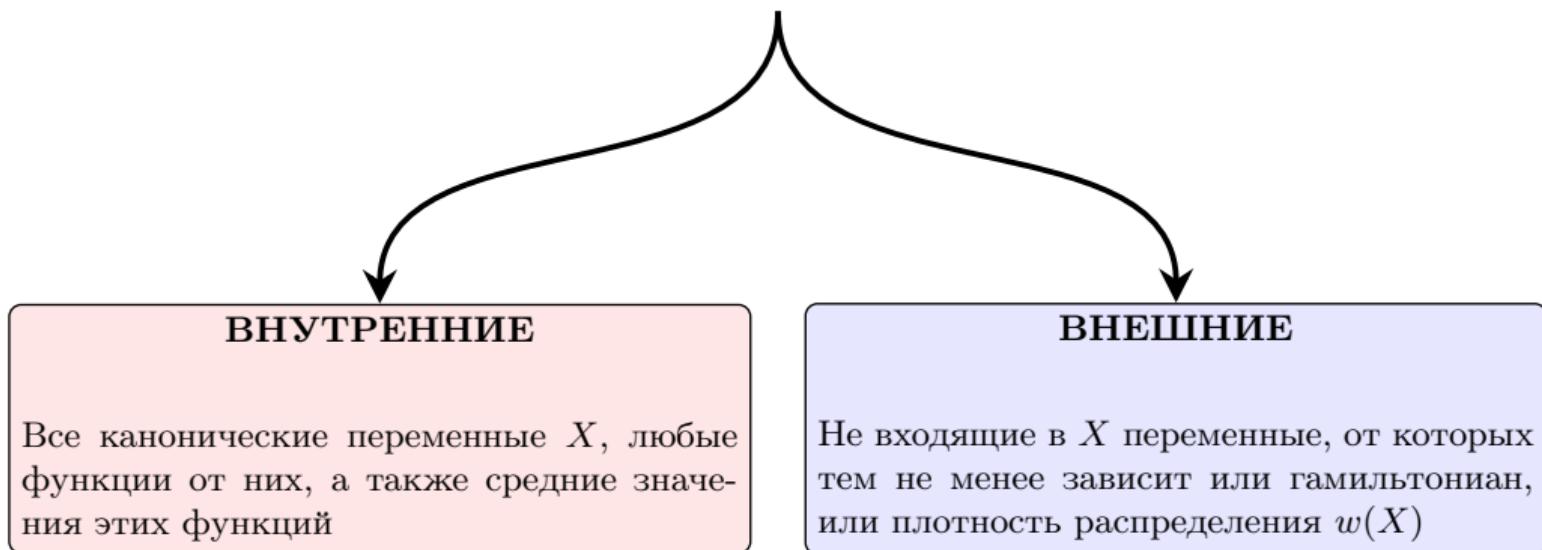


Лекция 9

Две энтропии

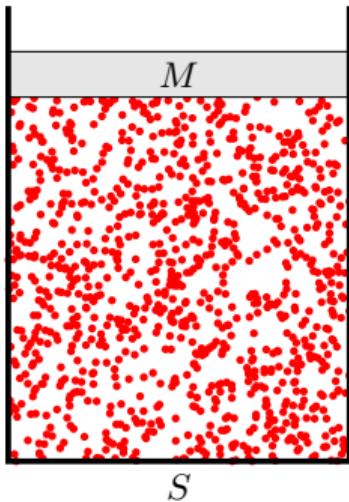
Термодинамические параметры



Статус параметра в разных задачах может быть **разным!**

Внешний или внутренний?

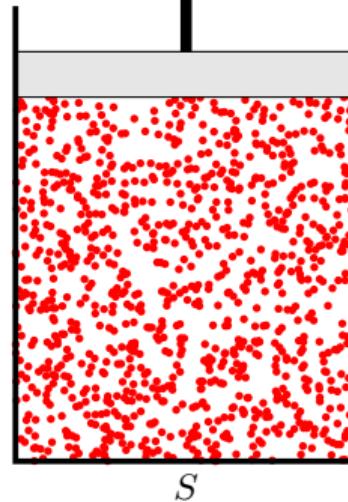
поршень подвижен



$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{газ}}(\textcolor{red}{X}, z_{\text{пор}}) + p_{\text{пор}}^2/2M + Mgz_{\text{пор}}$$

Объем $V = Sz_{\text{пор}}$ — внутренний параметр, так является функцией обобщенной координаты $z_{\text{пор}}$.

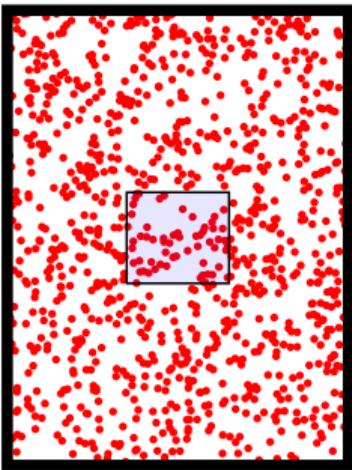
поршень управляем



$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{газ}}(\textcolor{red}{X}; z_{\text{пор}})$$

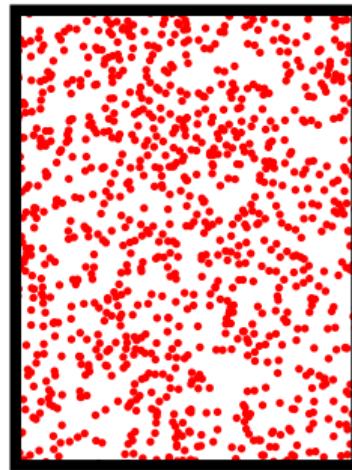
Объем $V = Sz_{\text{пор}}$ — внешний параметр, так как он задает границы сосуда, то есть барьер потенциальной энергии.

Внешний или внутренний?



канонический ансамбль

Гамильтониан $\mathcal{H}(X)$ — бесспорно внутренний параметр, функция всех обобщенных координат. $U = \langle \mathcal{H} \rangle$ — тоже.



микроканонический ансамбль

Распределение $w(X) \sim \delta(\mathcal{H}(X) - E_0)$ зависит от полной энергии системы E_0 . Здесь она — внешний параметр!

Внешний или внутренний?



Единственный параметр, который однозначно внешний,
это абсолютная температура T

канонический ансамбль

Гамильтониан $\mathcal{H}(X)$ — бесспорно внутрен-
ний параметр, функция всех обобщенных
координат. $U = \langle \mathcal{H} \rangle$ — тоже.



микроканонический ансамбль

Распределение $w(X) \sim \delta(\mathcal{H}(X) - E_0)$ зави-
сит от полной энергии системы E_0 . Здесь
она — внешний параметр!

I начало термодинамики: микроуровень

- Рассмотрим систему с гамильтонианом $\mathcal{H}(X; \vec{\lambda})$, где $\vec{\lambda} = (\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ — набор n внешних параметров **без температуры**. Рассчитаем дифференциал внутренней энергии $dU = d\langle \mathcal{H} \rangle$:

$$dU = d \int \mathcal{H}(X; \vec{\lambda}) w(X; T, \vec{\lambda}) dX = \int \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{\lambda}} \cdot d\vec{\lambda} \right) w dX + \int \mathcal{H} \left(\underbrace{\frac{\partial w}{\partial T} dT}_{\equiv \delta_T w} + \underbrace{\frac{\partial w}{\partial \vec{\lambda}} \cdot d\vec{\lambda}}_{\equiv \delta_\lambda w} \right) dX$$

- В первом интеграле $\partial \mathcal{H} / \partial \lambda_i \equiv -\tilde{\Lambda}_i(X; \vec{\lambda})$ имеют смысл обобщенных сил. Они усредняются.
- Во втором интеграле \mathcal{H} усредняется с «PDF» ($\delta_T w + \delta_\lambda w$), здесь $\delta \equiv d$ при фиксированных X

- Обозначим средние обобщенные силы $\Lambda_i = \langle \tilde{\Lambda}_i \rangle$ и получим I начало термодинамики:

$$dU = -\vec{\Lambda} \cdot d\vec{\lambda} + \int \mathcal{H}(X; \vec{\lambda}) \underbrace{(\delta_T w + \delta_\lambda w)}_{\delta w} dX \quad \text{сравни с} \quad dU = -\delta A + \delta Q$$

- Работа системы $\delta A = \vec{\Lambda} \cdot d\vec{\lambda}$ — изменение энергии из-за вариации внешних параметров.
- Переданная теплота $\delta Q \equiv \int \mathcal{H} \delta w dX$, не равна нулю при $d\vec{\lambda} = 0$, тк $\delta_T w \neq 0$.

Сопряженные параметры

$$dU = -\vec{\Lambda} \cdot d\vec{\lambda} + \int \mathcal{H}(X, \vec{\lambda}) \delta w dX$$

- Произведение любого внешнего параметра λ_i на соответствующую обобщенную силу Λ_i имеет размерность энергии. Такие параметры называют **сопряженными**.
- Мы можем легко «поменять местами» λ_i и Λ_i , введя $U' = U + \Lambda_i \lambda_i$:

$$dU' = \delta Q - \dots - \Lambda_i d\lambda_i + d(\Lambda_i \lambda_i) = \delta Q - \dots + \lambda_i d\Lambda_i$$

Стратонович/Полякова называют это «различными способами определения внутренней энергии» (U' вместо U). Мы ранее называли это «новыми термодинамическими потенциалами».

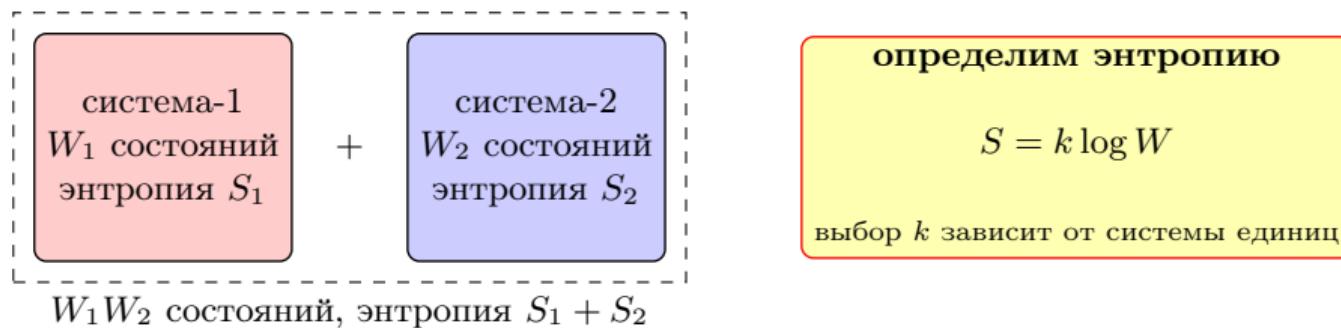
Например, $H = U + pV \Rightarrow \begin{cases} dU = \delta Q - p dV, & V \text{ — внешний, } p \text{ — внутренний} \\ dH = \delta Q + V dp, & p \text{ — внешний, } V \text{ — внутренний} \end{cases}$

какой внутренний параметр
сопряжен абсолютной температуре T ?

Энтропия Больцмана

рассматриваем дискретные системы

- 1) Для случайных систем энтропия — мера хаоса и порядка со свойством аддитивности. Объединение двух независимых систем с энтропиями S_1 и S_2 имеет энтропию $S_1 + S_2$.
 - 2) «Беспорядочность» системы связана с количеством ее **возможных** состояний.
- Рассмотрим две независимые системы с равновероятными состояниями:



Определение $S = k \log W$ **Людвиг Больцман** ввел для системы, в которой все микросостояния равновероятны. Позже, **Джозайя Гиббс** обобщил идеи Больцмана для случая произвольных случайных систем.

Энтропия Больцмана и Гиббса

рассмотрим систему из N монеток



- В системе возможны $W = 2^N$ микросостояний. Энтропия равна $S = k \log W = kN \log 2$.
- Все комбинации монеток равновероятны: $p = 1/W$, поэтому энтропию Больцмана можно переписать в виде

$$S = k \log W = -k \log p$$

- Если монетки «нечестные», микросостояния будут иметь разные вероятности p_i .
Джозайя Гиббс обошил определение Больцмана для этого случая:

$$S = -k \sum_{i=1}^W p_i \log p_i \equiv -k \langle \log p \rangle, \text{ в любом случае } S \geq 0$$

- 1) Если все p_i , кроме одной, равны нулю, то $S = 0$. Это **идеальный порядок**.
- 2) Значение $S = k \log W$ — максимально возможное! Это **идеальный беспорядок**.

рост энтропии в необратимых процессах
соответствует росту потенциального беспорядка

Энтропия Больцмана и Гиббса

рассмотрим систему из N монеток



- В системе возможны $W = 2^N$ микросостояний. Энтропия равна $S = k \log W = kN \log 2$.
- Все комбинации монеток равновероятны: $p = 1/W$, поэтому энтропию Больцмана можно переписать в виде

$$S =$$

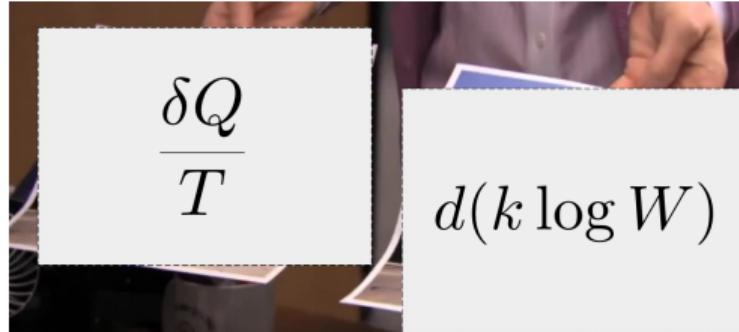
- Если монетки непрерывные величины, то энтропия Гиббса для непрерывных величин Джозайя Уолфа:

$$S = -k \langle \log w \rangle = -k \int_{-\infty}^{\infty} w_X \log w_X dX$$

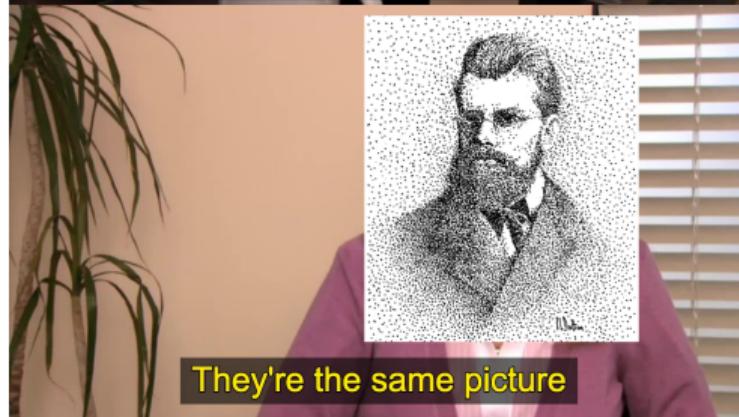
- 1) Если все монетки одинаковы, то $w = p_1, p_2, \dots, p_N$, где $p_i = 1/W$.
- 2) Значение $S = k \log W$ — максимально возможное! Это идеальный беспорядок.

рост энтропии в необратимых процессах
соответствует росту потенциального беспорядка

They are the same entropy



Corporate needs you to find the difference
between this picture and this picture



They're the same picture

Энтропия Клаузиуса и Энтропия Гиббса

приращение энтропии Клаузиуса:

$$dS^{(1)} = \frac{\delta Q}{T}$$

приращение энтропии Гиббса:

$$dS^{(2)} = d\langle -k \ln w \rangle$$

- Вычислим $dS^{(2)}$ для канонического распределения $w(X; T, \vec{\lambda}) = Z^{-1} \exp(-\mathcal{H}(X, \vec{\lambda})/kT)$:

$$\begin{aligned} dS^{(2)} &= -kd \int w(X; T, \vec{\lambda}) \ln(w(X; T, \vec{\lambda})) dX = -k \int dX \delta w \ln w - k \int \delta w dX = \\ &= k(\ln Z - 1) \int \delta w dX + \frac{1}{T} \int \mathcal{H} \delta w dX = 0 + \frac{\delta Q}{T} \end{aligned}$$

- Первый интеграл зануляется из-за условия нормировки:

$$\int w(X; T, \vec{\lambda}) dX = 1 \quad \Rightarrow \quad d \int w(X; T, \vec{\lambda}) dX = \int \delta w dX = 0.$$

$$dS^{(1)} = dS^{(2)}$$

равенство остается верным
и для прочих равновесных распределений

Энтропия Клаузиуса и Энтропия Гиббса

приращение энтропии Клаузиуса:

$$dS^{(1)} = \frac{\delta Q}{T}$$

приращение энтропии Гиббса:

$$dS^{(2)} = d\langle -k \ln w \rangle$$

- Вычислим $dS^{(2)}$ для канонического распределения $w(X; T, \vec{\lambda}) = Z^{-1} \exp(-\mathcal{H}(X, \vec{\lambda})/kT)$:

$$dS^{(2)} = -kd \int w dX$$

статистическая формула свидетельствует,
что dS — полный дифференциал
внутреннего параметра

$$= k(\ln Z - 1) \int w dX$$

термодинамика — статфизика

- Первый интеграл за

$$S = S^{(1)} = S^{(2)} = \langle -k \ln w \rangle + S_0$$

$$\int w(X; T, \vec{\lambda}) dX$$

все еще неясно, как задать S_0

$$dS^{(1)} = dS^{(2)}$$

равенство остается верным
и для прочих равновесных распределений