

т. е. сообщаемое системе кол-во теплоты равно сумме приращения *внутренней энергии*  $dU$  и совершаемой системой элементарной работы, где  $a_i$  — внеш. параметры состояния,  $A_i$  — сопряжённые им внутр. параметры. Когда единственным внеш. параметром является объём системы  $V$ , элементарная работа равна  $p dV$ , где  $p$  — давление. С учётом первого начала термодинамики дифференциальное определение  $\mathcal{E}$  принимает вид

$$dS = T^{-1} (dU + \sum_i A_i da_i),$$

откуда следует, что  $\mathcal{E}$  представляет собой *потенциал термодинамический* при выборе в качестве независимых переменных внутр. энергии  $U$  и внеш. параметров  $a_i$ . Частные производные  $\mathcal{E}$ .

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{a_i} \quad (3)$$

$$и A_i = T \left( \frac{\partial S}{\partial a_i} \right)_U \quad (4)$$

определяют уравнения состояния системы. Уравнение (3) определяет абсолютную *температурную шкалу*.

Ф-ла (2) определяет  $\mathcal{E}$  лишь с точностью до аддитивной постоянной (т. е. оставляет начало отчёта  $\mathcal{E}$  произвольным). Абс. значение  $\mathcal{E}$  можно установить с помощью *третьего начала термодинамики*, согласно к-рому принимается  $S=0$  при  $T=0$ .

**Энтропия в неравновесной термодинамике** может быть определена для таких неравновесных состояний, когда можно ввести представление о локальном *равновесии термодинамическом* в отд. подсистемах (напр., в малых, но макроскопич. объёмах). По определению,  $\mathcal{E}$  неравновесной системы равна сумме  $\mathcal{E}$  её частей, находящихся в локальном равновесии. *Термодинамика неравновесных процессов* позволяет более детально исследовать процесс возрастания  $\mathcal{E}$  и вычислить кол-во  $\mathcal{E}$ , образующееся в единице объёма в единицу времени вследствие отклонения от термодинамич. равновесия — *производство энтропии*. Для пространственно неоднородных неравновесных систем второе начало термодинамики может быть записано в виде уравнения баланса для плотности энтропии  $S(x, t)$ , где  $x$  — радиус-вектор физически бесконечно малого элемента среды:

$$\partial S(x, t) / \partial t = -\text{div } J_S(x, t) + \sigma(x, t), \quad (5)$$

$J_S(x, t)$  — вектор потока  $\mathcal{E}$ ;  $\sigma(x, t) \geq 0$  — локальное производство энтропии. Полное производство  $\mathcal{E}$  равно интегралу от  $\sigma(x, t)$  по объёму системы. Если термодинамич. силы  $X_i(x, t)$  (градиенты темп-ры, хим. потенциалов компонентов, массовой скорости и т. д.) создают в системе сопряжённые им потоки  $J_i(x, t)$  (теплоты, вещества, импульса и др.), то в такой системе  $\sigma(x, t) = \sum_i X_i \cdot J_i$ . Если величины  $X_i, J_i$  — векторы или тензоры, то в выражении для  $\sigma$  подразумевается их полная свёртка. Потоки  $J_i$  связаны с термодинамич. силами  $X_k$  линейными соотношениями  $J_i = \sum_k L_{ik} \cdot X_k$ , где  $L_{ik}$  — онсагеровские *кинетические коэффициенты*. Следовательно, локальное производство  $\mathcal{E}$ .  $\sigma = \sum_{i,k} X_i \cdot L_{ik} \cdot X_k$  выражается квадратичной формой от термодинамич. сил.

**Энтропия в равновесной статистической физике** зависит от выбора статистич. ансамбля. Для микроканонич. ансамбля Гиббса (см. *Гиббса распределения*), описывающего равновесное состояние изолированных систем,  $\mathcal{E}$  выражается через *статистический вес* состояния  $W(\mathcal{E}, N, V)$ :

$$S = k \ln W(\mathcal{E}, N, V), \quad (6)$$

где  $W(\mathcal{E}, N, V)$  — число квантовомеханич. состояний, энергия к-рых  $\mathcal{E}$  лежит в узком интервале  $\Delta \mathcal{E}$  вблизи значения  $\mathcal{E}$  системы из  $N$  частиц в объёме  $V$ . В классич. статистич. физике  $W$  — величина безразмерного объёма в

фазовом пространстве системы при заданных  $\mathcal{E}, \Delta \mathcal{E}, N, V$ :

$$W(\mathcal{E}, N, V) = \int d\Gamma_N, \quad (7)$$

где  $d\Gamma_N = dpdq / N! h^{3N}$ ;  $dpdq$  — элемент объёма в  $6N$ -мерном фазовом пространстве системы из  $N$  частиц ( $p$  — обобщённый импульс;  $q$  — обобщённая координата). Интегрирование ведётся в пределах  $\mathcal{E} \leq H_N(p, q) \leq \mathcal{E} + \Delta \mathcal{E}$  ( $H_N(p, q)$  — *Гамильтона функция* системы из  $N$  частиц). Для канонич. ансамбля Гиббса, описывающего равновесное состояние систем в термостате,  $\mathcal{E}$  выражается через *каноническое распределение Гиббса*  $f(p, q)$ :

$$S = -k \int f(p, q) \ln f(p, q) d\Gamma_N. \quad (8)$$

Аналогичным образом определяется  $\mathcal{E}$  для систем с переменным числом частиц в термостате через *большое каноническое распределение Гиббса*  $f_N(p, q)$ :

$$S = -k \sum_{N>0} \int f_N(p, q) \ln f_N(p, q) d\Gamma_N. \quad (9)$$

В квантовой статистике  $\mathcal{E}$  для всех равновесных ансамблей выражается через статистич. оператор (или *матрицу плотности*)  $\hat{\rho}$ :

$$S = -k \text{Sp}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}). \quad (10)$$

Символ  $\text{Sp} \hat{A}$  означает сумму диагональных матричных элементов оператора  $\hat{A}$ ; суммирование ведётся по волновым ф-циям состояний допустимой симметрии относительно перестановки частиц.

Вдали от областей сосуществования фаз и критич. точек значения  $\mathcal{E}$ , вычисленные с помощью разл. ансамблей Гиббса, совпадают с термодинамич.  $\mathcal{E}$  в пределе  $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$  при  $N/V = \text{const}$  (см. *Термодинамический предел*).

**Информационная энтропия.**  $\mathcal{E}$  в статистич. физике связана с информационной  $\mathcal{E}$ , к-рая служит мерой неопределённости сообщений (сообщения описываются множеством величин  $x_1, x_2, \dots, x_n$  и вероятностей  $P_1, P_2, \dots, P_n$  их появления). Для дискретного статистич. распределения вероятностей  $P_k$  информационной  $\mathcal{E}$ . (с точностью до постоянного множителя) наз. величину

$$S_u = - \sum_{k=1}^n P_k \ln P_k \text{ при } \sum_{k=1}^n P_k = 1. \quad (11)$$

Величина  $S_u = 0$ , если к-л. из  $P_k$  равна 1, а остальные — нулю, т. е. информация достоверна, неопределённость отсутствует.  $\mathcal{E}$  принимает наибольшее значение, когда все  $P_k$  одинаковы (неопределённость в информации максимальна). Непрерывной случайной величиной  $x$  с ф-цией распределения  $f(x)$  соответствует информационная  $\mathcal{E}$ .

$$S_u = - \int f(x) \ln f(x) dx \text{ при } \int f(x) dx = 1. \quad (12)$$

Информационная  $\mathcal{E}$ , как и термодинамическая, обладает свойством аддитивности ( $\mathcal{E}$  неск. сообщений равна сумме  $\mathcal{E}$  отд. сообщений). Из вероятностной трактовки  $\mathcal{E}$  в статистич. физике выводятся осн. равновесные распределения: канонич. распределение Гиббса, к-рое соответствует макс. значению информационной  $\mathcal{E}$  при заданной ср. энергии, и большое канонич. распределение Гиббса — при заданных ср. энергии и ср. числе частиц в системе.

**Энтропия в неравновесной статистической физике** зависит от способа описания неравновесного состояния системы. Напр., неравновесное гидродинамич. состояние однокомпонентных газов и жидкостей определяется неоднородными распределениями ср. значений плотностей энергии  $\langle \hat{H}(x) \rangle'$ , числа частиц  $\langle \hat{n}(x) \rangle'$  и импульса  $\langle \hat{p}(x) \rangle'$ , т. е. плотностей интегралов движения. Динамические переменные  $\hat{H}(x), \hat{n}(x), \hat{p}(x)$  в классич. случае являются ф-циями координат и импульсов частиц, а в квант. случае — соответствующими операторами. Операция усреднения  $\langle \dots \rangle'$  выполняется с неравновесной функцией распределения  $f(p, q, t)$ , удовлетворяющей *Лиувилля уравнению*  $\partial f / \partial t = \{H, f\}$ ;  $H$  — гамильтониан системы,  $\{H, f\}$  — *Пуассона скобка*. В квантовом случае в уравнении Лиувилля надо заменить  $f$  на неравновесный статистич. оператор  $\hat{\rho}(t)$ , а классич. скобку Пуассона — на квантовую.