

ENTROPIE - OTEVŘENÉ SYSTÉMY

• reálné procesy v uzavřených systémech:

$$(*) \quad dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} dU - \sum_i \frac{y_i}{T} dx_i$$

tohle S přes hranici systému

• nerovinné procesy:

$$dS = \frac{dQ}{T} + dS_i = dS_e + dS_i$$

→ množství entropie měkčinnými procesy v systému spojí s nerovinností

• v otevřených ($dN_i \neq 0$) systémech přispívá k dS_e také konvence entropie a tohle částice → zatím nevíme, jak s entropií v otevřených systémech zacházet

1. Entropie id. plynu v uzavřeném systému

$$\frac{1}{T} = \frac{c N k_B}{U} \quad \& \quad \frac{p}{T} = \frac{N k_B}{V}$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = c N k_B \frac{dU}{U} + N k_B \frac{dV}{V} \Rightarrow S = N k_B \log \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] + S_0$$

→ $U = U(T) \Rightarrow$ můžeme také triviálně psát $dU = c N k_B dT$ a integrovat

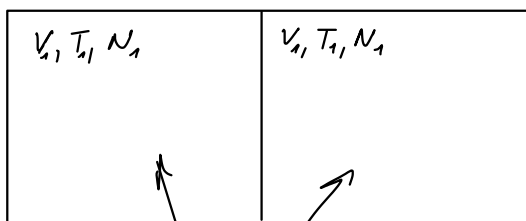
$$dS = c N k_B \frac{dT}{T} + N k_B \frac{dV}{V} \Rightarrow S = N k_B \log \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] + S_0$$

→ také $S(T, V) = S(U(T), V)$, obecně ale tyto funkce nebudou ekvivalentní!

! z (*) vyplývá, že entropie je přirozeně funkcí ext. proměnných

$$S = S(U, x_1, \dots, x_n) \Leftrightarrow U = U(S, x_1, \dots, x_n)$$

Gibbsův paradox



stejný plyn v obou komorách

1, systémy oddělené

$$S^{(1)}_{\text{celk}} = 2 N_1 k_B \log \left[\left(\frac{T_1}{T_0} \right)^c \left(\frac{V_1}{V_0} \right) \right] + 2 S_0$$

2, přepážku odstraním

$$\Rightarrow N_1 \rightarrow 2N_1, V_1 \rightarrow 2V_1, T_1 \rightarrow T_1 \quad (\text{pouze jeden systém})$$

$$\Rightarrow S^{(2)} = 2 N_1 k_B \log \left[\left(\frac{T_1}{T_0} \right)^c \left(\frac{2V_1}{V_0} \right) \right] + 2 S_0$$

$$\Rightarrow S^{(2)} - S^{(1)} = 2 N_1 k_B \log 2 > 0 \Rightarrow \text{entropie stoupla}$$

3, přepážku opět uzavřu $\Rightarrow S \rightarrow S^{(1)} \Leftrightarrow \Delta S < 0$ bez změny stavu okolí?

• skov. případ, když jsou plyny v komorách různé - potom 1, (*) 3,

• argumentace není zcela přesvědčivá

a, skutečně jsou stavy 1) a 3) ekvivalentní?

b, co S_0 ? implicitně předp. extenzivitu!

zde předp. aditivitu entropie

• „problém“ je možné rozřešit, pokud postuluujeme, že entropie je extenzivní:

$$S(U, V) \rightarrow S(U, V, N) \Rightarrow S(U, V, N) = N k_B \log \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] + \Phi(N)$$

& funkci $\Phi(N)$ určíme z požadavku na extenzivitu

• extenzivita: homogenost 1. řádu

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$$

$$\begin{aligned} \cdot S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) &= \lambda N k_B \log \left[\lambda^{c+1} \left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] + \Phi(\lambda N) \\ \Rightarrow \Phi(\lambda N) &= - \lambda N k_B \log \left(\lambda^{c+1} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{c+1} \right) + N s_0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow S(U, V, N) = N k_B \log \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N_0}{N} \right)^{c+1} \right] + N s_0 \quad (+)$$

$$\begin{aligned} 1, S_1 &= 2 \left\{ N k_B \log \left[\left(\frac{T_1}{T_0} \right) \left(\frac{V_1}{V_0} \right) \left(\frac{N_0}{N} \right) \right] + N s_0 \right\} \\ 2, S_2 &= (2N) k_B \log \left[\left(\frac{T_1}{T_0} \right) \left(\frac{2V_1}{V_0} \right) \left(\frac{N_0}{2N} \right) \right] + (2N) s_0 \end{aligned} \Rightarrow S_1 = S_2$$

→ extenzivita je skutečně dodatečný postulat; Clausiova (ne)rovn. vedoucí k definici entropie se na otevřené systému nevětakuje

Př. #2

V_1, N_1, U_1	V_2, N_2, U_2
-----------------	-----------------

- předp. opět aditivitu entropie
- jistě rozumný předpoklad pro neinteragující částice
- opět předp. stejné plyny

1, systémy odděleny

$$\Rightarrow S = N_1 k_B \log \left[\left(\frac{U_1}{U_0} \right)^c \left(\frac{V_1}{V_0} \right) \right] + S_{01} + N_2 k_B \log \left[\left(\frac{U_2}{U_0} \right)^c \left(\frac{V_2}{V_0} \right) \right] + S_{02}$$

2, v přepážce vytvoříme otvor

- je-li malý, aditivita entropie bude stále dobrou aproximací
- systémy si začnou vyměňovat částice (a energii) $\Rightarrow S \uparrow$

OTÁZKA: Jaka bude nová rovnováha, která se ustaví?

ODPOVĚĎ: Bude odpovídat maximu entropie za daných okraj. podmínek, neboli bude splňovat vazby

$$\bullet N_1' + N_2' = N_1 + N_2 = N \quad \& \quad U_1' + U_2' = U_1 + U_2 = U$$

(částice ani energie se nemohou ztratit ani vytvořit)

• podmínka maxima: $\delta S = 0 \Leftarrow \Delta S > 0$ v izol. systému

$$\delta S = \delta N_1 k_B \log \left[\left(\frac{u_1}{u_0} \right)^c \left(\frac{v_1}{v_0} \right) \right] + c N_1 k_B \frac{\delta u_1}{u_1} \quad \delta u_2 = -\delta u_1$$

$$+ \delta N_2 k_B \log \left[\left(\frac{u_2}{u_0} \right)^c \left(\frac{v_2}{v_0} \right) \right] + c N_2 k_B \frac{\delta u_2}{u_2} \quad \delta N_2 = -\delta N_1$$

$$0 = c k_B \left(\frac{N_1}{u_1} - \frac{N_2}{u_2} \right) \delta u_1 + k_B \log \left[\left(\frac{u_1}{u_2} \right)^c \left(\frac{v_1}{v_2} \right) \right] \delta N_1$$

$$\Rightarrow 1, \frac{u_1}{u_2} = \frac{N_1}{N_2} \quad 2, \left(\frac{u_1}{u_2} \right)^c \left(\frac{v_1}{v_2} \right) = 1 \stackrel{(1)}{\Rightarrow} N_1^c v_1 = N_2^c v_2$$

$$\Rightarrow \boxed{N_2 = N_1 \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{1/c}} \quad \Leftrightarrow V \uparrow \Rightarrow N \downarrow \quad \checkmark$$

Oprava: necht' je entropie extenzivní (+)

$$S_i(u, v, N) = N_i k_B \log \left[\left(\frac{u_i}{u_0} \right)^c \left(\frac{v_i}{v_0} \right) \left(\frac{N_0}{N_i} \right)^{c+1} \right] + N_i s_0$$

$$S = S_1 + S_2$$

$$\Rightarrow \delta S_i = \left\{ k_B \log \left[\left(\frac{u_i}{u_0} \right)^c \left(\frac{v_i}{v_0} \right) \left(\frac{N_0}{N_i} \right)^{c+1} \right] - (c+1) k_B + s_0 \right\} \delta N_i + c k_B \frac{N_i}{u_i} \delta u_i$$

• opět $\delta u_2 = -\delta u_1$; $\delta N_2 = -\delta N_1$

$$\Rightarrow 1, \frac{u_1}{N_1} = \frac{u_2}{N_2} \quad (\delta u)$$

$$2, \left(\frac{u_1}{u_2} \right)^c \left(\frac{v_1}{v_2} \right) \left(\frac{N_2}{N_1} \right)^{c+1} = 1 \stackrel{(1)}{\Rightarrow} \frac{v_1 N_2}{v_2 N_1} \Rightarrow N_2 = N_1 \left(\frac{v_2}{v_1} \right) \quad \checkmark$$

- vidíme, že postulovat extenzivitu entropie se zdá být rozumné:
1, dostáváme očekávané chování v některých intuitivních případech

(Feynman: A paradox is a conflict between reality and your feeling of what reality ought to be.)

2, U extenzivní, T intenzivní \Rightarrow metal

$dU = TdS$ se zdá indukovat extenzivitu S

(ovšem zde opět stavíme na sporném argumentu; odvození bylo pro uzavřené systémy)

\rightarrow možná je extenzivita nutná pro konzistenci teorie? Zdá se, že ne, je možné studovat TD i bez tohoto předpokladu

3, extenzivita S není tak intuitivní jako extenzivita U - podobně jako T, S není přímým projevem nějaké mikroskopické vlastnosti složek látky, je to charakteristika makrostavu, na mikro úrovni nemá S žádný smysl

\Rightarrow extenzivitu je opravdu třeba chápat jako dodatečný axiom, který umožní rozšířit platnost definice na otevřené systémy

DIFERENCIÁL EXTENZIVNÍ ENTROPIE

• N je plohodnotná stavová proměnná, v principu nezávislá

$$\Rightarrow \begin{cases} dU = TdS + \sum_i y_i dx_i + \sum_j \mu_j dN_j \\ dS = \frac{1}{T} dU - \sum_i \frac{y_i}{T} dx_i - \sum_j \frac{\mu_j}{T} dN_j \end{cases}$$

N ... počet částic
- té složky
(chemické komp., fáze, ...)

• $\mu_x(S, x_1, \dots, x_n, N_1, \dots, N_e)$... (elektro) chemický potenciál

$\mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, x_i, N_{p \neq j}}$... energie potřebná k přidání jedné částice do systému při zach. entropie a ost. ext. veličin

→ obvykle platí $\mu_j < 0$... přidáme-li částici do systému při $dU = 0$, potom entropie typicky vzroste
→ tento nárůst je třeba kompenzovat odebráním tepla $\leftrightarrow dU < 0$

→ $\mu > 0$ možné pouze pro odpuzející se částice

ENTROPIE A STATISTIKA - BOLTZMANNOVA ENTROPIE

- uvolnění vazeb v izolovaném systému vede k nárůstu entropie
 - uvolnění vazeb zároveň zvětšuje dostupný stavový prostor \Leftrightarrow počet dostupných mikrostavů
 - méně vazeb \equiv menší uspořádanost
 - rovnovážný stav je v nějakém smyslu nejvíce pravděpodobný - mikrostavy přecházejí jeden na druhý, ale makrostav se nemění
 - \Rightarrow po uvolnění vazeb systém „prozkoumává“ i nově dostupné mikrostavy; směřováním k rovnováze ($S \uparrow$) lze interpretovat jako proces, kdy systém přechází od makrostavů odpovídajících malému počtu mikrostavů k těm charakterizovaným větším počtem mikrostavů (více pravděpodobným)
 - přechod zpět k méně pravděp. makrostavu není zvláště, je jen nepravděpodobný (\Rightarrow fluktuace) - mikroskopická interpretace ne vratnosti
- \Rightarrow má smysl asociovat entropii s pravděpodobností makrostavu?

- prst makrostavu - W ... Wahrscheinlichkeit
- co je W - počet mikrostavu asociovanych s danym makrostavem (\Leftrightarrow celé číslo)

• hledám $S = f(W)$

- 1, aditivita pro nezávislé systémy (v zásadě extenzivita, ale je to trochu slabší požadavek)
- 2, pravděpodobnost toho, se nastanou dva nezávislé jevy najednou, je rovna součinu jejich jednotlivých prstí

$$\Rightarrow f(W_1, W_2) = f(W_1) + f(W_2) \quad \partial/\partial W_1$$

$$W_2 f'(W_1, W_2) = f'(W_1) \quad \partial/\partial W_2$$

$$W_1 W_2 f''(W_1, W_2) + f'(W_1, W_2) = 0$$

\Downarrow

$$\Downarrow \quad x f''(x) + f'(x) = 0 \quad / \int dx$$

$$\boxed{S = K \log W} + S_0 \Leftrightarrow$$

$$\int x f''(x) dx + f'(x) = K = x f'(x) - \int f'(x) dx + f(x) = x f'(x) - f(x) + f(x)$$

$$\Rightarrow f'(x) = \frac{K}{x} \Rightarrow f(x) = K \log x + f_0$$

Boltzmannova entropie

(ne štít, ji takto napsal Planck)

- můžeme brát $S_0 = 0$?

$$S = K \log \left(\frac{W}{W_0} \right) \rightarrow \Delta S = S(1) - S(2) = K \log \left(\frac{W_1}{W_2} \right)$$

\Rightarrow aditivní konstanta vypadne

- více u 3. TDZ - lze $S(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$?
- hlubší úvahy na téma W_0 vedou také k úvahám o subjektivnosti S - záleží na citlivosti

experimentu, jaké skupné volnosti ještě mají
(atomy, molekuly $\rightarrow p, n, e \rightarrow$ chromodynamika, ... ?)

• volná expanze do vakua

$V \rightarrow 2V$

\rightarrow po ustavení rovnováhy je dvakrát pravděpodobnější, že danou částici najdu v novém objemu ($2V$) než v původním (V)

$$\Rightarrow W_2/W_1 = 2^N \Rightarrow \Delta S = KN \log 2$$

\Rightarrow porovnáním s TD entropií id. plynu

$$\Delta S = Nk_B \log \left(\frac{2V}{V} \right) = Nk_B \log 2$$

dostaneme

$$\boxed{S = k_B \log W} \quad \left(= k_B \log \frac{W}{W_0} \right)$$

- jak počítat W - viz poslední část na kvezu
- v tuto chvíli jen víme, že W musí být funkcí ext. TD proměnných

$$S(U, X_1, \dots, X_n, N_1, \dots, N_e) = k_B \log W(U, \dots)$$

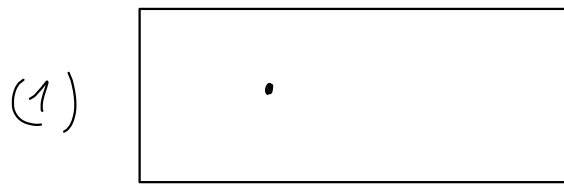
$$\Rightarrow \boxed{W = \exp \left(\frac{1}{k_B} S(U, \dots) \right)}$$

Pozn: • S je míra počtu mikrostavů kompatibilních s makroskopickou značkou o systému
 \Rightarrow v nějakém smyslu je mírou chybějící informace

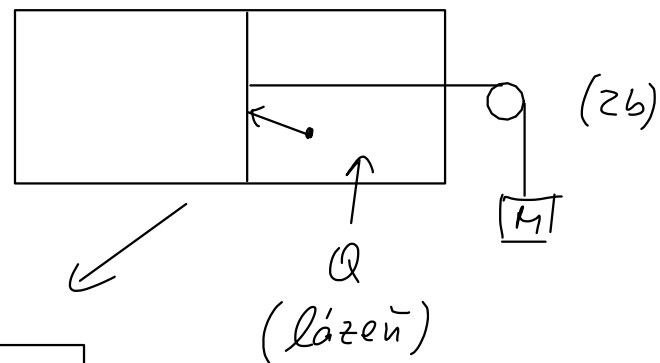
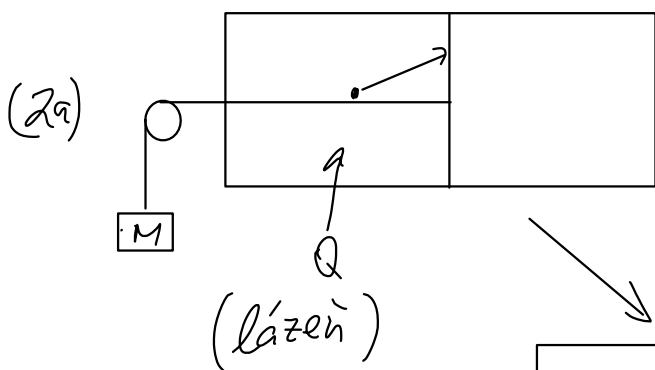
• je-li S v nějakém smyslu subjektivní (závisí na možilšovací schopnosti měření), je také míra disipované energie ztracené ve formě tepla závislá na naší schopnosti tuto energii převést zpět na práci?

⇒ úvaha o Maxwellově démonu

⇒ Szilardův stroj a entropie informace



↓
 vlastní přepážku
 a podívám se, kde je částice



⇒ systém vykoná práci a přitom pouze čerpal teplo z lázně, vrátil se do pův. stavu (3) = (1)

- ideální plyn (pro $N=1$)

$$W = k_B T \log 2 \Rightarrow \Delta S = -\frac{Q}{T} = -k_B \log 2$$

⇒ do systému je třeba započítat i pozorovatele, ten si pamatuje, kde byla částice ve (2)

- ⇒ podle Szilarda je s tím spojená měřít entropie pozorovatele $\Delta S = k_B \log Z$ (Z ... dvě možnosti)
- Szilardův engine byl experimentálně realizován! (2010, 2014 - viz Luscombe str. 177; refs. [73, 74])

Shannon - 1948 - kvantifikoval míru informace

funkcí, která má vlastnosti entropie:

$$H(\{p_i\}) = -K \sum_{i=1}^n p_i \log p_i \quad (*)$$

⇒ Shannonova entropie

• $\forall p_i = \frac{1}{n} \quad \forall i \Rightarrow H(\{\frac{1}{n}, \dots, \frac{1}{n}\}) = K \log n$!

• požadavky na H vedoucí k (*)

• lze odvodit z Boltzmannovy entropie (mysleným) procesem coarse graining (dělení id. plynu na "podobjemy"; viz také mikrokanonický → kanonický soubor)

} kurz
stat.
fyziky