Лекция IV

1. Общее определение энтропии.

Пусть вероятность найти квантовомеханическую систему в $i-$ом микросостоянии равна w_i, и все w_i известны. Тогда общим определением энтропии является следующее:

$$\sigma = -\sum_i w_i \ln w_i \qquad \text{(IV.1.1)}$$

Энтропию (IV.1.1) иногда называют информационной, или энтропией Шеннона. Если система с достоверностью находится в одном из своих микросостояний, например, в $k-$ом состоянии, то $w_k = 1$, $w_i = 0$ при $i \neq k$, и энтропия (IV.1.1) равна нулю (неопределенность в информации отсутствует).

В квазиклассическом приближении информационная энтропия (IV.1.1) может быть выражена через функцию статистического распределения

$$\sigma = -\int \rho(p,q) \ln \rho(p,q) \frac{dp\,dq}{(2\pi\hbar)^s N!} \qquad \text{(IV.1.2)}$$

2. Свойства энтропии.

1) Нетрудно видеть, что информационная энтропия является аддитивной величиной. Действительно, рассмотрим две независимых системы с распределениями вероятностей $w_i^{(1)}$ и $w_k^{(2)}$, соответственно, так что

$$\sigma_1 = -\sum_i w_i^{(1)} \ln w_i^{(1)}, \quad \sum_i w_i^{(1)} = 1, \qquad \sigma_2 = -\sum_k w_k^{(2)} \ln w_k^{(2)}, \quad \sum_k w_k^{(2)} = 1 \qquad \text{(IV.2.1)}$$

В силу независимости систем распределение вероятностей для объединенной системы $w_{i,k} = w_i^{(1)} \cdot w_k^{(2)}$, поэтому полная энтропия

$$\sigma = -\sum_{i,k} w_{i,k} \ln w_{i,k} = -\sum_{i,k} w_i^{(1)} w_k^{(2)} \ln\left(w_i^{(1)} w_k^{(2)}\right) = -\sum_{i,k} w_i^{(1)} w_k^{(2)} \ln w_i^{(1)} - \sum_{i,k} w_i^{(1)} w_k^{(2)} \ln w_k^{(2)} =$$

$$= -\sum_i w_i^{(1)} \ln w_i^{(1)} \cdot \sum_k w_k^{(2)} - \sum_i w_i^{(1)} \cdot \sum_k w_k^{(2)} \ln w_k^{(2)} = \sigma_1 + \sigma_2,$$

(IV.2.2)

что и требовалось доказать.

2) Покажем, что для микроканонического ансамбля энтропия максимальна. Найдем условный экстремум энтропии (IV.1.1) при дополнительном условии нормировки

$$\sigma = -\sum_{i=1}^{\Delta\Gamma} w_i \ln w_i, \quad \sum_{i=1}^{\Delta\Gamma} w_i - 1 = 0, \qquad \text{(IV.2.3)}$$

Воспользовавшись методом неопределенных множителей Лагранжа:

$$\tilde{\sigma} = -\sum_{i=1}^{\Delta\Gamma} w_i \ln w_i - \lambda\left(\sum_{i=1}^{\Delta\Gamma} w_i - 1\right), \quad \frac{\partial\tilde{\sigma}}{\partial w_k} = 0, \quad k = 1, 2, \ldots \Delta\Gamma . \qquad \text{(IV.2.4)}$$

Отсюда следует, что

$$\ln w_k = -(1+\lambda), \quad w_k = e^{-(1+\lambda)} = \frac{1}{\Delta\Gamma}, \qquad \text{(IV.2.5)}$$

т.е. энтропия достигает экстремума для микроканонического распределения, когда все w_i равны друг другу (поскольку $\partial^2\sigma/\partial w_k^2 = -1/w_k < 0$, то данный экстремум является максимумом). В этом случае неопределенность исхода максимальна, а информация минимальна. Таким образом, микроканоническое распределение соответствует максимуму информационной энтропии среди всех распределений при данной энергии.

3) Аналогичное утверждение справедливо и относительно канонического распределения Гиббса. Найдем экстремум информационной энтропии (IV.1.1) при фиксированной средней энергии, т.е. условный экстремум σ:

$$\sigma = -\sum_i w_i \ln w_i, \quad \sum_i w_i = 1, \quad \sum_i E_i w_i = E \qquad \text{(IV.2.6)}$$

Действуя как в (IV.2.4), получаем уравнения:

$$\frac{\tilde{\tilde{\partial}}\sigma}{\partial w_k} = 0, \quad \tilde{\tilde{\sigma}} = -\sum_i w_i \ln w_i + (\alpha + 1)\left(\sum_i w_i - 1\right) - \beta\left(\sum_i E_i w_i - E\right), \tag{IV.2.7}$$

решение которых имеет вид

$$w_k = e^{\alpha - \beta E_k} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_k} \tag{IV.2.8}$$

Распределение вероятностей (IV.2.8) является квантовой версией распределения (I.4.5) и полностью совпадает с выражениями (III.5.6), если неопределенный множитель Лагранжа β отождествить с обратной температурой Θ, $\beta = 1/k_B T$. Как и прежде $\partial^2 \tilde{\tilde{\sigma}} / \partial w_k^2 = -1/w_k < 0$, так что экстремум энтропии является максимумом, т.е. каноническое распределение Гиббса соответствует максимуму энтропии среди всех распределений с той же средней энергией.

Итак, энтропия максимальна для равновесных конфигураций. Для неравновесных распределений она меньше, чем для равновесных. Поэтому говорят, что энтропия замкнутой системы не убывает, т.е. может только возрастать или оставаться постоянной. Это соответствует тому, что система переходит из состояния менее вероятного в состояние более вероятное, т.е с большим статистическим весом.

В этом состоит вероятностный смысл Второго начала термодинамики – закона возрастания энтропии. Гильберт и Сулливан сформулировали его в следующем афористическом виде

“What never? No never. What never? Well, hardly ever”

что в вольном переводе означает

“Это никогда не бывает? – Никогда! Совсем никогда? – Ну, вряд ли когда-нибудь”

Сэр Артур Эддингтон так оценил второе начало термодинамики: “Закон возрастания энтропии – второй закон термодинамики – занимает, я думаю, высшее положение среди других законов природы. Если кто-нибудь указывает вам, что ваша любимая теория Вселенной находится в несоответствии с уравнениями Максвелла – тем хуже для уравнений Максвелла. Если обнаруживается, что она противоречит результатам наблюдений – ничего, экспериментаторы тоже иногда ошибаются. Но если обнаружится, что ваша теория противоречит второму закону термодинамики, вам не на что надеяться, вашей теории не остается ничего другого, как погибнуть в глубочайшем смирении”, А.С. Эддингтон, ‘Природа физического мира”, 1928 г.

3. Флуктуация энергии в каноническом ансамбле.

Конечно, как микроканоническое, так и каноническое распределение удовлетворяют второму началу: энтропия для этих ансамблей принимает максимально возможное значение. Однако, если микроканоническое распределение справедливо для замкнутых систем, для которых энергия постоянна, то каноническое распределение описывает системы, находящиеся в равновесии с термостатом. Поэтому энергия таких систем флуктуирует за счет теплового контакта с термостатом.

Будем исходить из определения статистической суммы (III.5.7):

$$Z = \sum_i \exp\{-\beta E_i\}, \quad \beta = k_B T \tag{IV.3.1}$$

Дифференцируя его по β, получаем

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\sum_i E_i \exp\{-\beta E_i\}, \quad \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \sum_i E_i^2 \exp\{-\beta E_i\} \tag{IV.3.2}$$

По определению среднего:

$$\overline{H} = \sum_i E_i w_i = \frac{1}{Z}\sum_i E_i \exp\{-\beta E_i\}, \quad \overline{H^2} = \sum_i E_i^2 w_i = \frac{1}{Z}\sum_i E_i^2 \exp\{-\beta E_i\}, \tag{IV.3.3}$$

так что согласно (IV.3.2)

$$\overline{H} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \tag{IV.3.4}$$

$$\overline{H^2}-\overline{H}^2=\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial\beta^2}-\frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial\beta}\right)^2=\frac{\partial^2\ln Z}{\partial\beta^2}=-\frac{\partial}{\partial\beta}\overline{H}=k_B T^2\left(\frac{\partial\overline{H}}{\partial T}\right)_V=k_B T^2 C_V>0$$

(IV.3.5)

Поскольку флуктуация любых величин положительна,

$$(DF)^2\equiv\overline{F^2}-\overline{F}^2=\left(F-\overline{F}\right)^2=\overline{(\Delta F)^2}\geq 0 \qquad \text{(IV.3.6)}$$

то каноническое распределение Гиббса применимо только для таких физических систем, для которых теплоемкость C_V положительна. Контрпримером могут служить гравитирующие системы, например, шварцильдовские черные дыры.

Для относительной флуктуации имеем

$$\delta H=\frac{DH}{\overline{H}}=\left(\frac{k_B}{C_V}\right)^{1/2}\propto\frac{1}{\sqrt{N}}<<1, \qquad \text{(IV.3.7)}$$

что является общим результатом для макроскопических тел, $C_V\propto N>>1$.

4. Термодинамические равенства для канонического ансамбля.

Пусть гамильтониан рассматриваемой системы зависит от внешних параметров $\chi = \{\chi_1, \chi_2, ...\}$. Этими параметрами могут быть объем V, напряженности внешних электрических и магнитных полей и т.д. Ниже мы ограничимся случаем, когда гамильтониан зависит только от объема (число частиц в системе постоянно). В классическом случае гамильтониан $H = H(p, q, V)$ является функцией динамических (микроскопических) переменных p и q, и внешнего (макроскопического) параметра V. В квантовом случае динамические переменные p и q становятся операторами.

Запишем каноническое распределение Гиббса в виде

$$w_i = \frac{1}{Z}\exp\{-\beta E_i\} = \exp\{\beta(F - E_i)\}, \quad \beta = 1/k_B T \tag{IV.4.1}$$

Здесь статистическая сумма

$$Z = Z(T, V, N) = \sum_i \exp\{-\beta E_i\} = e^{-\beta F} \tag{IV.4.2}$$

а функция

$$F = F(T, V, N) = -k_B T \ln Z \tag{IV.4.3}$$

– свободная энергия Гельмгольца.

Выразим среднюю энергию системы

$$E = \sum_i E_i w_i \tag{IV.4.4}$$

через свободную энергию. Учитывая равенство (IV.3.4), получаем

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \Theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \Theta} = -\Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta}\left(\frac{F}{\Theta}\right), \quad \Theta = k_B T \tag{IV.4.5}$$

Дифференцирование в (IV.4.5) идет при постоянных V и N.

В то же время энтропия равна

$$\frac{S}{k_B} = \sigma = -\sum_i w_i \ln w_i = -\sum_i w_i \left(\frac{F - E_i}{\Theta}\right) = -\frac{F}{\Theta} + \frac{E}{\Theta}, \tag{IV.4.6}$$

так что получаем формулу Гиббса

$$E = F + TS \tag{IV.4.7}$$

Сравнение (IV.4.5) и(IV.4.6) дает

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{IV.4.8}$$

Полный дифференциал свободной энергии (при фиксированном числе частиц)

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \qquad \text{(IV.4.9)}$$

выражается через энтропию и производную $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$. Выясним ее физический смысл.

Рассмотрим газ в цилиндре площади Σ, сжимаемый поршнем, который двигается вдоль оси цилиндра (ось x), см. Рис. IV.1.

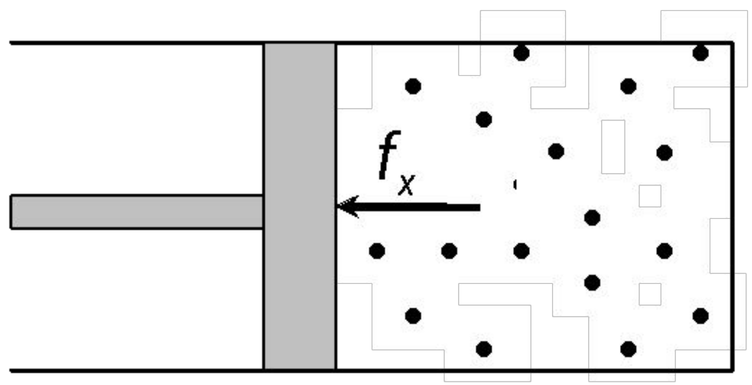

Рис. IV.1

Сила, отнесенная к единице площади, с которой газ действует на поршень равна

$$\frac{f_x}{\Sigma} = -\frac{\partial H}{\partial x}\frac{1}{\Sigma} = -\frac{\partial H}{\partial (x\Sigma)} = -\frac{\partial H}{\partial V}$$

Среднее значение этой силы называется давлением:

$$P = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle_\rho \equiv -Sp\left(\frac{\partial H}{\partial V} \rho \right) = -\sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V} w_i = -e^{\frac{F}{\Theta}} \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V} e^{-\frac{E_i}{\Theta}} = \Theta e^{\frac{F}{\Theta}} \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial V} e^{-\frac{E_i}{\Theta}} \right)_\Theta =$$

$$= \Theta e^{\frac{F}{\Theta}} \frac{\partial}{\partial V} \sum_i e^{-\frac{E_i}{\Theta}} = \Theta e^{\frac{F}{\Theta}} \left(\frac{\partial}{\partial V} e^{-\frac{F}{\Theta}} \right)_\Theta = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_\Theta$$

Таким образом, имеем

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T , \tag{IV.4.10}$$

а для полного дифференциала свободной энергии получаем

$$dF = -SdT - PdV \tag{IV.4.11}$$

Отсюда, дифференцируя формулу Гиббса (IV.4.7) приходим к равенству

$$dE = TdS - PdV \tag{IV.4.12}$$

Поэтому эквивалентное уравнению (IV.4.10) определение давления

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S , \tag{IV.4.13}$$

а температура

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V , \tag{IV.4.14}$$

что полностью согласуется с определением (III.3.1). Соотношение (IV.4.12) является основным термодинамическим тождеством.