Энтропия

В классической термодинамике энтропию рассмаривают как координату состояния, соответствующую теплообмену. Основание: сохранение энтропии в обратимых процессах dS = 0 и аналогия выражений dQ = TdS и обобщенной работы $dA_k = P_k dx_k$. Но энтропия отличается от таких координат состояния, как объем, масс, заряд. В общем случае для нее не выполняется закон сохранения. В замкнутых системах с постоянными объемом и энергией энтропия только растет $(dS)_{U,v}$ i 0 и в равновесии она максимальна; энтропия минимальна при минимуме соответствующей ей обобщенной силы: S(T) ® 0 при T ® 0.

В статистике энтропию вычисляют по уравнению, данному выше, которое можно записать в следующем виде:

$S = \frac{U - U_o}{T} + k \ln Z = k \ln \sum \Omega_k e^{-\frac{E_k}{kT}} + \frac{U - U_o}{T}$. Здесь определения: W_k - число состояний системы, имеющих энергию E_k, U - U_o - средний избыток энергии системы при температуре T по сравнению с энергией при T = 0. Член (U -U_o)/ T ® 0, а экспонента ® 1 при T ® 0, т.е. при T ® 0 S ® k.lnZ = kln(g_o) и если основное состояние невырожденно (идеальный кристалл) получаем, что при T ® 0 S ® 0. III закон термодинамики.

по Васильеву, с.119.

Из уравнения Гиббса-Гельмгольца S = (U-F)/ T. Но очевидны соотношения

$$U = \int \varepsilon e^{(F-\varepsilon)/kT} d\Gamma \text{ и } F = \int F e^{(F-\varepsilon)/kT} d\Gamma, \text{ т.е. } S = -k \frac{F - \langle \varepsilon \rangle}{kT} = -k \int \frac{F - \varepsilon}{kT} e^{(F-\varepsilon)/kT} d\Gamma.$$

Функция $w = e^{(F-\varepsilon)/kT}$ - плотность вероятности распределения Гиббса и $S = -k \int w \ln w d\Gamma = -k \langle \ln w \rangle$.

Отрицательные температуры.

Рассмотрим систему с постоянным числом N независимых частиц. Каждая частица может находиться в двух состояниях: с безразмерной энергией 0 или e . Частицы находятся в тепловом контакте с резервуаром, имеющим температуру t = kT . Статистическая сумма при двух состояниях будет равна Z = 1 + exp(-e / t). Средняя энергия одной частицы определяется через связь u и Z или по формуле поскольку g = 1.

$$u = \langle \varepsilon \rangle = \tau^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \tau} \text{ и } \langle \varepsilon \rangle = \frac{0.1 + \varepsilon . \exp(-\varepsilon / \tau)}{Z} = \varepsilon \frac{\exp(-\varepsilon / \tau)}{1 + \exp(-\varepsilon / \tau)} = \frac{\varepsilon}{1 + \exp(\varepsilon / \tau)}.$$

Средняя энергия системы U получается умножением на N. Теплоемкость системы равна производной U по T при постоянном объеме.

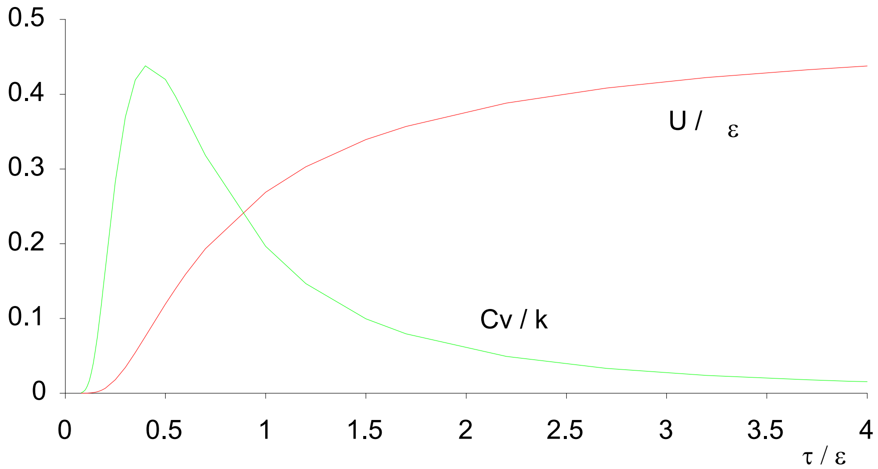
$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,T} = Nk \left(\frac{\varepsilon}{\tau} \right)^2 \frac{\exp(\varepsilon / \tau)}{\left(\exp(\varepsilon / \tau) + 1 \right)^2}. \text{ Здесь } T = \tau / k.$$

В пределе высоких температур теплоемкость пропорциональна квадрату отношения энергия/температура. (значение экспоненты стремится к 1). $C_v = \frac{1}{4} Nk \left(\frac{\varepsilon}{\tau} \right)^2$. При низких температурах преобразуем член, содержащий экспоненты, и его величина примерно равна exp(-e/ t), т.е. будет зависимость от квадрата отношения и exp(-e/ t): быстрое падение C_V с уменьшением температуры. Для преобразования умножим и разделим на экспоненту со знаком минус, а экспоненту со знаком плюс перенесем в знаменатель.

$$\frac{\exp(\varepsilon/\tau)}{[1+\exp(\varepsilon/\tau)]^2} = \frac{\exp(-\varepsilon/\tau)}{\exp(-\varepsilon/\tau)[\exp(-\varepsilon/\tau)+2+\exp(\varepsilon/\tau)]} = \frac{\exp(-\varepsilon/\tau)}{1+2\exp(-\varepsilon/\tau)+\exp(-2\varepsilon/\tau)}$$ и

при малых t знаменатель стремится к 1.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,T} = Nk\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)^2 \exp(-\varepsilon/\tau) \quad \text{при} \quad \tau \to 0.$$



Моделирование проведено для одной частицы. Отметим максимум на теплоемкости. Этот эффект используют при изучении распределения уровней энергии твердого тела. Такой эффект - аномалии Шоттки.

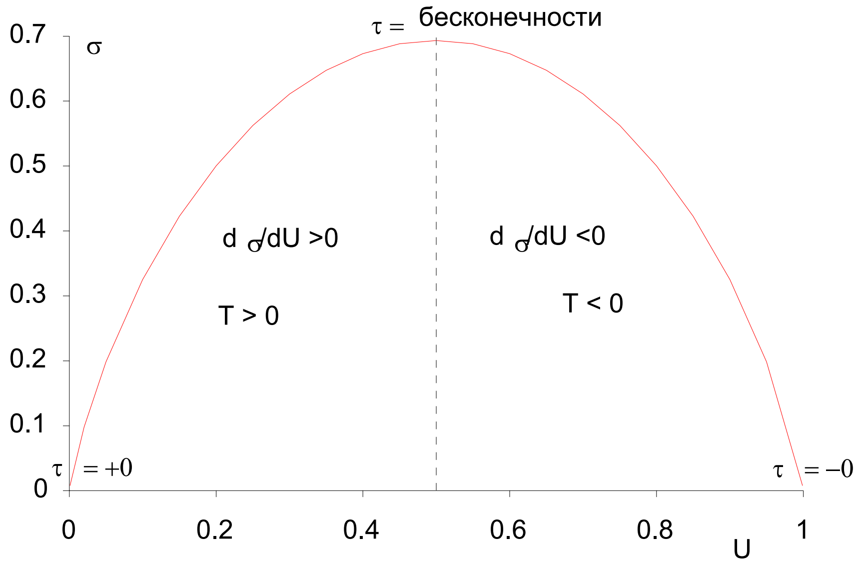
Определим теперь безразмерную энтропию. По определению

$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_N$ и $\sigma = \int_0^U \frac{dU}{\tau}$. Используем $\frac{\varepsilon}{\tau} = \ln\left(\frac{N\varepsilon}{U} - 1\right) = \ln(N\varepsilon - U) - \ln U$.

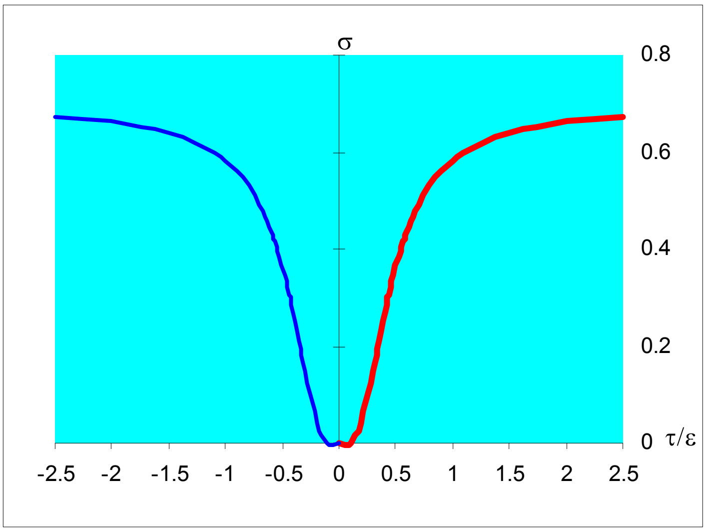
Здесь было использовано полученное ранее выражение $u = \frac{\varepsilon}{1+\exp(\varepsilon/\tau)}$. После интегрирования получим выражение для безразмерной энтропии

$$\sigma = \frac{1}{\varepsilon}\left[N\varepsilon\ln(N\varepsilon) - U\ln U - (N\varepsilon - U)\ln(N\varepsilon - U)\right].$$

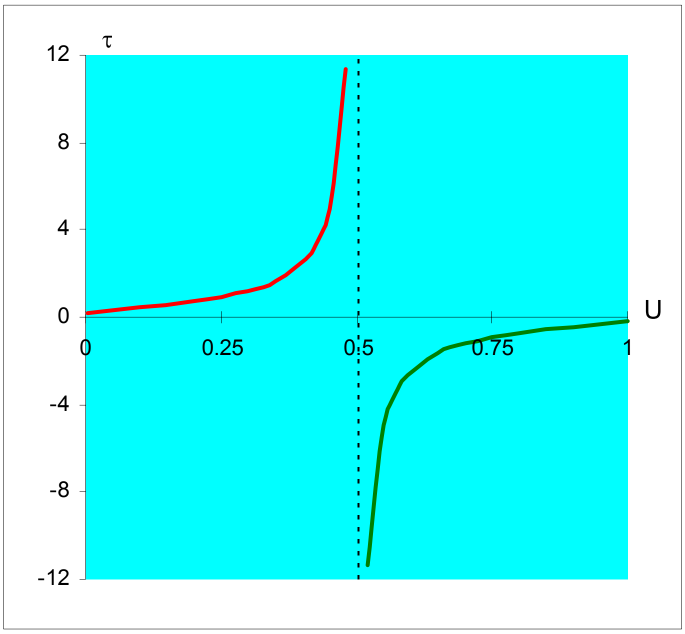
Ниже приведен результат моделирования при N = 1 и e = 1.



Максимум функции при U = 0,5. Слева от пунктира производная $(ds / dU)_N$ = t положительна, т.е. положительна температура. В максимуме температура бесконечна, а справа температура будет отрицательной. Интересно, что от положительной к отрицательной температуре приходим через Г, т.к. t = 1 / ln[(1-U)/U]. Энергия максимальна не при
t = + Г, а при t = - 0.



Рассмотрим зависимость безразмерной энтропии от величины t / e в области положительных температур. Точка перегиба лежит в области максимума на кривой теплоемкости, а в пределе больших температур s стремится к Nln2, т.е. все состояния допустимы.



Смысл отрицательной температуры заключается в том, что в этой области энергий заселенность верхнего уровня энергии выше заселенности нижнего:
$P_{верх} / P_{нижн} = \exp(- e/ t)$ - инверсная заселенность.
Физически это требует предела верхнего энергетического состояния.
Поступательная и колебательная составляющая энергии такого предела не имеют.
Чаще такая картина рассматривается для направленности ядерного или электронного спина (например, LiF, Li и F имеют разную температуру). При этом обязательно тепловое равновесие. Отрицательные температуры соответствуют более высоким энергиям. При контакте с системой, имеющей положительную температуру, энергия будет переходить к ней. Опыты проводят в установках спинового резонанса. При этом у системы с отрицательной температурой будет резонансное испускание. Используют для усиления слабых сигналов.