

$$c = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dQ}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} T \frac{dS}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dS}{d \ln T} \rightarrow 0,$$

deoarece $\lim_{T \rightarrow 0} (\ln T) \rightarrow -\infty$. La fel se poate demonstra că și

$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{c_P - c_V}{c_P} \rightarrow 0$, care tinde către zero mai lent decât diferența de la

numărător $c_P - c_V$.

1.5. Entropia

Există trei formulări ale entropiei (din limba greacă $\epsilon\nu\tau\rho\pi\acute{\alpha}$): *termodinamică*, *statistică* și *informațională*.

1.5.1. Entropie termodinamică

În termodinamică, entropia este o măsură a cât de aproape de echilibrul termodinamic este un sistem termodinamic. Noțiunea a fost introdusă de Rudolf Clausius în 1865. Este o funcție macroscopică de stare caracterizată prin relația:

$$S_A = \int_{A_0}^A \frac{dQ_{rev}}{T},$$

unde dQ_{rev} este cantitatea de căldură schimbată cu exteriorul într-o transformare reversibilă, între starea A la care se referă entropia S_A și starea de referință A_0 , iar T este temperatura absolută la care are loc transformarea.

Diferența de entropie între două stări A și F este

$$S_F - S_A = \int_A^F \frac{dQ_{rev}}{T}.$$

Entropia masică este raportul dintre entropia unui corp omogen și masa acestuia.

1.5.2. Entropie statistică

Entropia statistică este o noțiune introdusă de Ludwig Boltzmann în 1872 și definită de formula

$$S_B = k_B \ln \Omega. \quad (1.31)$$

Pentru a defini (1.31), se consideră un sistem macroscopic cu o anumită macrostare, iar microstările corespunzătoare se numerează cu $1, 2, \dots, i, \dots$, în total fiind Ω microstări; probabilitatea ca sistemul să se afle în starea i este w_i . Deoarece nu se precizează condițiile concrete în care se află sistemul, valorile probabilităților w_i nu se cunosc; singurul lucru cunoscut este *condiția de normare* $\sum_i w_i = 1$.

Întrucât din (1.31) întotdeauna $S \geq 0$, atunci $S_{\text{echilibru}} \geq S_{\text{neechilibru}}$, adică entropia unui sistem haotic este mai mare decât a unui sistem ordonat. Echilibrul se stabilește în urma interacțiunii dintre părțile componente ale sistemului. În baza *legii creșterii entropiei*, formulată de Rudolf Clausius în 1865, într-un sistem izolat în stare de neechilibru procesele evoluează dintr-o stare cu entropie mai mică într-o stare cu entropie mai mare.

În locul sistemului dat se mai poate considera un ansamblu format dintr-un număr mare de sisteme identice n , fiecare având aceleași probabilități w_i de a se afla în microstarea i . Numărul de microstări ale ansamblului corespunzător situației în care n_1 sisteme se află în starea 1, n_2 sisteme se află în starea 2 etc., adică *ponderea statistică* Ω_n este

$$\Omega_n = \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_i! \dots} = \frac{n!}{\prod_i n_i!}. \quad (1.32)$$

Cu alte cuvinte, Ω_n reprezintă numărul de moduri în care se poate realiza distribuția particulară (n_1, n_2, \dots) .

Conform definiției lui Boltzmann (1.31), rezultă că entropia ansamblului considerat anterior cu ponderea statistică (1.32) este dată de expresia

$$S_n = k_B \ln \Omega_n = k_B \ln \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_i! \dots} = k_B \left(\ln n! - \sum_i \ln n_i! \right).$$

Folosind *formula lui Stirling* $\ln n! = n \ln n - n + O(\ln(n))$, precum și relațiile $\sum_i n_i = n$ și $S_n = nS$ (entropia este o mărime aditivă), expresia lui Boltzmann (1.31) coincide cu formula lui Gibbs (1878) pentru entropia S atunci când toate probabilitățile w_i sunt egale:

$$S = -k_B \sum_i w_i \ln w_i. \quad (1.33)$$

În acest context, *ipoteza fundamentală a termodinamicii statistice* sau *postulatul fundamental în fizica statistică* reflectă faptul că ocuparea oricărei microstări se presupune a fi la fel de probabilă (de exemplu, $w_i = 1/\Omega$, deoarece Ω este numărul de microstări). Această ipoteză este, de obicei, justificată pentru un sistem izolat aflat în echilibru. În termodinamică, un astfel de sistem este unul în care volumul, numărul de molecule și energia internă sunt constante, numit și *ansamblu microcanonic*.

1.5.3. Entropie informațională

Conceptul a fost introdus de Claude Shannon în lucrarea sa din 1948 “O teorie matematică a comunicației”. În teoria informației, *entropia Shannon*, sau *entropia informațională*, măsoară incertitudinea asociată cu o variabilă aleatorie. Această măsură indică și cantitatea de informație conținută într-un mesaj, exprimată, de obicei, în biți sau în biți pe simbol. Când este exprimată în biți, ea reprezintă lungimea minimă pe care trebuie să o aibă un mesaj pentru a comunica informația. Ea mai reprezintă și o limită absolută a celei mai bune compresii fără pierderi aplicabilă unor date comunicate: tratând un mesaj ca pe o serie de simboluri, cea mai scurtă reprezentare posibilă a mesajului are lungimea egală cu entropia Shannon în biți pe simbol înmulțită cu numărul de simboluri din mesajul original. Un șir lung de caractere repetate au entropia 0, deoarece fiecare caracter este previzibil. Entropia unui text în limba

engleză este de la 1.0 până la 1.5 biți pe literă. Echivalent, entropia Shannon măsoară media de conținut informațional pe care receptorul o pierde atunci când nu cunoaște valoarea variabilei aleatorii.

Entropia S_H a unei variabile discrete X cu valorile $\{x_1, \dots, x_n\}$ și funcția de probabilitate $w(x_i)$ se definește:

$$S_H(X) = -\sum_{i=1}^n w(x_i) \log_2 w(x_i). \quad (1.34)$$

De exemplu, să presupunem evenimentul aruncării unui zar cu 6 fețe. Valorile variabilei X sunt $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$, iar probabilitățile obținerii oricărei valori sunt egale. Aplicând (1.34), entropia este

$$S_H(X) = -\sum_{i=1}^6 (1/6) \log_2 (1/6) = -6 \cdot (1/6) \log_2 (1/6) = 2.58.$$

Proprietăți:

1. Aditivitate

Logaritmul este folosit în calculul entropiei pentru a permite adunarea incertitudinii unor variabile independente. De exemplu, considerând X și Y două evenimente independente, distribuite uniform, cu n și, respectiv, m posibile rezultate, atunci perechea (X, Y) va avea $m \cdot n$ rezultate echiprobabile $\{x_i y_j: i=1, \dots, n; j=1, \dots, m\}$. Entropia perechii (X, Y) se calculează:

$$S_H(X, Y) = [\log_2(n \cdot m) = \log_2(n) + \log_2(m)] = S_H(X) + S_H(Y).$$

Astfel, entropia perechii este egală cu suma entropiei celor două evenimente luate separat. Proprietatea aditivității implică faptul că entropia se menține constantă indiferent dacă mulțimea rezultatelor/procesul este privită ca întreg sau ca sumă a unor submulțimi/procese.

2. Schimbarea de bază

Entropia poate fi calculată folosind diferite baze ale logaritmului. Înmulțirea logaritmilor are proprietatea $\log_a(n) = \log_a(b) \cdot \log_b(n)$.

Prin urmare, entropia calculată în baza a va fi egală cu $\log_a(2)$ înmulțit cu entropia calculată cu logaritm în baza 2.

3. Continuitate

Entropia este o funcție continuă. Unei modificari infinitesimale a probabilităților corespunde o modificare asemănătoare a entropiei.

4. Simetrie

Valoarea entropiei rămâne neschimbată, dacă se schimbă ordinea variabilelor x_i :

$$S_H(x_1, x_2, \dots) = S_H(x_2, x_1, \dots).$$

5. Maximum

Entropia, incertitudinea atinge o valoare maximă, dacă evenimentele sunt echiprobabile:

$$S_H^n(x_1, \dots, x_n) \leq S_H^n\left(\frac{1}{n}, \dots, \frac{1}{n}\right).$$

Entropia crește cu numărul posibil de rezultate, astfel încât

$$S_H^n\left(\underbrace{\frac{1}{n}, \dots, \frac{1}{n}}_n\right) < S_H^{n+1}\left(\underbrace{\frac{1}{n+1}, \dots, \frac{1}{n+1}}_{n+1}\right)$$

pentru evenimente independente și echiprobabile. În cazul “stării pure” $w(x_i)=1$ și $(S_H)_{\min}=0$, deci cunoaștem totul despre starea sistemului.

1.6. Potențiale termodinamice

Metoda potențialelor termodinamice se bazează pe principiul întâi al termodinamicii (vezi paragraful 1.4.1), care în condiții cvasistatice de transformare poate fi scris:

$$dU = TdS - PdV \quad (1.35)$$