

AZ ENTRÓPIAPROBLÉMA – II. RÉSZ

Oláh Károly
BME, Fizikai Kémia Tanszék

A megoldás

Az első részben¹ a százötven évvel ezelőtt született és azóta változatlan entrópiadefiníció megértési problémáival foglalkoztunk. Emlékeztetőül a szóbanforgó energiamérleg-egyenlet:

$$dU = T dS_{cl} - P dV + \mu dN. \quad (1)$$

ahol U a belső energia, T az abszolút hőmérséklet, P a nyomás, V a térfogat, N az anyagmennyiség, és a két új mennyiség: S_{cl} a clausiusi entrópia (energia/hőmérséklet) és μ a kémiai potenciál. Az így definiált entrópia nehezen értelmezhető kettős identitású: része az energiamérlegnek, a hőhatás képviselője, és ugyanez ugyanakkor egy struktúra képviselője, mértéke is. Emellett sajátos tulajdonsága: ha nincs egyensúly, természetes „törekvése” van: növekszik, az egyensúlyban maximális. Ez utóbbi viselkedés köré egész mitológia született.

A fenti alapegyenletnek azonban több egyenértékű variánsa lehetséges, más-más értelmezéssel. Így például,

$$\frac{dU}{RT} + dV \frac{P}{RT} - d\left(\frac{S_{cl}}{R}\right) = dN \frac{\mu}{RT}. \quad (2)$$

A dimenziómentes entrópiaváltozat:

$$S = \frac{S_{cl}}{R}. \quad (3)$$

Térjünk vissza *Harvey S. Leff* 1999-ben tett javaslataira.

Következtetéseit és javaslatait hat pontban sorolja fel. A négy legfontosabb:

1. A (clausiusi) entrópia dimenziója a hőmérséklet Kelvin-skálájához van kötve.
2. Dimenziómentes entrópia definiálható, ha T hőmérsékletet energiaként definiáljuk (*tempergy*).
3. A molekuláris dimenziómentes entrópia, amelynek számértéke 0 és ~80 között van, megkönnyíti az

összehasonlítást különböző anyagok között és megbecsüli az elérhető állapotok számát.

4. Ha a dimenziómentes entrópiát és a tempergiát használjuk a k_B Boltzmann-állandó fölöslegessé válik.

Ebben *Leff* állást foglal *Boltzmann* entrópiadefiníciója mellett és javasolja a clausiusi entrópia helyett a dimenziómentes boltzmanni entrópia használatát. (Ez írás szerzője bevallja, *Leff* álláspontját illetően véleménye szubjektív).

Az „entrópiaprobléma” megoldása meglepően egyszerű.

Legyen az entrópia definícióegyenlete az energiamérleg helyett annak a *dimenziómentes* változata. Ez az S entrópia az *eloszlások*, a struktúra elemeinek gyűjtőhelye. Minden elemi E_i energiárésznek van x_i részaránya. A makroszkopikus anyag entrópiája szintén ilyen részek részeinek, a „ $\ln x_i$ ” entrópielemeknek átlaga vagy összege. Boltzmann-nál az E_i energiájú részecskék *részaránya* x_i . Ez a kitevőben $\ln x_i$, majd x_i részarányokkal szorozva a $\ln x_i$ mennyiségek is összegződnek. Ha a részletek egyformák ($x_i = 1$), az entrópia zérus.

Az „anyag” potenciálja (az Ω állapotösszeg logaritmus):

$$\ln \Omega = \frac{E_i}{RT} + \ln x_i. \quad (4)$$

(Energia – Hőmérséklet – Eloszlás)

És összegük, a teljes rendszer: *Gibbs* energiamérleget (*T* helyett) RT -vel osztottuk

$$\frac{\mu}{RT} = \frac{H}{RT} - S = \frac{U + P V}{RT} - (S^0 - \ln x). \quad (5)$$

(Energia – Hőmérséklet – Struktúra) Ezzel a változókat szeparáltuk!

- a. A H entalpia az energiákat képviseli.
- b. Az RT hőmérséklet az energia és az entrópia (a struktúra) kapcsolata.
- c. Az S entrópia a struktúrát, az összetételrendszert képviseli.
- d. A μ/RT a kettő együttese, mindkét hatást tartalmazza.

Itt már világosan értelmezhető mennyiségek vannak, problémás kapcsolatok nélkül.

Az entrópia felépítése:

$$S = \sum_i x_i \ln x_i,$$

$$S_i = -\ln x_i,$$

$$x_i$$

És semmi más!

A *Fizikai Szemle* szerkesztőbizottsága az 1972-ben meghirdetett VÉLEMÉNYEK sorozatát az olvasók kérésére tovább folytatja ez évben is. A szerkesztőbizottság állásfoglalása alapján „a *Fizikai Szemle* feladatául vállalja el, hogy teret nyit a fizikai kutatásra és fizika oktatására vonatkozó véleményeknek, ha azok értékes gondolatokat tartalmaznak és építő szándékúak, függetlenül attól, hogy egyeznek-e a lap szerkesztőinek nézetével, vagy sem”. Ennek szellemében várjuk továbbra is olvasóink, várjuk a magyar fizikusok leveleit.

¹ *Fizikai Szemle* 62/7–8(2012) 243–248.

Nincs már szó hőről, információról, valószínűségről, irreverzibilitásról, rendezetlenségről, Univerzumról, tudjuk már, mik az elemei, van-e entrópia, ha nincs hőmérséklet, van-e entrópiaáram és mi a helyzet a produkcióval. És azt is tudjuk, miért és hogyan nő (Lásd: Függelék). Ha az arányok exponenciálisak, az entrópia maximális (de nem korlátlan). Ahol részek és részarányok vannak, ott *mindig értelmezhető* entrópia. Tehát nem csak „termikus” entrópia lehetséges. (Ennek illusztrálására Landsberg mutat be könyvében (1960) [1] egy nyelvészeti entrópiát, különböző nyelvek szavainak szótagszám-statisztikáját). Tág értelemben ebbe tartozik az elegy kémiai összetétele, a kémiai tömeghatástört és így tovább. Ezek már nélkülöznek minden misztikát. A kémiai potenciál kérdésköre külön történet lehetne.

Addig is:

– Felejtjük el a clausiusi (energia/hőmérséklet) entrópiát!

– Felejtjük el a „redukált” energiákat!

– Felejtjük el a „hőt”!

– Felejtjük el a Boltzmann-állandót!

– A hőmérsékletet az RT (a „tempergia”) képviselje!

Sem az R gázállandót, sem a T hőmérsékletet ne használjuk más vonatkozásban.

Összefoglalva:

Az eredeti (Clausius, majd Planck) energia/hőmérséklet jellegű „hőhatás-entrópia” rejtélyes és „problémás” mennyiség. Másfél évszázada jelent problémát ezen entrópia megértése, megértetése, értelmezése. Az *AJP* szerzői a közelmúltban erre keresték a megoldást.

Gibbs fundamentális egyenletének a dimenziómentes változata az eredetinel egyszerűbb összefüggésrendszert ad meg. Ami történt, mindössze osztás az RT mennyiséggel. Az energia és a struktúra jellemzői szétváltak, a (duális) clausiusi entrópia helyét a boltzmanni H -függvény foglalta el (foglalta vissza). A dimenziómentes, „struktúraentrópia” már egyszerű, érthető, szemléletes.

A termodinamika oktatása ily módon megszabadul minden értelmezési nehézségtől. Jelentős lehet a megkönnyebbülés. És gondolkodni lehet eddig elhanyagolt kérdések megoldásán.

A hőmérséklet kérdése (Leff) felhívja a figyelmet a hőmérséklet és a gázállandó használatának problémáira. A hőmérséklet-probléma egy általánosabb problémakörre, a szorzatok kérdésére irányítja a figyelmet. Matematikailag megengedett szorzások, osztások nem mindig problémamentesek. És érdemes elgondolkodni a fizikai mennyiségek (idő, sebesség stb.) „alfajain”, értelmes és értelmetlen kapcsolataik felülvizsgálatán is.

Ha mindezt végiggondoljuk, meglep a termodinamikai összefüggésrendszer hihetetlen egyszerűsödése. Várható, hogy e javaslat hatása általánosan érvényesülni fog. Szemlélet, szóhasználatok, értelmezések sora változik vagy szűnik meg.

A tájékoztatás, ezen javaslatok ismertetése nem halogatható. Remélhető, hogy az olvasók közül sokan levonják a következtetéseiket.

Egy kis-katé

Sok kérdésre már könnyen adhatjuk meg a választ.

– *Mi az entrópia?*

– Ez: $\sum_i x_i \ln x_i$.

– *Reális fizikai mennyiség az entrópia?*

– Igen.

– *Van entrópiája egy testnek, ha az nincs egyensúlyban?*

– Igen.

– *Van entrópiája egy olyan testnek, aminek nincs hőmérséklete?*

– Van.

– *Mindig minden testnek van entrópiája, vagy van, aminek nincs?*

– Mindig van.

– *Ha a rendszer csupa egyforma elemekből áll, akkor is van entrópia?*

– Igen. Ekkor számértéke zérus.

– *Lehet entrópiaváltozás, ha nincs hőfelvétel?*

– Igen.

– *Beszélhetünk entrópiaváltozásról, ha a hőfelvétel „nem reverzibilis”?*

– Igen.

– *Van entrópiája negatív hőmérsékletű anyagnak és az negatív vagy pozitív?*

– Van és pozitív.

– *Van egyértelmű kapcsolat az energia és az entrópia között?*

– Csak akkor, ha van hőmérséklet, tehát: csak az egyensúlyban.

– *Miért nő az entrópia?*

– Mert $\ln x$ monoton függvénye x -nek és mert ilyen a dinamika.

– *A növekedés az entrópia természetes „törekvése”?*

– Nem tehet mást.

– *Meddig nőhet?*

– Véges számú elem esetében véges nagyságú.

– *Valóban a legrendezetlenebb állapotban a legnagyobb az entrópia?*

– Értelmetlen kérdés. Az egyensúlyban jelentős a rendezettség.

– *Minden fajta entrópiára jellemző a növekedési tendencia?*

– Csak ahol ilyen a dinamika, például az energiastruktúrájánál.

– *Az entrópia a második főtétel aktív résztvevője?*

– Csak „írnoka”.

– *Mértéke az entrópia az irreverzibilitásnak?*

– Nem.

– *Van aktív szerepe az entrópiának a hő \rightarrow munka átalakításánál?*

– Nincs. A változásoknak csak passzív elszenvedője.

– *A természetes irány („idő-nyíl”) forrása az entrópia?*

– A végső forrás a dinamika. Ez okozza az entrópia változását is. És sok mást.

– *Az entrópia a valószínűségnek vagy a valóság-nak mértéke?*

- Mindig csak a valóságnak.
- Van entrópiaáram?
- Nincs. Ahogyan nincs koncentrációáram, hőmérsékletáram sem. Az irreverzibilis termodinamika „entrópiaárama” nem az entrópia árama.
- Világmindenség: van entrópiája?
- Ha vannak részei és azoknak vannak részarányai, akkor igen.
- Hőbalál: számíthatunk rá?
- Nem kell tartanunk tőle.
- Feketelyuk: itt is az entrópia „működik”?
- Nem minden mögött entrópia van, ami növekszik (például, a fák).
- Mindenféle eloszlás definiálhat entrópiát?
- Igen, például nyelvtani statisztika is, de ez már tágabb értelem.
- Információs entrópia. Függ az entrópia attól, hogy mennyit tudok róla?
- Nem minden logaritmusfüggvény entrópia.
- Mértéke-e az entrópia a megvalósuló lehetőségek számának?
- Lehet, ha ez a szám a részarányban valósul meg.

Függelék

Ha nincs egyensúly, a dinamika egyértelmű változások forrása. Formálódik egy szabályos struktúra, közös hőmérséklet, nő az entrópia. A lehető legegyszerűbb modellen figyelhetjük meg a jelenség eredetét. Legyen három (rögzített) ekvidisztans energiaszint (RT egységekben):

$$\begin{aligned} E_1 &= 0, \\ E_2 &= E, \\ E_3 &= 2E. \end{aligned}$$

Legyen a (rögzített) elem- (részecske-) szám:

$$N = N_1 + N_2 + N_3 = 333.$$

Legyen az összenergia:

$$N_1 E_1 + N_2 E_2 + N_3 E_3 = 36E.$$

(Rendszerünk tehát zárt térfogatra, anyagra és energiára). Így minden lehetséges eloszlás lineáris sorba rendezhető, N_3 értéke szerint.

a. A tömeghatás törvény
Az energiacsere-folyamat:

$$A_1 + A_3 = 2A_2.$$

A sebességi egyenlet:

$$\begin{aligned} W &= \vec{k} N_1 N_3 - \overleftarrow{k} N_2^2, \\ \vec{W} &= -\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_3}{dt} = 2\frac{dN_2}{dt} = -\overleftarrow{W}. \end{aligned}$$

b. A Mikroszkopikus reverzibilitás:

$$\vec{k} = k = \overleftarrow{k}.$$

c. A sebességi állandó pozitív: $k > 0$.

d. A Részletes egyensúly elve:

$$N_{1,e} N_{3,e} = N_{2,e}^2.$$

(Egyensúlyban az ellentétes folyamatsebességek egyenlővé válnak). Legyen

$$X = \frac{N_1}{\sum N}, \quad Y = \frac{N_2}{\sum N}, \quad Z = \frac{N_3}{\sum N}.$$

A W nettó folyamatsebesség a különbség:

$$\frac{W}{kN^2} = XZ - Y^2.$$

A (negatív) entrópia (a H_B -függvény):

$$-S = X \ln X + Y \ln Y + Z \ln Z.$$

Ha egy sorozat összetételt kiszámolunk $0 < Z < 7$ tartományban, akkor a következőket figyelhetjük meg:

N_1	N_2	N_3		$-X \ln X$	$-Y \ln Y$	$-Z \ln Z$	$= S$
297	36	0	↓	0,1020	+0,2405	+0	= 0,3426
298	34	1	↓	0,0994	+0,2330	+0,0174	= 0,3498
299	32	2	↓	0,0970	+0,2251	+0,0307	= 0,3525
300	30	3		0,0940	+0,2168	+0,0424	= 0,3532
301	28	4	↑	0,0913	+0,2082	+0,0531	= 0,3526
302	26	5	↑	0,0886	+0,1991	+0,0630	= 0,3507
303	24	6	↑	0,0859	+0,1895	+0,0724	= 0,3478
304	22	7	↑	0,0832	+0,1795	+0,0812	= 0,3439

$X \ln X$ elemi entrópiák monoton csökkennek, ezek (nyilak) az egyensúly érték (0,0940) fölötti értékeknél csökkennek, az egyensúly érték (0,0940) alatti értékeknél nőnek,

$Y \ln Y$ elemi entrópiák monoton csökkennek, ezek (nyilak) az egyensúlyi érték (0,2168) fölötti értékeknél csökkennek, az egyensúlyi érték (0,2168) alatti értékeknél nőnek,

$Z \ln Z$ elemi entrópiák monoton nőnek, ezek (nyilak) az egyensúly érték (0,0424) alatti értékeknél nőnek, az egyensúly érték (0,0424) fölötti értékeknél csökkennek.

Az egyik ilyen, a másik olyan irányban változik. Nem látható egy irány.

Irodalom

- P. T. Landsberg: *Thermodynamics with Quantum-Statistical Illustrations*. Interscience-Wiley, 1960, p. 236.