

## 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  $\lambda$  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  $\lambda$  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  $\ell$  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  $\beta$  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

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

állapotösszeget, az energia szerinti eloszlásra azt kapjuk, hogy

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

Kimutatható, hogy a  $\beta$  állandó reciproka arányos a rendszer abszolút hőmérsékletével, az arányossági tényező pedig éppen a  $k_B$  Boltzmann-állandó, ( $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ) vagyis  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

Ezzel az eloszlás az

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

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

## A Boltzmann-féle entrópia

Az egyensúlyi állapotban az entrópia értéke maximális. A termodinamikai valószínűségre 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.