28 - Энтропия случайной величины.

Энтропия – мера неопределенности состояния системы.

Макроскопическое (термодинамическим) определение энтропии:

При равновесной теплопередаче при температуре T малое количество тепла равно:

$$\boxed{\delta Q = TdS,}$$

где $dS -$ бесконечно малое *изменение энтропии*. Т.е. наша неизвестная функция состояния X – это *энтропия* S. Из приведённого определения следует, что

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q}{T},}$$

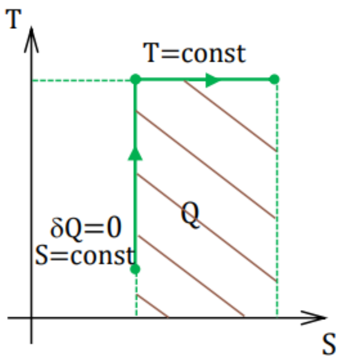
и энтропия измеряется в единицах теплоёмкости (см. §23) $[S] = [C] = \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$. Ещё одно название *энтропии – приведённое тепло*.

δQ – *малое количество* теплоты, полученное системой, после деления на температуру T, оказывается *приращением* энтропии. В отличие от теплоты, *энтропия* такая же *функция состояния* как температура, давление и внутренняя энергия. Изменение энтропии при переходе из одного равновесного состояния в другое может быть найдено по формуле:

$$\boxed{S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T},}$$

при этом не играет роли, какой именно процесс перевёл систему из состояния 1 в состояние 2. Важно, чтобы этот процесс был равновесным.

Диаграмма в координатах (T, S): горизонтальная прямая – изотермический процесс, вертикальная прямая – изоэнтропийный процесс $S = const$, который к тому же является адиабатическим, т.к., если $S = const$, то $dS = 0 \Longrightarrow \delta Q = 0$. Количество теплоты – площадь под графиком процесса:



$$Q = \int_1^2 TdS.$$

$$\delta Q = dU + \delta A,$$

$TdS = dU + \delta A$ – первое начало термодинамики, записанное через энтропию.

$$dS = \frac{dU + \delta A}{T}$$

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dU}{T} + \int_1^2 \frac{\delta A}{T}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU}{T} + \int_1^2 \frac{PdV}{T}$$

Свойства энтропии:

- ✓ энтропия системы является суммой энтропий всех её частей, энтропия – аддитивная величина:

$$S = \sum_i S_i.$$

- ✓ определение энтропии, введённое Р. Клаузиусом, позволяет вычислять только изменение энтропии в равновесном процессе:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T},$$

изменение энтропии простейшей макросистемы – идеального газа:

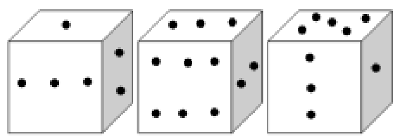
$$\boxed{dS = \nu c_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}.}$$

Микроскопический смысл энтропии:

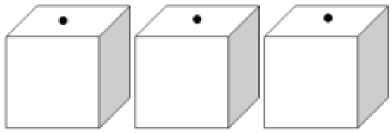
Людвигом Больцманом было установлено, что для любых состояний, равновесных и неравновесных,

$$\boxed{S = k \ln \Omega,}$$

где k – постоянная Больцмана, а Ω – статистический вес макросостояния системы. *Статистический вес* (сокращённо статвес) Ω – число микроскопических состояний частиц системы, т.е. число наборов $\begin{pmatrix} \vec{r}_1 \ldots \vec{r}_N \\ \vec{v}_1 \ldots \vec{v}_N \end{pmatrix}$, каждый из которых в макроскопическом масштабе воспринимается как наблюдаемое макроскопическое состояние системы.

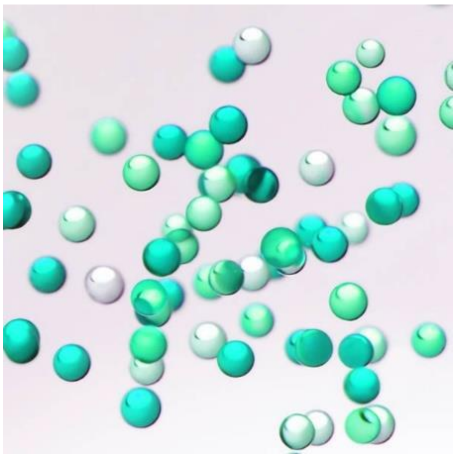


Попробуем понять, что такое энтропия на примере с предметом, который так любит теория вероятности, – игральной костью. Предположим, наша макросистема – это три кубика – игральные кости, и в качестве макросостояния мы выбираем



сумму выпавших на них очков. Допустим, мы хотим найти нашу систему в макросостоянии $\Sigma = 3$. Такое может произойти только одним способом: на верхних гранях всех кубиков выпадает «единица». Такой набор, реализующий наше макросостояние, *единственен*. Есть только одно микросостояние, всё однозначно, и никакой неопределённости в нашей системе нет. Одно микросостояние – все «единицы», дает данное макросостояние со статвесом $\Omega = 1$. Система полностью определена, энтропия равна нулю: $S = k \ln 1 = 0$.

Микросостояние у нас – это задание состояния всех элементов (трёх кубиков).



Если наша макросистема – система, состоящая из N частиц, то каждая её частица – это наш кубик, и значения (r_i ; v_i) − это «единичка» или «тройка», которая на нём выпала. Макросостояние системы с заданным значением, например, внутренней энергии U (т.е. у наших кубиков – Σ) может быть получено огромным количеством микросостояний (см. §16):

$r_1,\ r_2 \dots r_N$
$v_1, v_2 \dots v_N$

Следовательно, статвес такого состояния Ω огромен, и энтропия системы очень большая. Чем больше частиц в системе, тем больше значение её энтропии. Можно сказать, что величина энтропии показывает, насколько сложная система перед нами. Ещё раз вернёмся к случаю, когда $\Omega \to 1 \Longrightarrow S = k \ln \Omega \longrightarrow 0$. С классической точки зрения такое единственное состояние (в примере с кубиками случай Σ = 3 или Σ = 18) достигается только при условии прекращения движения всех частиц системы ($v_1, \dots , v_N = 0$). При этом они должны занять строго определённые положения в пространстве, образуя таким образом кристаллическую структуру. Отсутствие движения частиц системы означает, что её макроскопический параметр температура $T = 0$. Таким образом, при температуре абсолютного нуля энтропия любой системы, достигшей равновесного состояния, обращается в нуль. В этом заключается содержание теоремы Нернста, которую ещё иногда называют третьим началом термодинамики: $S \longrightarrow 0$ при $T \longrightarrow 0$. Наш пример с кубиками позволяет прийти еще к одному очень важному выводу. Допустим, мы бросаем кубики много раз. Какие суммы мы будем получать в результате чаще? Очевидно, что те, которые могут быть получены большим числом способов: 10 или 11 мы будем получать в 27 раз чаще, чем 3 или 18, и примерно в половине случаев сумма будет лежать в диапазоне от 9 до 12. Таким образом, на практике будут реализовываться только макросостояния с наибольшим статистическим весом, и, следовательно, с максимальной энтропией. И чем больше частиц в системе, тем менее вероятны отклонения от этого правила. Внешние условия определяют микросостояния, доступные системе, и их число. В пределах доступных микросостояний система достигает равновесного макросостояния, а энтропия - соответствующего этому состоянию максимального значения. Изменение внешних условий, таким образом, будет приводить к изменению энтропии. Значение энтропии следует за изменением внешних условий, достигая максимального значения совместимого с внешними условиями. Энтропия является столь же полноправной величиной, характеризующей состояние физической системы, как и давление, объём, температура и внутренняя энергия. Однако, в отличие от них, в повседневной жизни понятие энтропии не используется. С ним не связаны никакие интуитивные представления, всегда облегчающие понимание, о чём идёт речь. Нам и без точных определений понятны слова о высоком давлении, малом объёме или низкой температуре. Но сравнить энтропии воздушного шарика и окружающего его воздуха мы не сможем. С этим и связаны проблемы представления об этой функции состояния. Кроме физики, термин энтропии широко употребляется в математике: теории информации и математической статистике. В этих областях знания энтропия определяется статистически (у нас сформулировано как микроскопическое определение) и называется статистической или информационной энтропией (ещё одно название энтропия Шеннона). Поскольку энтропия интерпретируется как мера неопределённости (неупорядоченности) некоторой системы, то можно говорить, что какой-либо опыт (испытание), проведенный с такой системой, возможно будет иметь разные исходы, и, следовательно, мы получим разное количество информации о ней. Тогда энтропия:

$$\boxed{S = \langle I \rangle,}$$

где I − информация, полученная в одном опыте над системой. Т.е. по Шеннону энтропия – это среднее количество информации, получаемое от системы в процессе опытов.

Количество информации, которое можно получить о системе в опыте, напрямую зависит от того, насколько вероятно состояние, в котором находится система: $I \sim \log w$, w − вероятность (см. §17) состояния системы. Например, мы изучаем сейсмоактивность в Санкт-Петербурге в течение многих лет. По опытам прошлых лет и этого года землетрясений в Санкт-Петербурге не было. Землетрясения в Санкт-Петербурге маловероятны, наш город расположен на геологической плите (части Восточно-Европейской платформы). Вероятность отсутствия землетрясений стремится к единице $w \to 1$, значит $I \to 0$, и энтропия сообщения о текущем уровне сейсмоактивности тоже стремится к нулю, поскольку его содержание легко угадать. Как и в случае с единственно возможным набором микросостояний для реализации какого-либо макросостояния нет никакого секрета в том, какие это микросостояния. Таким образом, и здесь энтропия выступает как мера неопределенности или разнообразия состояний системы.