

ENTROPIJA IN NERED

ANDREJ LIKAR

Fakulteta za matematiko in fiziko
Univerza v Ljubljani

J. Strnad je opisal nekaj napak, ki so pogoste v fizikalnih učbenikih [1]. Omenil je tudi težave pri nazorni opredelitvi entropije kot merilu za nered, saj je pojem nereda težko smiselno opredeliti. Navaja, da je težko uvideti, da se pri reverzibilnih pojavih nered toplotno izoliranega sistema ne spremeni. Prav tako naj ne bi bilo jasno, zakaj ima kos snovi s prostornino $2V$ dvakrat večji „nered“ kot enak kos snovi s prostornino V pri enakih okoliščinah. Končno poda primer računa povečanja entropije pri podhlajeni vodi, ko del vode ireverzibilno zmrzne. Menim, da je v šoli smiselno povezati entropijo s kakšnim intuitivnim pojmom. Študentje si gotovo izdelajo svoj mentalni model za entropijo, ki pač ni povezan z verjetnostno gostoto v faznem prostoru. Preprost primer, ki morda ni vseobsežen, a je dovolj bogat, da študentom pomaga, je morda naslednji:

1. Razpršenost ali nered?

Zamislimo si N neinteragirajočih delcev na premici, ki so vsi vezani na skupno izhodišče s harmonično silo, to je silo, s katero deluje na delec pripeta vzmet:

$$F = -kx.$$

Delci so v toplotnem ravnovesju, torej je povprečna kinetična energija posameznega delca enaka njegovi povprečni potencialni energiji, to je $k_B T/2$, pač po ekviparticijskem teoremu. Velja torej:

$$\frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle = \frac{k}{2} \langle x^2 \rangle = \frac{k_B T}{2}.$$

S trikotnimi oklepaji smo označili povprečne vrednosti količin, ki jih oklepajo. Sedaj pa si mislimo, da v toplotno izoliranem sistemu teh delcev počasi zmanjšujemo konstanto vzmeti k . Notranja energija sistema teh delcev se seveda začne spreminjati, ker se pri tem spreminjata $\langle p^2 \rangle$ in $\langle x^2 \rangle$. Le kako? Iz enačb, ki vodijo posamezen delec:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{p}{m}, \\ \frac{dp}{dt} &= -kx, \end{aligned}$$

hitro izpeljemo, da veljajo za povprečne vrednosti tele enačbe:

$$\begin{aligned}\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} &= \frac{2}{m} \langle xp \rangle, \\ \frac{d\langle p^2 \rangle}{dt} &= -2k \langle xp \rangle, \\ \frac{d\langle xp \rangle}{dt} &= \frac{1}{m} \langle p^2 \rangle - k \langle x^2 \rangle.\end{aligned}$$

Pri stacionarnem stanju je torej $\langle xp \rangle = 0$ in zato iz zadnje enačbe sledi enakost povprečne kinetične in prožnostne energije. Pri prav počasnem spreminjanju konstante k gremo skozi virtualno stacionarna stanja in iz zgornjih enačb kaj hitro sledi

$$dW_n = N \frac{\langle x^2 \rangle}{2} dk.$$

Spremembo notranje energije W_n torej lahko izračunamo brez težav. Pri povečevanju konstante k notranja energija torej narašča. Kako pa je v tem primeru s povprečjema $\langle x^2 \rangle$ in $\langle p^2 \rangle$?

Hitro se prepričamo, da pada $\langle x^2 \rangle$ kot $k^{-1/2}$, $\langle p^2 \rangle$ pa raste kot $k^{1/2}$. Gre torej za adiabatno stiskanje sistema, kjer se prostornina manjša, temperatura pa povečuje. Ker je sistem izoliran, lahko spremembo notranje energije pripišemo delu zunanje sile, ki nekako uravnava konstanto k .

Sedaj pa definirajmo entropijo sistema kot

$$S = N \frac{k_B}{2} \ln (\langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle - \langle xp \rangle^2).$$

V tej definiciji je pri $\langle xp \rangle = 0$ nered dobro definiran kot razpršenost lege in razpršenost gibalne količine vseh delcev. Sistem z dvakrat večjim številom delcev ima torej dvakrat večjo entropijo. Brez težav uvidimo, da je tako definirana entropija pri toplotno izoliranem sistemu konstantna, torej

$$\exp S \frac{dS}{dt} \propto \frac{d}{dt} (\langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle - \langle xp \rangle^2) = 0.$$

Mimogrede, zgornja enačba velja tudi pri nenadni spremembi koeficienta k , ko sistem ni stacionaren. Pri reverzibilni spremembi sistema v toplotnem kontaktu z rezervoarjem pa velja, kot smo navajeni

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

Kako, da se „nered“ pri $dS = 0$ ne spremeni? Razpršenost lege se zmanjša, razpršenost gibalne količine pa poveča, skupni „nered“ torej ostane enak.

Pri delcih, zaprtih v enodimenzionalno „škatlo“ z dolžino L , velja pri spremembi toplotno izoliranih delcev enačba:

$$L\langle p^2 \rangle \propto LT = \text{konst.}$$

Entropijo stacionarnega stanja torej definiramo tu kot

$$S \propto \ln(L\langle p^2 \rangle).$$

Pod „neredom“ spet razumemo razpršenost lege delcev, ki je kar sorazmerna z dolžino „škatle“ L , in razpršenost gibalne količine.

Pri idealnem plinu v treh dimenzijah imamo podobne razmere. Tu je nedoločenost lege povezana s prostornino plina, nedoločenost gibalne količine pa s temperaturo, saj velja

$$\frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{3}{2} k_B T$$

in pri reverzibilni spremembi izoliranega plina

$$V^{\kappa-1} T = \text{konst.}$$

Entropija je potem do aditivne konstante

$$S = mc_V \ln(V^{\kappa-1} \langle p^2 \rangle).$$

Njena sprememba pri toplotno izoliranem sistemu je seveda res

$$dS = 0.$$

Tu takoj uvidimo, da razpršenost lege v definiciji entropije nikakor ni enotna, saj je pri idealnem plinu le-ta odvisna od parametra κ .

Če vidimo v razpršenosti lege delcev in njihove gibalne količine „nered“, je povezava entropije z „neredom“, vsaj na osnovni stopnji pouka, čisto smiselna. Morda je „razpršenost energije in lege“ za entropijo boljša intuitivna povezava od ohlapno razumljenega „nereda“.

2. Podhlajena voda?

Študentom fizike je znan stavek iz učbenika I. Kuščerja in S. Žumra [2]: „Kako naj sicer razumemo, da je „nered“ v podhlajeni vodi manjši kot potem, ko ustrezni del vode ireverzibilno zmrzne?“ Izraža pač dvom o povezavi entropije in „nereda“. Voda je sicer vsakdanja snov, ni pa preprosta snov. Podhlajena voda pa je še bolj zapletena, saj njene lastnosti še vedno proučujejo. Je pa seveda presenetljivo in za pouk zanimivo, da na videz običajna voda kar nenadoma „pobegne“, del jo zmrzne, vse skupaj pa se segreje do

ledišča. Nekatere podhlajene snovi z višjo temperaturo ledišča so celo uporabne kot vir toplote, ki ga na izletu po želji aktiviramo.

J. Strnad v [1] navaja, da je sprememba entropije podhlajene vode, ko le-ta „uide“ in vidimo led in nekaj vode, podana z:

$$\Delta S = mc_p \left(\ln \frac{T_0}{T} - 1 + \frac{T}{T_0} \right).$$

Tu je T_0 temperatura ledišča, T pa temperatura podhlajene vode, ko še ni zmrznila. Res je sprememba pozitivna, kot se pri ireverzibilni spremembi spodobi, a je zelo majhna, iz zgornje enačbe sledi z razvojem:

$$\Delta S \approx \frac{mc_p}{2} \left(\frac{\Delta T}{T_0} \right)^2.$$

Tu smo z ΔT označili razliko med temperaturo ledišča T_0 in temperaturo podhlajene vode T . Tako majhna sprememba pa kliče po previdnosti. Ali smo spremembo entropije podhlajene vode in vode pri ledišču res dobro izračunali iz

$$\Delta S_p = \int \frac{dQ}{T}?$$

To je sicer dobra ocena, a povsem prav seveda to ni, saj ne bi smeli uporabiti enačaja, ker hladimo vodo prek metastabilnih in ne stacionarnih stanj. Vsak hip nam voda lahko „pobegne“ v led. Entropijo takih stanj je verjetno nemogoče natančno določiti. Kako pa bi to storili bolje? Morda je boljša pot, da vodo hladimo in ji obenem povečujemo tlak. S tem preprečimo, da bi zmrznila. Tlaki so sicer neverjetno veliki, a tovrstni poskus je izvedljiv. Ko dosežemo temperaturo T , tlak popustimo na začetno vrednost in seveda upamo, da nam pri tem voda ne „pobegne“. Med popuščanjem moramo vodo dodatno greti, saj oddaja delo in bi se izolirana ohladila pod T . S podatki o stisljivosti vode pri povečanem tlaku, krivulji tlaka v odvisnosti od temperature vode, pri katerem ravno preprečimo zmrzovanje, dobimo za ΔS vrednost, ki je še manjša od zgoraj navedene. Torej je razprava o večjem „redu“ v podhlajeni vodi kot potem, ko le-ta „pobegne“, in trditvi, da „nereda“ in entropije pač ne gre povezovati, vsaj s pedagoškega stališča šibka. Kako se nedoločenosti leg in gibalnih količin molekul v podhlajeni vodi spremenijo potem, ko voda „pobegne“ pa res ne moremo z lahkoto uvideti, še posebno, če so te spremembe zelo majhne. Res pa je, da je razlika med „pobeglo“ in podhlajeno vodo na videz izredno velika, a za „pobeg“ gotovo ni odločilna le razlika entropij.

Morda bo ta zapis v prid študentom in tudi učiteljem pri „boljši razlagi in utemeljitvi [2]“.

LITERATURA

- [1] J. Strnad, *O napakah v učbenikih fizike*, Obzornik mat. fiz. **59** (2012), str. 225.
- [2] I. Kušcer in S. Žumer, *Toplota*, DMFA–založništvo 1987, stran 139.