για να βρείτε το συνεχές όριο, γράψτε τη διακριτοποιημένη έκφραση της δεύτερης παραγώγου μίας συνάρτησης $f(x)$.)

2. Επαναλάβετε την παραπάνω άσκηση αν υπάρχει προτιμητέα κατεύθυνση διάδοσης των διεγέρσεων, δηλαδή αν η πιθανότητα μετάβασης από το i στο $i - 1$ ισούται με $w\delta t$, η πιθανότητα μετάβασης από το i στο $i + 1$ ισούται με $w'\delta t$, όπου $w' = w + \delta$, και η πιθανότητα παραμονής στο i ισούται με $1 - (w + w')\delta t$.

4.3 Ανοικτά συστήματα

Μια άλλη ιδέα για τη θεμελίωση της στατιστικής μηχανικής βασίζεται στη θεωρήση των ανοικτών συστημάτων. Η λογική των ανοικτών συστημάτων ακολουθεί το σκεπτικό του Gibbs. Δεδομένου ότι η δυναμική ενός κλειστού συστήματος δεν

εξασφαλίζει γενικά τις απαραίτητες προϋποθέσεις για θερμοδυναμική συμπεριφορά (όπως τις συνθήκες μίξης), ίσως πρέπει κανείς να λάβει υπόψιν του το γεγονός ότι κανένα σύστημα δεν είναι πραγματικά απομονωμένο και ότι πάντα υπάρχουν αλληλεπιδράσεις από το περιβάλλον του. Αυτές ακόμα κι αν είναι πολύ ασθενείς, έχουν διάρκεια στο χρόνο και ίσως να είναι ικανές να οδηγήσουν ένα σύστημα σε κατάσταση ισορροπίας.

Σε μεγάλο βαθμό αυτή η θεώρηση βασίζεται στη χρήση μοντέλων για το είδος του 'θορύβου' που οφείλεται στο περιβάλλον. Συχνά τα αποτελέσματα είναι καλά, αλλά το συνολικό σκεπτικό πάσχει από δύο βασικά προβλήματα.

- Δεν είναι εκ των προτέρων προφανές ότι η επίδραση ενός οποιουδήποτε περιβάλλοντος προκαλεί την αναγκαία 'τυχαίότητα' στην εξέλιξη του συστήματος ώστε να οδηγήσει σε θερμοδυναμική συμπεριφορά. Καθώς η μελέτη της επίδρασης του περιβάλλοντος δε βασίζεται σε πρώτες αρχές αλλά σε μοντελοποίηση, μπορεί κανείς να παίρνει το αποτέλεσμα που θέλει απλά διαλέγοντας το κατάλληλο μοντέλο.
- Τι γίνεται αν κανείς θεωρήσει σύστημα και περιβάλλον σαν ένα σύστημα; Τότε θα έχουμε και πάλι ένα κλειστό σύστημα, οπότε το βασικό πρόβλημα δε λύθηκε. Θα μπορούσε κανείς να απαντήσει ότι όσο μεγάλο κι αν πάρουμε το σύστημα πάντα θα υπάρχει κάτι έξω από αυτό εκτός κι αν μιλάμε για ολόκληρο το σύμπαν. Αλλά έτσι δημιουργείται μία άτερμονη αλυσίδα εξηγήσεων και το βασικό ερώτημα σε τί οφείλεται η θερμοδυναμική συμπεριφορά παραμένει αναπάντητο.

Παρά τα προβλήματα στο θεμελιώδες επίπεδο, η λογική των ανοικτών συστημάτων είναι επιτυχημένη ως φαινομενολογική εξήγηση σε πολλά συστήματα είναι σαφής η διάκριση συστήματος περιβάλλοντος και μπορούμε να υποθέσουμε ότι το περιβάλλον βρίσκεται σε μία κατάσταση θερμικής ισορροπίας. Για παράδειγμα, στη μελέτη της στατιστικής συμπεριφοράς ηλεκτρονίων στο εσωτερικό ενός στερεού, μπορεί κανείς να θεωρήσει τα άτομα του πλέγματος σαν ένα περιβάλλον, η αλληλεπίδραση του οποίου με τα ηλεκτρόνια δίνει σημαντικές ποιοτικές διαφορές στις φυσικές προβλέψεις, ακόμα κι όταν είναι ασθενής.

Στη συνέχεια, θα δώσουμε ένα απλό αλλά ενδεικτικό παράδειγμα εφαρμογής της λογικής των ανοικτών συστημάτων στη στατιστική μηχανική εκτός ισορροπίας.

Έστω ότι έχουμε ένα αραιό αέριο. Περιγράφουμε τη μακροκατάσταση του από τη συνάρτηση κατανομής $f(x,p)$ του αριθμού σωματιδίων στο χώρο των φάσεων του ενός σωματιδίου, που είχαμε χρησιμοποιήσει για την εξίσωση του Boltzmann. Για ευκολία, θα περιοριστούμε σε μία διάσταση. Θεωρούμε ότι το αέριο βρίσκεται σ' επαφή με ένα περιβάλλον και σε σχέση με την αλληλεπίδραση με το περιβάλλον, η συνεισφορά των κρούσεων μεταξύ των μορίων του αερίου στην εξέλιξη του συστήματος είναι αμελητέες.

Μοντελοποιούμε τη δράση του περιβάλλοντος ως εξής. Για κάθε επαρκώς μεγάλο χρονικό διάστημα δt υπάρχει πιθανότητα ίση με $\lambda \delta t$ ένα μόριο του αερίου να απορροφήσει ένα φωτόνιο από το περιβάλλον και η ορμή του να αυξηθεί κατά μία μικρή ποσότητα b , και ίση πιθανότητα να απορροφήσει φωτόνιο και η ορμή του να μειωθεί κατά b . Αν συνυπολογίσουμε ότι απουσία περιβάλλοντος (και ενδομοριακών κρούσεων) η $f(x, p)$ εξελίσσεται βάσει της σχέσης $\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{p}{m} \frac{\partial f}{\partial x}$, τότε γράφουμε

$$f(t + \delta t, x, p) = -\frac{p}{m} \frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \delta t [f(t, x, p + b) + f(t, x, p - b)] + (1 - 2\lambda \delta t) f(t, x, p). \quad (95)$$

Αναπτύσσουμε το $f(t, x, p \pm b)$ κατά Taylor σε δεύτερη τάξη ως προς b (το οποίο θεωρείται μικρό) και παίρνουμε την ακόλουθη εξίσωση

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{p}{m} \frac{\partial f}{\partial x} + \lambda b^2 \frac{\partial^2 f}{\partial p^2}, \quad (96)$$

που δίνει την εξέλιξη του f υπό την επίδραση του περιβάλλοντος.

4.4 Η ηχώ των σπιν

Είδαμε τη βασική αντίρρηση του Loschmidt στη θεώρηση του Boltzmann, ότι αν μία τροχιά γ στο χώρο των φάσεων χαρακτηρίζεται από αύξηση της εντροπίας, τότε η αντεστραμμένη στο χώρο τροχιά, που είναι επίσης λύση των εξισώσεων Χάμιλτον, χαρακτηρίζεται από ελάττωση της εντροπίας.

Έστω ότι τη χρονική στιγμή $t = 0$ το σύστημα βρίσκεται στο σημείο $\xi_0 = (\mathbf{q}_i(0), \mathbf{p}_i(0))$ του χώρου των φάσεων και ότι η εξέλιξη του στο χρόνο χαρακτηρίζεται από αυξανόμενες τιμές της εντροπίας Boltzmann. Τη χρονική στιγμή t θα βρίσκεται στο σημείο $\xi = (\mathbf{q}_i(t), \mathbf{p}_i(t))$. Εκείνη τη στιγμή δρούμε πάνω του στιγμιαία, αντιστρέφοντας τις ορμές όλων των σωματιδίων, δηλαδή η δράση μας έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή $\xi \rightarrow \xi' = ((\mathbf{q}_i(t), -\mathbf{p}_i(t))$. Βάσει των εξισώσεων του Χάμιλτον, η αντιστροφή των ορμών είναι ισοδύναμη με την αντιστροφή του χρόνου, δηλαδή $-\mathbf{p}_i(t) = \mathbf{p}_i(-t)$. Αν λοιπόν το σύστημα εξελιχθεί από το σημείο ξ' , ύστερα από χρόνο t θα βρεθεί στην ξ_0 έχοντας διανύσει 'ανάστροφα' όλη την αρχική του τροχιά. Αυτό σημαίνει, ότι σ' αυτό το διάστημα η εντροπία Boltzmann θα μειώνεται. Δηλαδή, η επέμβασή μας στο σύστημα, οδήγησε όχι απλά σε μία παραβίαση του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής, αλλά σε εντελώς αντιθερμοδυναμική συμπεριφορά.

Η προφανής απάντηση είναι ότι δεν μπορούμε να δράσουμε με τέτοιο τρόπο, γιατί κάτι τέτοιο θα προϋπόθετε ότι μπορούμε να επιτύχουμε την ακριβή και στιγμιαία αναστροφή των ταχυτήτων 10^{23} μορίων. Αυτή η δυσκολία ισχύει για ένα αέριο. Αλλά δεν ισχύει για κάθε μακροσκοπικό σύστημα που αποτελείται από μεγάλο αριθμό σωματιδίων. Και σε μία περίπτωση, αυτή η αντιστροφή της τροχιάς έχει επιτευχθεί πειραματικά. Είναι το διάσημο πείραμα της ηχώ των σπιν (spin echo) που πραγματοποιήθηκε από το Hahn το 1950.²⁵

²⁵E. L. Hahn, Spin echoes, Phys. Rev. 80, 580 (1950).

Θεωρούμε ένα σύστημα από N μαγνητικές διπολικές ροπές \mathbf{m}_i μέτρου m . Στο πείραμα του Hahn αυτές οι ροπές αντιστοιχούσαν στα πυρηνικά σπιν μορίων ενός υγρού. Σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας αυτές οι ροπές είναι άτακτες η συνολική μαγνητική ροπή $\mathbf{M} = \sum_i \mathbf{m}_i = 0$, που ως μακροσκοπική ποσότητα είναι μετρήσιμη, μηδενίζεται. Στη συνέχεια εφαρμόζουμε ένα χρονικά σταθερό μαγνητικό πεδίο $\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{z}}$. Υστερα από κάποιο χρόνο τα δίπολα θα προσανατολιστούν παράλληλα στον άξονα z . Στη συνέχεια ασκούμε έναν ισχυρό μαγνητικό παλμό έντασης $\tilde{B} \gg B$ στο επίπεδο $x - y$ με κατάλληλα μικρή διάρκεια ώστε τα δίπολα να στραφούν κατά $\pi/2$ και να προσανατολιστούν στιγμιαία στον άξονα x . Αυτή παίρνουμε ως χρονική στιγμή $t = 0$. Τότε όλα τα δίπολα θα έχουν τιμή $\mathbf{m}_i = m(1, 0, 0)$ και θα μετράμε ισχυρή μαγνήτιση $M_x(0) = Nm$ στον άξονα x .

Αφήνουμε το σύστημα να εξελιχθεί κάτω από τη δράση του πεδίου, οπότε κάθε δίπολο ακολουθεί την εξίσωση

$$\dot{\mathbf{m}}_i = g\mathbf{m}_i \wedge \mathbf{B}_i, \quad (97)$$

όπου g ο γυρομαγνητικός λόγος του διπόλου και \mathbf{B}_i η τιμή του πεδίου στο σημείο που βρίσκεται το δίπολο. Το πεδίο \mathbf{B} δεν είναι σταθερό μέσα στο υλικό, αλλά έχει μικρές διακυμάνσεις στο χώρο. Η λύση της (97) είναι

$$\mathbf{m}(t) = m(\cos \omega_i t, \sin \omega_i t, 0), \quad (98)$$

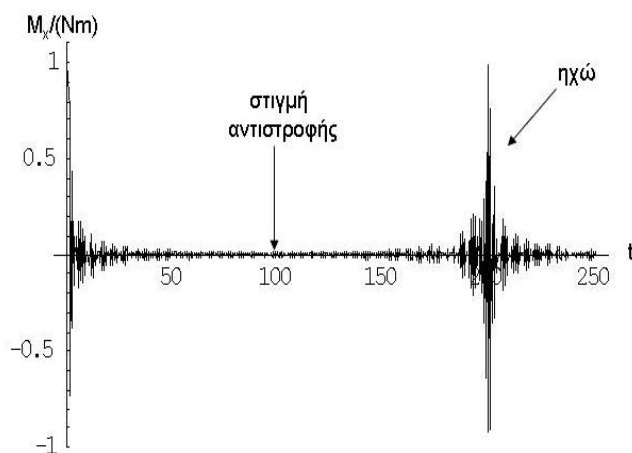
όπου $\omega_i = gB_i$ η γωνιακή συχνότητα μετάπτωσης του κάθε διπόλου. Οι τιμές ω_i θα είναι κατανεμημένες τυχαία σε κάποιο διάστημα $[\omega_{min}, \omega_{max}]$. Η συνιστώσα της μαγνητικής ροπής στην κατεύθυνση x θα είναι $M_x = m \sum_i \cos \omega_i t$. Καθώς προκύπτει από την άθροιση μεγάλου αριθμού ταλαντώσεων εκτός φάσης, ύστερα από μερικούς κύκλους η τιμή της θα τείνει στο 0. Ύστερα από αρκετό χρόνο t οι κατευθύνσεις των διπόλων θα είναι τυχαία κατανεμημένες, όπως στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Τη στιγμή $t = \tau$ ασκούμε άλλον ένα μαγνητικό παλμό στο σύστημα, ο οποίος αντιστοιχεί σε μαγνητικό πεδίο $\mathbf{B}' = B'\hat{\mathbf{x}}$, όπου $B' \gg B$. Η διάρκεια του παλμού επιλέγεται ώστε να αναγκάζει κάθε σπιν να περιστραφεί κατά π γύρω από τον άξονα x . (Για να συμβεί αυτό αρκεί η διάρκειά του να είναι ίση με $\Delta t = \pi/(gB') \ll \tau$. Πριν τη δράση του δεύτερου παλμού, οι καταυθύνσεις των διπόλων είναι $\mathbf{m}_i = m(\cos \omega_i \tau, \sin \omega_i \tau, 0)$ ενώ μετά $\mathbf{m}_i = m(\cos \omega_i \tau, -\sin \omega_i \tau, 0)$. Δηλαδή, η φάση κάθε διπόλου θα έχει γίνει ίση με $-\omega_i \tau$.

Η δράση του δεύτερου παλμού είναι ανάλογη της αντιστροφής των ταχυτήτων κατά Loschmidt. Γιατί στη συνέχεια, το σύστημα θα εξελίσσεται κάτω από την επίδραση του πεδίου \mathbf{B} , αλλά με άλλη φάση. Θα έχουμε: $\mathbf{m}_i(t) = m(\cos(\omega_i(t - \tau) - \omega_i \tau), \sin(\omega_i(t - \tau) - \omega_i \tau)) = m(\cos(\omega_i t - 2\omega_i \tau), \sin(\omega_i t - 2\omega_i \tau))$. Όταν $t = 2\tau$ (δηλαδή χρόνο ίσο με τ μετά το δεύτερο παλμό), το σύστημα θα έχει επιστρέψει στην κατάσταση $\mathbf{m}_i = m(1, 0, 0)$ και θα μετρήσουμε ισχυρή τιμή της μαγνήτισης στην κατεύθυνση x . Αυτή η επαναφορά της μαγνήτισης που είχε χαθεί, καθώς τα δίπολα είχαν κατανεμηθεί τυχαία, είναι η ηχώ του σπιν.

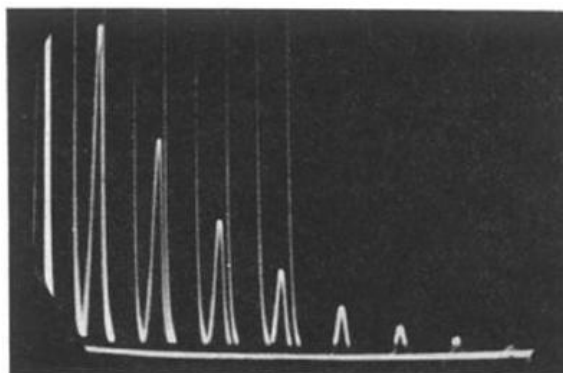
Ο ακριβής υπολογισμός της εντροπίας κατά Boltzmann γι' αυτό το σύστημα δε γίνεται εύκολα. Η πιο απλή (ίσως υπεραπλουστευτική) περιγραφή είναι να θεωρήσουμε ότι βασική μικροσκοπική παράμετρος είναι η γωνία θ_i που δείχνει την κατεύθυνση της κάθε διπολικής ροπής. Η μακροκατάσταση περιγράφεται από την τιμή της συνολικής μαγνήτισης $\mathbf{M} = m \sum_i (\cos \theta_i, \sin \theta_i, 0)$. Οπότε για τον υπολογισμό της εντροπίας Boltzmann πρέπει να βρούμε πόσες διαφορετικές επιλογές των N γωνιών θ_i οδηγούν σε ίδιες τιμές της μαγνήτισης (με κάποιο εύρος δM), το οποίο είναι ένα εξαιρετικά δύσκολο πρόβλημα συνδυαστικής.

Ωστόσο είναι σαφές, ότι για μεγάλες τιμές της μαγνήτισης η εντροπία θα είναι μικρή: αν $\mathbf{M} = Nm(1, 0, 0)$, τότε πρέπει $\theta_i = 0$, για όλα τα δίπολα, οπότε υπάρχει μόνο μία μικροκατάσταση και η εντροπία Boltzmann παίρνει την ελάχιστη τιμή. Αν $\mathbf{M} = 0$ έχουμε πλήρως τυχαία κατανομή των διπόλων και άρα κατάσταση μέγιστης εντροπίας. Το αναμενόμενο είναι ότι η εντροπία είναι αύξουσα συνάρτηση του μέτρου $|\mathbf{M}|$. Υπό αυτήν την έννοια είναι σαφές ότι η αντιστροφή των διπόλων οδήγησε σε αντι-θερμοδυναμική συμπεριφορά, τουλάχιστον όσον αφορά τη θεώρηση του Boltzmann.



Σχήμα 21: Θεωρητικές τιμές για την εξέλιξη της μαγνήτισης στην κατεύθυνση x ως προς το χρόνο για το πείραμα της ηχώ του σπιν. Στο πείραμα, η μαγνήτιση κατά την ηχώ είναι μικρότερη από τη μέγιστη, λόγω απωλειών που οφείλονται στην αλληλεπίδραση μεταξύ των διπολικών ροπών.

Τι μας λέει το πείραμα της ηχώ του σπιν; Καταρχάς, να τονίσουμε ότι δεν πρόκειται για παραβίαση του δεύτερου νόμου της *θερμοδυναμικής*, ο οποίος αναφέρεται στην κατάσταση της *θερμοδυναμικής ισορροπίας*. Τα δίπολα στο πείραμα δε βρέθηκαν ποτέ σε κατάσταση ισορροπίας. Επίσης δεν μπορεί να πει κανείς με βεβαιότητα ότι αποτελεί παραβίαση του γενικευμένου θερμοδυναμικού νόμου για καταστάσεις



Σχήμα 22: Αν οι παλμοί επαναλαμβάνονται περιοδικά, τότε παίρνουμε διαδοχικά σήματα ηχούς από το δείγμα, όπως φαίνονται στο σχήμα. Το πλάτος των σημάτων πέφτει με το χρόνο εκθετικά σε φθίνουσα ταλάντωση με χαρακτηριστικό χρόνο απόσβεσης T , που είναι χαρακτηριστικός του υλικού. Η μέθοδος της μαγνητικής τομογραφίας βασίζεται στη μέτρηση του χρόνου απόσβεσης, για τον προσδιορισμό της φύσης και των χαρακτηριστικών του υλικού. [Πηγή: E. L. Hahn, Phys. Rev. 80, 580 (1950).]

εκτός ισορροπίας, γιατί η ποσότητα που ελαττώνεται, η εντροπία Boltzmann είναι υποψήφια για το ρόλο της θερμοδυναμικής εντροπίας και δεν ταυτίζεται εκ των προτέρων μ' αυτή.

Το πείραμα μας λέει ότι η κατάσταση 'αταξίας' και η κατάσταση ισορροπίας (μεγίστου της θερμοδυναμικής εντροπίας) δεν ταυτίζονται απαραίτητα, όπως υπονοεί η θεώρηση του Boltzmann (αλλά και του Gibbs). Θα μπορούσε ίσως κανείς να πει ότι ναι μεν η αταξία χαρακτηρίζει τις καταστάσεις υψηλής εντροπίας, αλλά ότι δεν τις συνεπάγεται. Αυτό βέβαια θα ήταν πρόβλημα για την αναγωγή της θερμοδυναμικής στη στατιστική μηχανική σύμφωνα με τη θεώρηση του Boltzmann. Επί του παρόντος τα πειράματα της ηχώ του σπιν, αποτελούν αντικείμενο διχογνωμίας όσον αφορά την ερμηνεία τους σε σχέση με τα θεμέλια της θερμοδυναμικής.

4.5 Οι διαφορετικές σχολές για τα θεμέλια της στατιστικής μηχανικής

Η μελέτη των θεμελίων της θερμοδυναμικής και της στατιστικής μηχανικής συνεχίζεται. Παρά την εξαιρετική επιτυχία της κλασικής θεώρησης των Gibbs και Boltzmann, παρά το μεγάλο άλμα στην κατανόηση των λεπτομερειών που έγινε τον 20ο αιώνα και παρά την έντονη και διεξοδική μελέτη για περισσότερο από 130 χρόνια, τα θεμελιώδη ερωτήματα παραμένουν αναπάντητα και έχουν προστεθεί και καινούρια. Η απρόσμενη συνειδητοποίηση ότι κάποιο είδος εντροπίας ή θερμοδυναμικής συμπεριφοράς πρέπει να χαρακτηρίζει και το βαρυτικό πεδίο, η οποία έγινε τη δεκαετία του

70 από τους Bekenstein και Hawking, υποδεικνύει ότι τα θεμελιώδη ζητήματα της θερμοδυναμικής υπόκεινται πρακτικά όλων των βασικών τομέων της φυσικής.

Γι' αυτό το λόγο, η σύγχρονη έρευνα στα θεμέλια της στατιστικής μηχανικής και θερμοδυναμικής κινείται σε πολλούς διαφορετικούς παράλληλους άξονες και είναι δύσκολο να εντοπίσει κανείς κάποιο βασικό άξονα που να ξεχωρίζει, τουλάχιστον επί του παρόντος. Θα μπορούσε να πει πάντως κανείς ότι υπάρχουν τέσσερις βασικές 'σχολές', οι οποίες προτείνουν διαφορετικές κατευθύνσεις, αν και συχνά πολλές ιδέες αποτελούν συνδυασμό ιδεών από διαφορετικές σχολές.

1. Η πρώτη σχολή τονίζει το στατιστικό στοιχείο. Η θερμοδυναμική περιγραφή μέσω της εντροπίας προέρχεται απλά από την ελλιπή μας γνώση για το μικρόκοσμο. Υπό αυτήν την έννοια, η θερμοδυναμική περιγραφή είναι έξ ορισμού μία στατιστική περιγραφή και η εντροπία μέτρο της άγνοιάς μας για τη μικροσκοπική δυναμική. Στα πλαίσια αυτής της σχολής, η περιγραφή του Gibbs θεωρείται πιο κοντά στην πραγματικότητα από αυτή του Boltzmann.

2. Η δεύτερη σχολή τονίζει την αξία της θεώρησης του Boltzmann. Θεωρεί τη διάκριση μεταξύ μικροκατάστασης και μακροκατάστασης ως κεφαλαιώδη. Ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος ισχύει μόνο υπό στατιστική έννοια και οφείλεται στο γεγονός ότι η αρχική κατάσταση του σύμπαντος ήταν κατάσταση χαμηλής εντροπίας.

3. Η τρίτη σχολή θεωρεί ότι όλα τα συστήματα είναι φύσει ανοικτά, και ότι η αλληλεπίδραση με το περιβάλλον είναι αυτή που προκαλεί την 'τυχειότητα' που χαρακτηρίζει τη θερμοδυναμική συμπεριφορά των μακροσκοπικών φυσικών συστημάτων.

4. Η τεταρτη σχολή θεωρεί ότι ούτε η κλασική μηχανική ούτε η κβαντική μηχανική μπορούν να δώσουν ικανοποιητικά απάντηση για τη θερμοδυναμική συμπεριφορά και ότι η μη-αντιστρεψιμότητα που χαρακτηρίζει τη θερμοδυναμική είναι θεμελιακή και αντανακλά άγνωστους επί του παρόντος νόμους του μικρόκοσμου.

5 Βιβλιογραφία

Γενική

1. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Mechanics*, (Oxford 1980), κεφ. 1
2. JL Lebowitz, *Physica A*194, 1, 1993; *Physics Today*, Sep. 1993, 32.
3. S. Goldstein, <http://citeseer.ist.psu.edu/304531.html>
4. J.R. Dorfman, *An introduction to chaos in nonequilibrium statistical dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998, κεφ. 1-6.

Για το 2ο θερμοδυναμικό νόμο κατά Καραθεοδωρή

1. Pauli Lectures on Physics: Vol. 3, Thermodynamics and the Kinetic Theory

of Gases, 1973 - MIT Press: Cambridge, MA
2. E. Lieb and J. Yvgasson, math-ph/0003028.

Για την εξίσωση Boltzmann

1. de Groot+Mazur, Non-Equilibrium Thermodynamics, Dover, NY, 1984, κεφ. 9.
2. J.R. Dorfman, *An introduction to chaos in nonequilibrium statistical dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998, κεφ. 2.

Για το δακτύλιο του Kac

G. A. Gottwald and M. Oliver (2009), Boltzmann's dilemma: an introduction to statistical mechanics via the Kac ring, <http://www.maths.usyd.edu.au/u/gottwald/preprints/kac-ring.pdf>

Πιο ειδικευμένες μελέτες

1. D. Zeh, *The Physical Basis of the direction of time*, Springer
2. O. Penrose, Rep. Prog. Phys., Vol. 42, 1979.
3. J. Earman and M. Redei, <http://www.jstor.org/pss/1215826>.
4. Sklar, L., 1993, *Physics and Chance: Philosophical Issues in the Foundations of Statistical Mechanics*, Cambridge, Cambridge University Press.
5. P. and T. Ehrenfest, 1959, *The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics*, Ithaca NY, Cornell University Press.

6 Παράρτημα: Περίληψη της κλασικής Θερμοδυναμικής καταστάσεων εκτός ισορροπίας

6.1 Υδροδυναμική περιγραφή

Θα μελετήσουμε περιληπτικά μία διατύπωση της θερμοδυναμικής για καταστάσεις εκτός ισορροπίας, η οποία είναι γνωστή ως κλασική θερμοδυναμική καταστάσεων εκτός ισορροπίας. Θα περιοριστούμε στην περίπτωση αερίων ή υγρών που αποτελούνται από ένα συστατικό, αγνοώντας φαινόμενα διάχυσης και χημικών αντιδράσεων. Τη γενικότερη περίπτωση μπορεί να τη βρει κανείς στο βιβλίο των de Groot και Mazur: *Non-Equilibrium Thermodynamics*, (Dover, NY, 1984), όπως επίσης και αναλυτική απόδειξη διαφόρων εκφράσεων.

Όταν ένα θερμοδυναμικό σύστημα δε βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, εν γένει δεν είναι ομοιογενές και η αρχή της εκτατικότητας δεν ισχύει. Κατά συνέπεια η πυκνότητά του ρ θα είναι συνάρτηση της θέσης και βέβαια του χρόνου. Επίσης θα υπάρχουν και φαινόμενα μεταφοράς (ροή του υλικού), οπότε θα πρέπει κανείς να

εισάγει και ένα διανυσματικό πεδίο ταχυτήτων $u(\mathbf{r}, t)$: η ποσότητα $\rho(\mathbf{r}, t)dV$ είναι η ταχύτητα ενός στοιχειώδους όγκου του υλικού dV επικεκεντρωμένου γύρω από το σημείο \mathbf{r} . Τέλος πρέπει να λάβει κανείς υπ' όψιν του την ολική ενέργεια του υλικού, η οποία δεν είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη στο χώρο. Θα αναπαριστούμε την ενέργεια ανά μονάδα μάζας ως $e(\mathbf{r}, t)$.

Οι εξισώσεις κίνησης για τις βασικές μεταβλητές ρ, u προσδιορίζονται από τις τρεις θεμελιώδεις αρχές διατήρησης της μη-σχετικιστικής μηχανικής: της μάζας της ορμής και της ενέργειας.

Η διατήρηση της μάζας δίνει την εξίσωση συνέχειας:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x^i}(\rho u^i) = 0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}). \quad (99)$$

Είναι χρήσιμος ο ορισμός της ολικής παραγώγου ως προς το χρόνο²⁶

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla, \quad (100)$$

ως προς την οποία η εξίσωση συνέχειας γράφεται

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (101)$$

Η ολική παράγωγος είναι βολική για τη διατύπωση των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα. Θα μελετήσουμε την ειδική περίπτωση κατά την οποία στο σύστημα δεν ασκούνται εξωτερικές δυνάμεις. Αυτό σημαίνει ότι σε ένα στοιχειώδες όγκο του ρευστού ασκούνται δυνάμεις μόνο από το υπόλοιπο ρευστό. Η περιγραφή αυτών των δυνάμεων γίνεται μέσω της πίεσης: αν θεωρήσουμε μία στοιχειώδη επιφάνεια εμβαδού $d^2\sigma$, επικεντρωμένη στο σημείο \mathbf{r} με μοναδιαίο κάθετο διάνυσμα \mathbf{n} , η δύναμη $F^i(\mathbf{r})$ που ασκείται πάνω της θα είναι ανάλογη του εμβαδού. Δεν είναι απαραίτητο να είναι το διάνυσμα της δύναμης παράλληλο στο \mathbf{n} . Για παράδειγμα, αν το υγρό χαρακτηρίζεται από ιζώδες, το παραπάνω δεν ισχύει. Στη γενική περίπτωση,

$$F_i(\mathbf{r}) = -P_{ij}(\mathbf{r})n^j d^2\sigma. \quad (102)$$

Το πεδίο πινάκων $P_{ij}(\mathbf{r})$ καλείται *τανυστής της πίεσης*. Απουσία τριβών και αν το υλικό είναι ισοτροπικό και μη-ελαστικό ο τανυστής της πίεσης είναι της μορφής $P_{ij} = p\delta_{ij}$, όπου p η συνήθης υδροστατική πίεση. Στα περισσότερα φυσικά συστήματα (αυτά που δεν αποτελούνται από επιμηχυμένα μόρια) ο πίνακας P_{ij} είναι συμμετρικός: $P_{ij} = P_{ji}$. Στη συνέχεια, θα θεωρήσουμε ως δεδομένο ότι ο τανυστής της πίεσης είναι συμμετρικός.

²⁶Η ολική παράγωγος ως προς το χρόνο καλείται και *υλική παράγωγος* και αντιστοιχεί στο ρυθμό αλλαγής μίας φυσικής ποσότητας, όπως φαίνεται από ένα σύστημα αναφοράς που κινείται μαζί με το υλικό.

Προτού προχωρήσουμε θα υιοθετήσουμε ένα βολικό συμβολισμό. Θα αναπαριστούμε ένα πίνακα P_{ij} ως \mathbf{P} , ένα διάνυσμα της μορφής $P_{ij}n^j$ ως $\mathbf{P} \cdot \mathbf{n}$, έναν πίνακα της μορφής $P_{ij} = n_i m_j$ ως \mathbf{nm} και το ίχνος του γινομένου δύο πινάκων $P_{ij}R^{ij}$ ως $\mathbf{P} : \mathbf{R}$. Επίσης θα γράφουμε ως $\nabla \cdot \mathbf{P}$ ποσότητες της μορφής $\frac{\partial}{\partial x^i} P_{ij}$.

Εξ ορισμού, η δύναμη που ασκείται σε ένα στοιχειώδη όγκο dV που βρίσκεται στο σημείο \mathbf{r} θα ισούται με τη διαφορά πιέσεων στα άκρα του. Θα είναι δηλαδή $\mathbf{F} = -dV \nabla \cdot \mathbf{P}$. Οι εξισώσεις του Νεύτωνα για αυτή τη στοιχειώδη μάζα δίνουν (απουσία εξωτερικών δυνάμεων)

$$\rho \frac{d\mathbf{u}}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{P}, \quad (103)$$

ή ισοδύναμα

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{u})}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\mathbf{u} + \mathbf{P}) \quad (104)$$

Από την εξίσωση (104) παίρνουμε την εξίσωση εξέλιξης για την πυκνότητα κινητικής ενέργειας $\frac{1}{2}\rho\mathbf{u}^2$

$$\frac{\partial(\frac{1}{2}\rho\mathbf{u}^2)}{\partial t} = -\nabla \cdot \left[\left(\frac{1}{2}\rho\mathbf{u}^2\right)\mathbf{u} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{u} \right] + \mathbf{P} : (\nabla\mathbf{u}) \quad (105)$$

Πρέπει να λάβουμε υπόψιν και την αρχή διατήρησης της ενέργειας. Πάλι θα έχουμε μία εξίσωση συνέχειας

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_e, \quad (106)$$

όπου \mathbf{J}_e το διάνυσμα ροής της ενέργειας. Η ενέργεια ανά μονάδα μάζας ισούται με το άθροισμα της κινητικής ενέργειας με την εσωτερική ενέργεια του ρευστού. Θα ισχύει λοιπόν $e = \frac{1}{2}\mathbf{u}^2 + \epsilon$, όπου ϵ η εσωτερική ενέργεια ανά μονάδα όγκου.

Γενικά, η ροή της ενέργειας χαρακτηρίζεται από τρεις συνιστώσες:

- Ροή ενέργειας λόγω μεταφοράς (ροής της ύλης): $\rho\mathbf{u}$.
- Ροή ενέργειας λόγω του μηχανικού έργου που παράγουν οι εσωτερικές δυνάμεις: $\mathbf{P} \cdot \mathbf{u}$.
- Ροή ενέργειας σε μη μηχανική μορφή, δηλαδή ροή θερμότητας: \mathbf{J}_q .

Θα έχουμε λοιπόν $\mathbf{J}_e = \rho\mathbf{u} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{u} + \mathbf{J}_q$. Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (106) και (105) καταλήγουμε στην ακόλουθη εξίσωση μεταφοράς για την εσωτερική ενέργεια:

$$\frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho\mathbf{u} + \mathbf{J}_q) - \mathbf{P} : (\nabla\mathbf{u}). \quad (107)$$

Στο δεξί μέλος της παραπάνω εξίσωση ο όρος $-\mathbf{P} : (\nabla \mathbf{u})$ δεν είναι της μορφής $\nabla \cdot \mathbf{J}$, κατά συνέπεια δεν υπάρχει εξίσωση συνέχειας για την εσωτερική ενέργεια: η εσωτερική ενέργεια δε διατηρείται. Μόνο η ολική ενέργεια του συστήματος υπακούει σε νόμο διατήρησης.

Συνήθως ο ταυιστής της πίεσης γράφεται σαν ένα άθροισμα ενός όρου που αντιστοιχεί στην υδροστατική πίεση p και ενός που αντιστοιχεί στο ιξώδες: $\mathbf{P} = p\mathbf{1} + \mathbf{\Pi}$, όπου $\mathbf{1}$ είναι ο μοναδιαίος πίνακας και $\mathbf{\Pi}$ καλείται *ταυιστής ιξώδους πίεσης*. Με αυτό το δαχωρισμό η εξίσωση (107) γράφεται

$$\rho \frac{d\epsilon}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_q - p\nabla \cdot \mathbf{u} - \mathbf{\Pi} : (\nabla \mathbf{u}) \quad (108)$$

6.2 Εντροπία και αρχή της τοπικής ισορροπίας

Ως τώρα η περιγραφή των θερμοδυναμικών συστημάτων εκτός ισορροπίας ήταν πλήρως κινηματική. Για να οριστούν πλήρως οι φυσικές ποσότητες πρέπει να εισαχθεί η έννοια της εντροπίας.

Η μεταβολή της εντροπίας dS μπορεί να γραφεί σαν το άθροισμα δύο όρων.

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (109)$$

όπου $d_e S$ η εντροπία που προσφέρεται στο σύστημα από το περιβάλλον του και $d_i S$ η εντροπία που παράγεται εσωτερικά στο σύστημα. Ο γενικευμένος δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής απαιτεί ότι $d_i S \geq 0$.

Στη θερμοδυναμική καταστάσεων ισορροπίας η εντροπία ορίζεται σαν μία καταστατική συνάρτηση του συστήματος. Για να μελετήσουμε τη θερμοδυναμική σε καταστάσεις εκτός ισορροπίας πρέπει να υποθέσουμε ότι μπορεί κανείς να ορίσει την εντροπία ακόμα και σε πολύ μικρά μέρη του υλικού, οπότε έχει νόημα να οριστεί ένα βαθμωτό πεδίο $s(\mathbf{r})$ που να προσδιορίζει την εντροπία ανά μονάδα μάζας. Θα έχουμε λοιπόν $S = \int^V \rho s dV$, για την εντροπία που περιέχεται σε έναν όγκο V . Με την ίδια υπόθεση μπορεί κανείς να ορίσει την ολική ροή εντροπίας $\bar{\mathbf{J}}_s$ από τη σχέση

$$\frac{d_e S}{dt} = - \int^{\partial V} d^2\sigma \cdot \bar{\mathbf{J}}_s, \quad (110)$$

όπου ∂V το σύνορο του όγκου V .

Επίσης ορίζεται ο ρυθμός εντροπίας ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα όγκου σ από τη σχέση $\frac{d_i S}{dt} = \int^V \sigma dV$. Από τους παραπάνω ορισμούς προκύπτει η ακόλουθη διατύπωση του γενικευμένου 2ου νόμου της θερμοδυναμικής για καταστάσεις εκτός ισορροπίας

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = \nabla \cdot \bar{\mathbf{J}}_s + \sigma \quad (111)$$

$$\sigma \geq 0. \quad (112)$$

Η εξίσωση (111) γράφεται

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma, \quad (113)$$

όπου $\mathbf{J}_s = \bar{\mathbf{J}}_s - \rho s \mathbf{u}$, καλείται *ροή εντροπίας* και ισούται με την ολική ροή εντροπίας μείον τη ροή εντροπίας που οφείλεται στη ροή της ύλης.

Το ζητούμενο τώρα είναι να προσδιορίσει κανείς από ποιές μεταβλητές εξαρτάται η εντροπία. Για υδροδυναμικά συστήματα σε κατάσταση ισορροπίας η εντροπία είναι συνάρτηση του όγκου και της εσωτερικής ενέργειας, οπότε η εντροπία ανά μονάδα μάζας θα είναι συνάρτηση της εσωτερικής ενέργειας ανά μονάδα μάζας και του ειδικού όγκου v (που είναι το αντίστροφο της πυκνότητας). Ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής για καταστάσεις ισορροπίας γράφεται λοιπόν ως

$$T ds = d\epsilon + p dv. \quad (114)$$

Η απλούστερη υπόθεση που μπορεί να κάνει κανείς για τη συναρτησιακή εξάρτηση της εντροπίας για καταστάσεις εκτός ισορροπίας είναι η υπόθεση *τοπικής ισορροπίας*. Σύμφωνα με αυτή, υπάρχουν επαρκώς μικρές περιοχές μέσα στο σύστημα, οι οποίες βρίσκονται σχεδόν σε θερμοδυναμική ισορροπία και για αυτό το λόγο, η εντροπία τους είναι συνάρτηση των ίδιων ποσοτήτων όπως και στις καταστάσεις ισορροπίας. Σε ένα υδροδυναμικό σύστημα αυτό σημαίνει ότι $s(\mathbf{r}, t) = s[\epsilon(\mathbf{r}, t), v(\mathbf{r}, t)]$.

Αποδεχόμενοι την υπόθεση τοπικής ισορροπίας, γράφουμε τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής ως

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{d\epsilon}{dt} + p \frac{dv}{dt}, \quad (115)$$

όπου τόσο η θερμοκρασία όσο και η υδροστατική πίεση είναι βαθμωτά πεδία που δίνονται από τις σχέσεις

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial s}{\partial \epsilon} \right)_v, \quad p = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_\epsilon. \quad (116)$$

Η υπόθεση τοπικής ισορροπίας είναι φυσικά εύλογη, αλλά παραμένει υπόθεση. Δε δίνει καλά αποτελέσματα σε συστήματα, όπου παρουσιάζουν έντονες διεργασίες ακόμα και σε μικροσκοπική κλίμακα (όπως οι χημικές αντιδράσεις και τα βιολογικά φαινόμενα). Στη γενική περίπτωση η εντροπία μπορεί να είναι συνάρτηση περισσότερων μεγεθών (που δεν ορίζονται στην κατάσταση ισορροπίας) ή και να εξαρτάται από την εσωτερική ενέργεια με μη-τοπικό τρόπο. Ένας σκεπτικιστής μπορεί ακόμα και να αρνηθεί ότι μπορεί να οριστεί η εντροπία για καταστάσεις που βρίσκονται μακριά από την ισορροπία.

Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος (116) σε συνδυασμό με την εξίσωση (108) δίνουν

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_q + \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : (\nabla \mathbf{u}). \quad (117)$$

Συγκρίνοντας την παραπάνω εξίσωση με την (113) μπορούμε να προσδιορίσουμε τη ροή και το ρυθμό αύξησης της εντροπίας

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_q}{T} \quad (118)$$

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \mathbf{J}_q \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : (\nabla \mathbf{u}) \geq 0. \quad (119)$$

Βλέπουμε λοιπόν ότι η ροή της εντροπίας είναι ανάλογη της ροής θερμότητας, ενώ η παραγωγή της εντροπίας οφείλεται ι) στην ανομοιογενή κατανομή της θερμοκρασίας, ιι) στην ιξώδη συμπεριφορά του θερμοδυναμικού συστήματος.

6.3 Η υπόθεση γραμμικής απόκρισης

Η εξίσωση (119) προσδιορίζει δύο όρους που συνεισφέρουν στην παραγωγή εντροπίας. Ο κάθε όρος περιέχει άθροισματα γινομένων από δύο όρους. Ο πρώτος όρος αντιστοιχεί σε μία ποσότητα ροής (ροή θερμότητας, τανυστής ιξώδους πίεσης) ενώ ο άλλος περιέχει το grad μίας εντατικής μεταβλητής (θερμοκρασία, πεδίο ταχυτήτων). Οι ποσότητες που πολλαπλασιάζουν τις ροές στην έκφραση της παραγωγής εντροπίας καλούνται εν γένει θερμοδυναμικές δυνάμεις²⁷.

Ένα γενικό θερμοδυναμικό σύστημα περιγράφεται από κάποιες θερμοδυναμικές ποσότητες που αντιστοιχούν σε ροές (και που μπορούν να είναι βαθμωτά, διανυσματικά ή τανυστικά πεδία) και σε κάποιες συζυγείς θερμοδυναμικές δυνάμεις. Τις πρώτες θα τις συμβολίσουμε ως J_i και τις δεύτερες ως X_i . Η ρυθμός παραγωγής εντροπίας θα γράφεται ως $\sigma = \sum_i J_i X_i$.

Αποτελεί εμπειρικό δεδομένο ότι σε πολλά θερμοδυναμικά συστήματα εκτός ισορροπίας οι ροές είναι γραμμικές συναρτήσεις των δυνάμεων. Υπάρχει δηλαδή μία σχέση γραμμικής απόκρισης μεταξύ των αιτίων (δυνάμεις) και των αποτελεσμάτων τους (ροές). Δεχόμενοι αυτή τη γραμμική σχέση γράφουμε γενικά ότι

$$J_i = \sum_{ik} L_{ik} X_k, \quad (120)$$

όπου L_{ik} φαινομενολογικές παράμετροι που διαφέρουν από υλικό σε υλικό. Οι παράμετροι αυτοί δεν μπορεί να παίρνουν εντελώς τυχαίες τιμές. Κατ' αρχάς ισχύει

²⁷ Ο λόγος που αποκαλούνται δυνάμεις είναι ότι θεωρούνται ως αίτια των ροών, όπως οι δυνάμεις στην κλασική μηχανική είναι αίτια της κίνησης: για παράδειγμα η υπαρκτή διαφορικού θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα τη ροή θερμότητας, κλπ.

ότι $\sigma = \sum_{ik} L_{ik} X_i X_k \geq 0$, και αυτό σημαίνει ότι ο πίνακας L_{ik} πρέπει να είναι θετικός (να έχει θετικές ιδιοτιμές).

Πρέπει να τονιστεί ότι οι γραμμικοί φαινομενολογικοί νόμοι είναι απαραίτητο μέρος της υπόθεσης τοπικής ισορροπίας. Η μελέτη στατιστικών συστημάτων εκτός ισορροπίας, αλλά και η συνέπεια των υδροδυναμικών εξισώσεων δείχνουν ότι η υπόθεση τοπικής ισορροπίας διατηρείται στο χρόνο μόνο αν οι φαινομενολογικοί νόμοι είναι γραμμικοί.

Η συμμετρία του συστήματος επιβάλλει περαιτέρω περιορισμούς στη μορφή των φαινομενολογικών παραμέτρων. Για παράδειγμα, ο Onsager έδειξε (χρησιμοποιώντας στατιστική μηχανική) ότι αν οι μικροσκοπικοί νόμοι είναι αναστρέψιμοι ως προς το χρόνο (όπως οι εξισώσεις Χάμιλτον) τότε ισχύει $L_{ik} = L_{ki}$.