

Az entrópia statisztikus értelmezése

A tapasztalat azt mutatja, hogy annak ellenére, hogy egy gáz molekulái egyedi mozgást végeznek, viselkedésükben mégis szabályszerűségek vannak. *Statisztikai jellegű viselkedési szabályok léteznek*, amelyek a gáz makroszkopikus viselkedését meghatározzák. Ilyen például, hogy a térfogatot egyenletesen töltik ki, vagy hogy az edény falára adott körülmények között meghatározott nyomást fejtenek ki. A statisztikus mechanika a sok részecskéből álló rendszerek viselkedésének ilyen *általános statisztikai elemzése* alapján ad magyarázatot a rendszer viselkedésére, és lehetővé teszi a rendszer makroszkopikus jellemzőinek meghatározását.

A legvalószínűbb állapot módszere

A rendszer viselkedésének statisztikus leírására az egyik lehetséges módszer az, hogy megvizsgáljuk a rendszer különböző állapotainak előfordulási valószínűségét, és feltételezzük, hogy a valóságban a *legvalószínűbb állapot* következik be. A módszert *a legvalószínűbb állapot módszerének* nevezik. Vegyünk egy egyszerű példát a molekulák térbeli eloszlását külső erőter nélkül. Ekkor azt az eljárást követjük, hogy a gáztérfogatot felosztjuk kis egyenlő nagyságú térfogatelemekre ún. *cellákra*, és a molekuláknak a cellák közötti eloszlását vizsgáljuk. Tegyük fel, hogy a térfogatot M számú cellára osztottuk fel, és a molekulák összes száma N . Legyen M a cellák száma elég nagy ahhoz, hogy statisztikus megközelítést alkalmazhassuk. Makroszkopikus szempontból csak az érdekes, hogy a molekulák szám szerint hogyan oszlanak el a cellákban, vagyis milyenek az egyes cellákban található molekulák számát megadó $N_1, N_2, N_3, \dots, N_M$ számok. Az ezekkel a számokkal jellemzett eloszlást a rendszer egy *makroállapotának* nevezzük. Ha minden egyes molekulát megnevezünk, és azt is megadjuk, hogy melyik molekula melyik cellában van, akkor egy részletesebb állapotleírást adunk, az ilyen módon jellemzett molekula-eloszlás a rendszer egy *mikroállapotát* adja meg. *A makroszkopikusan mérhető egyensúlyi eloszlást az a makroállapot adja meg, amelyet a legtöbb mikroállapot valósít meg.*

N részecskét kell elhelyeznünk. Kérdés, hogy hányféleképpen lehet? Az első részecskét N helyre helyezhetjük, tehát N féleképpen lehet elhelyezni. A második $(N-1)$ -féleképpen helyezhető el, az első két molekula $N(N-1)$ elhelyezési lehetőségének mindegyikéhez a harmadik $(N-3)$ -féleképpen helyezhető el, stb. Így az összes elhelyezési lehetőségek száma $N!$ lesz. Ezután tekintsünk egy adott cellát. A mi szempontunkból teljesen minden, hogy hogyan töltöttük fel a cellát, azaz az N_i részecske helyet milyen sorrendben töltjük fel, csak az számít, hogy az i -k cellába N_i részecske került. Másképpen fogalmazva egy cellán belül a molekulák felcserélése nem jelent új mikroállapotot. Ebben az esetben is $N_i!$ számú lehetőség van hasonlóan az előbbihez.

Az adott $N_1, N_2, N_3, \dots, N_M$ eloszlással jellemzett makroállapotot megvalósító mikroállapotok W száma tehát:

$$W = \frac{N_M!}{N_1! N_2! \dots N_M!}$$

Ezt a mennyiséget (W) az adott állapot *termodinamikai valószínűségének* nevezik. Nem összetévesztendő a matematikai valószínűséggel, ami 0 és 1 közötti szám, ez tetszőleges pozitív egész szám lehet. A legvalószínűbb eloszlást ezek után úgy lehet megállapítani, hogy megkeressük a

$$W = W(N_1, N_2, \dots, N_M)$$

függvény szélsőértékét. Viszont van egy kényszerfeltétel, hogy a részecskék száma állandó, azaz N . Ez egy mellékfeltételt jelent a szélsőértékszámításnál. Matematikai formába öltve: $N_1 + N_2 + N_3, \dots + N_M = N$. A számításnál problémát okoz a faktoriális, mivel ez nem közönséges függvény. A faktoriállal való számolás elkerülését az teszi lehetővé, hogy a faktoriális logaritmusára ismerünk egy analitikus közelítést, az ún. Stirling-féle formulát, amely szerint nagy N értékeknél

$$\ln N! = N \ln N - N$$

A közelítő formula bizonyítása nagyon egyszerű, mert ha az $(\ln 1 + \ln 2 + \ln 3 + \dots + \ln N)$ mennyiséget tekintjük, akkor ez közelítőleg egyenlő az $\ln x$ 0 és N közötti határozatlan integráljával.

Ha tehát W helyett az $\ln W$ függvényt vizsgáljuk, akkor könnyen kezelhető analitikusan a fenti kifejezés. Ez megtehető, hiszen a logaritmus monoton függvény, ezért szélsőértéke ugyanott van, mint a W függvényé. A Stirling-formula alkalmazásával az $\ln W$ függvényre azt kapjuk, hogy

$$\ln W \cong N \ln N - N - \sum_{i=1}^M (N_i \ln N_i - N_i)$$

A szélsőérték-számítás a Lagrange-féle multiplikátoros módszerrel történik, amelynek lényege a következő. A szélsőérték helyén érvényes, hogy az $\ln W$ bármilyen megváltozása nulla, azaz

$$d \ln W = \frac{\partial \ln W}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial \ln W}{\partial N_2} dN_2 + \dots + \frac{\partial \ln W}{\partial N_\ell} dN_\ell = 0,$$

másrészt a feltételi egyenletre fennáll, hogy

$$dN_1 + dN_2 + dN_3, \dots + dN_M = 0$$

Ez utóbbi egyenletet a feltételes szélsőértékszámítás szabályai szerint egy λ szorzóval megszorozva, és hozzáadva az első egyenlethez azt kapjuk, hogy

$$d \ln W = \left(\frac{\partial \ln W}{\partial N_1} + \lambda \right) dN_1 + \left(\frac{\partial \ln W}{\partial N_2} + \lambda \right) dN_2 + \dots + \left(\frac{\partial \ln W}{\partial N_\ell} + \lambda \right) dN_\ell = 0.$$

Mivel itt a dN_i megváltozások már függetlenek egymástól, a kifejezés csak úgy lehet mindig nulla, ha minden i -re fennáll, hogy a zárójelen belül nulla, azaz

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} + \lambda = 0$$

Mivel

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} = -\ln N_i,$$

a kettőt összevetve végül azt kapjuk, hogy

$$N_i = \exp\{\lambda\}.$$

Itt λ a Lagrange féle állandó, így

$$N_1 = N_2 = N_3 = \dots = N_M$$

Ez azt jelenti, hogy a *legvalószínűbb az egyenletes eloszlás*, amikor minden cellában azonos számú molekula van.

A Maxwell-Boltzmann-eloszlás

Az előbb leírt módszerrel meghatározható a részecskék energia szerinti eloszlása is. Tegyük fel, hogy a részecskék energiával rendelkeznek, és osszuk fel az előforduló energia-intervallumot ℓ számú részintervallumra. Célunk annak meghatározása, hogyan oszlanak el a molekulák az energiacellák között. Jelöljük az i -edik cella energiáját E_i -vel, és az egyszerűbb szóhasználat kedvéért mondjuk azt, hogy az ilyen energiájú részecske az i -edik állapotban van. A legvalószínűbb állapot módszerének segítségével a molekuláknak az állapotokon való $N_1, N_2, N_3, \dots, N_\ell$ eloszlását ismét a W termodinamikai valószínűség maximumának megkeresésével kaphatjuk meg. A termodinamikai

valószínűség most is ugyanaz, mint az előző esetben, a részecskeszám összegére vonatkozó

$$\sum_{i=1}^{\ell} N_i = N = \text{állandó}$$

mellékfeltétel mellett azonban még egy az energia-megmaradás tételét kifejező

$$\sum_{i=1}^{\ell} N_i E_i = E = \text{állandó}$$

feltétel is megjelenik, így a 2 feltétel miatt 2 Lagrange féle multiplikátor jelenik meg a megoldás során. Ismét $\ln W$ maximumát keresve, a Stirling-formulát és a Lagrange-féle multiplikátoros módszert alkalmazva, az eloszlásra az

$$N_i = A \exp\{-\beta E_i\}$$

kifejezést kapjuk (A és β állandók). Az A konstans a $\sum_{i=1}^{\ell} N_i = N$ normálási feltételből határozható meg:

$$A = \frac{N}{\sum_{i=1}^{\ell} \exp\{-\beta E_i\}}.$$

Bevezetve a

$$Z = \sum_{i=1}^{\ell} \exp\{-\beta E_i\}$$

jelölést, az energia szerinti eloszlásra azt kapjuk, hogy

$$N_i = \frac{N}{Z} \exp\{-\beta E_i\}.$$

Az itt bevezetett Z mennyiség a részecske *állapotösszege*. Kimutatható, hogy a β állandó reciproka arányos a rendszer abszolút hőmérsékletével, az arányossági tényező pedig éppen a k Boltzmann-állandó, vagyis $\beta = \frac{1}{kT}$.

Ezzel az eloszlás az

$$N_i = \frac{N}{Z} \exp\left\{-\frac{E_i}{kT}\right\}$$

alakot ölti. Ez a *Maxwell–Boltzmann-eloszlás*, amely az energia diszkrét értékei szerinti eloszlást egyaránt megadja.

A Boltzmann-féle entrópia

Az egyensúlyi állapotban az entrópia értéke maximális. A termodinamikai valószínűségekre szintén az jellemző, hogy izolált rendszerben a folyamatok során értéke nő. Ennek alapján várható, hogy az entrópia és a termodinamikai valószínűség összefügg, az entrópia a termodinamikai valószínűségnek monoton függvénye. A függvény alakja a két mennyiség tulajdonságai alapján állapítható meg. Egy kettéosztott rendszerben az összentrópia a két részrendszer entrópiájának összege:

$$S = S_1 + S_2$$

a teljes rendszer egyensúlyi állapotához tartozó termodinamikai valószínűség viszont a részrendszerek termodinamikai valószínűségeinek szorzata:

$$W = W_1 W_2$$

A két mennyiség közötti összefüggésnek teljesíteni kell a fenti követelményeket. Könnyen belátható, hogy ilyen tulajdonságú a logaritmusfüggvény:

$$S = k_B \ln W$$

ahol a k_B konstans elméleti úton határozható meg. Az entrópiának ez a kifejezése Boltzmanntól származik, aki az állandót is megadta: ez éppen a róla elnevezett Boltzmann-állandó. Ezt az entrópia-kifejezést *Boltzmann-féle entrópiának* nevezik.