

## Čriepky termodynamiky a štatistickej fyziky

Postupy vo fyzike sa dajú deliť podľa rozličných kritérií. Jedným z nich je orientácia postupu.

Teórie "zospodu hore" vychádzajú z jednoduchých zákonov pre elementárne objekty v teórii, a vyvádzajú dôsledky pre komplikovanejšie zložené systémy. Príkladom je štatistická fyzika. Pohyb jednotlivých molekúl je v klasickej štatistickej fyzike popísaný cez jednoduchú newtonovskú mechaniku, a potom sa pomocou priemerov a efektívnych hodnôt opisujú pohyby veľkých súborov molekúl.

Teórie "zhora dole" vychádzajú z akýchsi metazákonov, z niekoľkých princípov okrem iného poskytujúcich podmienky pre iné zákony (príkladom je zachovanie energie, neklesanie entropie). Do takejto kategórie patrí klasická termodynamika.

Zaujímavé veci sa môžu objaviť, keď popisujú tie isté javy.

### Štatistická fyzika

Toto je partia fyziky využívajúca matematiku *absurdne veľkých čísel*. Základné numerické manipulácie s bežnými číslami a princíp indukcie, ktorý nám umožňuje zovšeobecňovať aritmetické zákony ďalej a ďalej, nás môžu zvädzať k domnienke, že na číselnej osi sa vyznáme dobre. Jedným z častých problémov je (ne)pochopenie pojmu nekonečna, o ktorom sa uvažuje ako ako o veľmi veľkom čísle. Koľko nárazov na realitu to spôsobuje! Ultrafialová katastrofa známa v súvislosti so zlyhaním popisu žiarenia čierneho telesa súvisí s rozdielom medzi nekonečným a nie nekonečným. Vysporiadanie sa s ňou zahŕňalo aplikovanie štatistických metód na žiarenie zahriatych telies a rozpoznanie, že *nekonečne malé a iba ozať malé je kvalitatívny, nielen kvantitatívny rozdiel*.

Podobne je to možno aj ďalším druhom zmätku - medzi normálnymi číslami, aké používame na popis bežnej skúsenosti, a absurdne veľkými číslami, ktoré na taký popis nepoužívame. Kameňom úrazu môže byť práve naivne domýšľavá viera vo vlastnú schopnosť extrapolovať svoju skúsenosť do končín kam nesiahá, na základe toho, že si nevieme predstaviť kde a ako by to mohlo zlyhať. Veď práve. Zdá sa, že redukcionistický pohľad (napríklad predpoklad, že z vlastností zrníčka piesku vieme vydedukovať vlastnosti dún Sahary) tu nefunguje, že v nejakom zmysle "More is different", ako písal Philip Anderson vo svojej slávnej eseji spreď vyše polstoročia.

### Systém, stavy a štatistický súbor

Keď používame štatistický popis, je dobré mať jasno v tom, čo vlastne popisujeme, čím je definovaný náš **systém**, teda ktoré kvality sú jeho charakteristikami natoľko, že ich má v identifikačnom preukaze, a ktoré sa môžu meniť, rozlišujúc tak jeho **stavy**. Pomyslený súbor toľkých kópií nášho súboru, koľko je všetkých možných rozlíšiteľných stavov, (každá reprezentuje systém v jednom stave) potom tvorí tzv. **štatistický súbor**.

A teraz ku kľúčovému slovíčku "rozlíšiteľných" stavov. Ešte aj v klasičkom prípade, keď nie je reč o principiálnej, kvantovomechanickej neurčitosti, máme rozlíšiteľnosť podmienenú mierou pre detail pri meraní. Podľa tohto rozlišujeme pojem makrostavu a mikrostavu. **Makrostav** je charakterizovaný hodnotami nejakých efektívnych makro-veličín, **mikrostav** je daný údajmi detailnej realizácie.

Uvedme si ako jednoduchý príklad hádzanie dvomi kockami - berme klasické rozlíšiteľné kocky<sup>1</sup>. Tu môžeme za makrostav považovať súčet na oboch, a mikrostav je daný detailmi hodnôt na jednotlivých kockách.

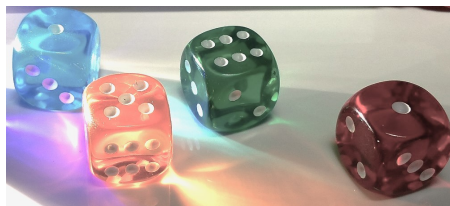


Obr. 1: Pravdepodobnosť takéhoto hodu je 1:36. Pravdepodobnosť súčtu 7 je 1:6.

Mikrostavov je 36, makrostavov 11. Očividne na niektoré makrostavy musí pripadať viac mikrostavov. Uvedme si ich detailne:

$$\begin{aligned}
 2 &= 1 + 1 \\
 3 &= 2 + 1 = 1 + 2 \\
 4 &= 1 + 3 = 3 + 1 = 2 + 2 \\
 5 &= 1 + 4 = 4 + 1 = 2 + 3 = 3 + 2 \\
 6 &= 1 + 5 = 5 + 1 = 2 + 4 = 4 + 2 = 3 + 3 \\
 7 &= 1 + 6 = 6 + 1 = 2 + 5 = 5 + 2 = 3 + 4 = 4 + 3 \\
 8 &= 2 + 6 = 6 + 2 = 3 + 5 = 5 + 3 = 4 + 4 \\
 9 &= 3 + 6 = 6 + 3 = 4 + 5 = 5 + 4 \\
 10 &= 4 + 6 = 6 + 4 = 5 + 5 \\
 11 &= 5 + 6 = 6 + 5 \\
 12 &= 6 + 6
 \end{aligned}$$

Ako vidno, najviac mikrostavov (6) prislúcha makrostavu zodpovedajúcemu súčtu 7. Najmenej mikrostavov prislúcha makrostavom zospovedajúcim súčtom 12 a 2 (každému po jednom). Pokiaľ sú kocky nezaujaté, je pravdepodobnosť všetkých mikrostavov rovnaká (1:36), ale makrostavy sú na tom inak - najpravdepodobnejší je ten sedmičkový, prislúcha mu 6 zo všetkých 36 mikrostavov. Najmenej pravdepodobné sú makrostavy zodpovedajúce súčtu 2 a súčtu 12.



Obr. 2: S narastajúcim počtom častíc, medzi ktoré možno prerozdeliť celkovú sumu, exponenciálne narastá množstvo mikrostavov a rozdiel v pravdepodobnostiach makrostavov. Hodiť pri dvoch kockách maximálny súčet má pravdepodobnosť 1 : 6<sup>2</sup>. Hodiť maximálny súčet pri štyroch kockách má pravdepodobnosť 1 : 6<sup>4</sup>.

<sup>1</sup>hoci môže byť zaujímavé uvažovať aj kvantový prípad nerozlišiteľných kociek

## Mikrokanonický súbor a základná veta štatistickej fyziky

Jedným zo základných štatistických súborov je **mikrokanonický súbor**. Systémom je v tomto prípade istá skupina častíc obývajúcá pevne daný objem a izolovaná tak, že celková energia  $E_{total}$  je konštantná. Príkladom môže byť plyn uzavretý vo fľaši, izolovaný od okolia tak, že nemôže meniť svoju energiu, objem ani počet častíc. Jednotlivé stavy sa líšia rozdelením celkovej energie medzi jednotlivé častice. Na začiatku mohlo byť rozloženie veľmi nerovnomerné - trebárs polovica častíc mohla byť "zamrznutá", s malými hybnosťami, a druhá polovica mohla byť tvorená veľmi rýchlymi časticami. Častice si pri zrážkach odovzdávajú energiu a hybnosť, a čo jedna stratí, iná získa.

Mikrostav je v tomto prípade detailná informácia o tom, akú čiastku celkovej energie majú jednotlivé častice. Pokiaľ môže energia častice nadobúdať iba diskkrétne hodnoty, potom makrostav je popísaný informáciou, koľko častíc  $N_i$  má energiu  $E_i$  (pričom samozrejme,  $\sum_i N_i E_i = E_{total}$ ). Pokiaľ je možné spojité spektrum energií, makrostav je daný informáciou, koľko častíc  $n(E)$  má energiu v rozmedzí  $\langle E, E + \delta E \rangle$ , kde  $\langle \delta E \rangle$  môže zodpovedať trebárs jemnosti nášho merača energie, pričom  $\int_0^{E_{total}} dE n(E) = E_{total}$ .

Rozdelenie energie medzi častice má pravdepodobnostnú interpretáciu: ak náhodne<sup>2</sup> vyberiem časticu, bude mať zrejme energiu z intervalu  $\langle 0, E_{total} \rangle$ . Aká je pravdepodobnosť, že má energiu z intervalu  $\langle E, E + \delta E \rangle$ ? Teda ako sa správa pravdepodobnosť ako funkcia energie? Pred ustálením je odpoveď silne podmienená počiatočnými podmienkami a teda všeobecnú odpoveď ťažko podať. avšak veľmi často nás zaujíma situácia v rovnováhe, po ustálení. Ak počkáme dostatočne dlho (v závislosti od veľkosti systému to niekedy znamená pár sekúnd kým sa makroskopické veličiny prestanú meniť), nerovnomerný stav daný počiatočnými podmienkami prenechá miesto istému rovnovážnemu rozdeleniu rýchlostí, istému makrostavu. Ktorý to bude? Zrejme ten s najvyšším počtom mikrostavov. A ako sú na tom s pravdepodobnosťami tie? Uvedme ako postulát základnú vetu štatistickej fyziky, akýsi analóg predpokladu o nezaujatých kockách:

**V rovnováhe sú všetky dostupné mikrostavy rovnako pravdepodobné.**

Ak počet všetkých mikrostavov s celkovou energiou  $E_{total}$  je  $\Omega(E_{total})$ , potom pravdepodobnosť každého z nich (povedzme všeobecne  $n$ -tého) je

$$p(n) = \frac{1}{\Omega(E_{total})}$$

Takémuto rozdeleniu sa hovorí mikrokanonické, a jedná sa o akúsi Occamovu britvu štatistickej fyziky.

## Entropia

Povedzme si niečo o veličine zvanej **entropia**. Je to jeden z tých tajomných pojmov vo fyzike ktorý každý pozná z počutia, ale jeho súvis s inými bežnými pojmami ostáva zahmlený. hovorí sa o nej ako o neusporiadani, miere neporiadku či zmätku... ale toto je označenie vystavené vysokému riziku nepochopenia. **Miera skrytej informácie** je trochu lepšia voľba. Je pravda že v neporiadku sa mnoho informácií ťažko hľadá, ale pojem neporiadku má niekedy asociácie nie celkom v súlade s entropiou ako je chápaná v štatistickej fyzike. Pod skrytou informáciou sa myslí informácia potrebná na identifikáciu konkrétneho mikrostavu, ktorým je realizovaný daný makrostav. Vráťme sa pre ilustračné účely k hádzaniu dvoma kockami. Ak špecifikujeme makrostav "súčet je 2", nie je nijaká pochybnosť o príslušnom mikrostave, ktorým sa tento makrostav realizoval. Nie je iná možnosť, ako jeden bod na jednej kocke a práve toľko na druhej. Tento makrostav nedáva priestor žiadnemu skrytiu informácie o mikrostave. Má nulovú entropiu. Naproti

<sup>2</sup>Tu budeme slovo náhoda chápať v klasickom zmysle, ako štatistický pokryv nezistenej informácie o snád' nie príliš relevantných zaujatostiach.

tomu, k makrostavu "súčet je 7" prislúcha 6 mikrostavov ktorými sa mohol realizovať. Je to najpravdepodobnejší makrostav, ale naša pravdepodobnosť uhádnuť konkrétny realizovaný mikrostav je v jeho prípade najmenšia. Mal by mať najväčšiu entropiu zo všetkých makrostavov (ostatným prislúcha menej mikrostavov, máme lepšie pravdepodobnosti ich uhádnuť pri znalosti makrostavu).

*Entropia je pojem prislúchajúci makrostavu. Je rastúcou funkciou počtu jeho mikrostavov. Aj pravdepodobnosť makrostavu rastie s počtom jeho mikrostavov.*

**Makrostavy s vyššou entropiou sú pravdepodobnejšie.**

Ostáva nám nejako rozumne zvoliť "rastúcu funkciu počtu mikrostavov". Volíme logaritmus tohto počtu násobený konštantou, ktorá si neskoršie vyžiada osobitný komentár.

$$S = k \ln \Omega \quad (1)$$

Voľba logaritmu je výhodná: jednak robí z absurdne veľkých čísel menej absurdne veľké čísla  $\ln 10^{23} = 23 \ln 10$ . A vďaka kľúčovej vlastnosti (logaritmus súčinu je súčet logaritmov) umožňuje definovať entropiu ako **aditívnu veličinu pre neinteragujúce systémy**. Vezmime dva také, každý sám osebe s entropiou  $S_1$ ,  $S_2$  a s počtom mikrostavov  $\Omega(E_1)$ ,  $\Omega(E_2)$ . Kombinovaný systém bude mať energiu  $E = E_1 + E_2$  a počet mikrostavov

$$\Omega(E_1 + E_2) = \Omega(E_1) \cdot \Omega(E_2)$$

$$k \ln [\Omega(E_1 + E_2)] = k \ln [\Omega(E_1) \cdot \Omega(E_2)] = k \ln [\Omega(E_1)] + k \ln [\Omega(E_2)]$$

$$S = S_1 + S_2$$

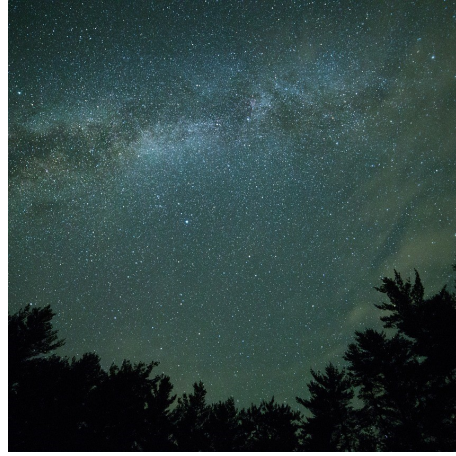
Konštanta úmernosti medzi logaritmom počtu mikrostavov a entropiou je Boltzmannova, s hodnotou

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

Jednotkou je joule na kelvin, teda **Boltzmannova konštanta** bude slúžiť ako prevodný faktor medzi energiou a teplotou. Metódy na meranie týchto dvoch veličín boli používané a prístroje okalibrované na príslušné jednotky ešte prv, ako bol ujasnený súvis medzi nimi. Prekladací faktor to dopĺňa. Malé číslo v príslušných jednotkách súvisí s tým, že počty atómov v objemoch, ktoré bežne meriame, sú absurdne veľké a ich veľkosti oproti tým objemom absurdne malé. Vezmime si azda (na školách) najznámejší výskyt Boltzmannovej konštanty v stavovej rovnici ideálneho plynu:

$$pV = NkT$$

Tu  $p$  je tlak,  $V$  objem,  $T$  teplota. Všetko je merané v takých jednotkách, aby bežné tlaky, teploty a objemy mali priradené "rozumné čísla". Lenže takým objemom, tlakom a teplotám prisúcha prítomnosť obrovského množstva  $N$  molekúl (obrovské v zmysle  $10^{23}$ ). Kompenzuje ho (číselne) práve malá hodnota  $k$ .



Obr. 3: Bez pokrievky môžeme v priebehu niekoľkých minút stratiť počet molekúl porovnateľný s počtom hviezd vo viditeľnom vesmíre.

## Zákony termodynamiky

Klasická termodynamika je princípová teória. Narába s pojmami teploty, energie a entropie, a jej postuláty sú zhrnuté do štyroch zákonov, resp. metazákonov, lebo ide viac o princípy, ktorými majú prejsť zákony vhodného modelu. Tradujú sa v rôznych fomuláciách, poznačených tradíciou, vkusom prednášajúceho a náladou strúhať vtipy. Ťažko nájsť inú partiu fyziky, kde základné postuláty znejú tak samozrejme (že človek má pocit po ich počutí ďalej čakať na pointu), a predsa majú takú silu vylúčiť neperspektívne modely vo fyzike.

Podme si ich tu zhrnúť, pospájať trochu kľúčové pojmy termodynamiky a štatistickej fyziky, a ponechať dostatok tajomstva na ďalšie uvažovanie (ponechať dostatok naozaj nie je problém).



Obr. 4: Využitelnosť údajov na teplomeri, dôvera že energia sa netratí, len odovzdáva (a možno to trochu regulovať izoláciou), a že častičky liečivých látok z bylínok difundujú do okolitej vody (a efektívnejšie ak je zohriata) ... Pri každej chrípke nám pomáha aspoň intuitívna znalosť termodynamiky. Teplomer, termofoer aj recepty na bylinkové čaje sú jej empirickým využitím.

**Nultý zákon:** Existuje veličina - **teplota** - taká, že pre systém v **rovnováhe** sa nemení, a môže slúžiť ako rozdeľovacia kvalita systémov do **tried ekvivalencie**. V nasledujúcom pod každým

*byť v rovnováhe s rozumejme mať rovnakú teplotu ako.* Overme požiadavky na vzťah ekvivalencie: Reflexívnosť: Každý systém, ak je v rovnováhe, je v rovnováhe sám so sebou. Symetria: Ak A je v rovnováhe s B, potom aj B je v rovnováhe s A. Tranzitívnosť: Ak je systém a v rovnováhe so systémom B a zároveň B je v rovnováhe so systémom C, potom sú v rovnováhe aj systémy A a C.

**Prvý zákon: Energia** sa zachováva. Niekedy formulovaný ako nemožnosť zostrojiť perpetuum mobile prvého druhu (zariadenie, ktoré by periodicky pracovalo bez čerpania energie odnikadiaľ) alebo obed zdarma. Tento zákon siaha naprieč fyzikou a nezdá sa, že by bol niekde narušený. Ak máme podozrenie, že sa nám v nejakom systéme stráca energia, skôr hľadáme nejakú jej dosiaľ neznámu formu alebo chybu v izolácii systému, než porušenie prvého zákona. Okrem prípadu, keď ako systém uvažujeme celý vesmír. Nie je však namieste tu celkom hovoriť o zachovaní či nezachovaní energie, lebo tu sme narazili práve na to, že buď plne nerozumieme mechanike na veľkých škálach, alebo nerozumieme všetkým formám energie, veľmi pravdepodobne oboje.

**Druhý zákon:** Existujú **nevrtné** deje. Celková **entropia** neklesá. Teplo prúdi z teplejšieho telesa na studensšie. Nemožno zostrojiť perpetuum mobile druhého druhu (periodicky pracujúci stroj, ktorý by všetko prijaté teplo bezo zvyšku premieňal na využiteľnú prácu, bez straty do chladiča), alebo treba preplatiť ten obed z prvého zákona. Výrok Arthura Eddingtona v tomto ohľade je taký známy, že ho tu uvedieme už aj z tradície:

*"Myslím, že zákon o vzrastaní entropie má mimoriadne postavenie medzi zákonmi prírody. Ak niekto poukáže na nesúhlas tvojej obľúbenej teórie a Maxwellových rovníc - tým horšie pre Maxwellove rovnice. Ak sa ukáže, že tvoja teória nesúhlasí s experimentom - nuž, aj tí experimentátori občas veci dopletú. Ale ak tvoja teória ide proti druhému zákonu termodynamiky, neviem ponúknuť žiadnu nádej; neostáva pre ňu nič okrem upadnutia do najhlbšej hanby."*

O čo tu ide? Ako súvisí nevrtnosť dejov a smer prúdenia tepla? Na druhý z týchto javov sa spoliehame kedykoľvek dáme mlieko do chladničky alebo panvicu na sporák, a na nevrtnosť dejov sa spoliehame častejšie ako sa pozrieme na hodinky (čo je len jeden z premnohých prejavov.) Na nárast entropie, tendenciu smerovania do najpravdepodobnejších makrostavov a s tým spojené rovnovážne usporiadania sa spoliehame vždy, keď hodíme čaj do kanvice alebo otvoríme okno aby sme vyvetrali...

Pozrime sa na **nárast entropie pri interakcii** dvoch systémov. Už sme si ukázali, že pre systémy, ktoré pri kontakte neinteragujú, je celková entropia jednoducho súčtom pôvodných jednotlivých entropií (čo bol aj jeden z dôvodov na logaritmus v definícii entropie). Čo v prípade, ak si systémy môžu vymieňať energiu?

Majme dva systémy, pred kontaktom s energiami  $E_1$ ,  $E_2$  a počtami mikrostavov  $\Omega_1(E_1)$ ,  $\Omega_2(E_2)$ . Celková energia kombinovaného systému ostáva  $E_{total} = E_1 + E_2$ , ale prerozdelenie tejto sumy má mnoho možností, viac ako len súčin počtu pôvodných mikrostavov. Teda entropia kombinovaného systému, s umožnenou interakciou medzi jeho časťami, je väčšia, alebo aspoň nie menšia ako súčet pôvodných entropií pred interakciou. Zdá sa, že nárast entropie súvisí s interakciami, a s tým, že veci sa stávajú a neodstávajú, čo súvisí so smerom plynutia času. Smer plynutia času teda vyzerá byť mimoriadne spojený s nárastom entropie. Nakoľko je ním *daný* je otvorená otázka. Jedna z tých, čo siahajú za naše súčasné pochopenie dejov v prírode.

Počet stavov kombinovaného systému je v prípade diskrétného spektra energií, ktoré je možné

si vymieňať

$$\Omega(E_1 + E_2) = \sum_{E_i=0}^{E_1+E_2} \Omega_1(E_i)\Omega_2(E_{total} - E_i) > \Omega_1(E_1)\cdot\Omega_2(E_2)$$

$$k \ln (\Omega(E_1 + E_2)) = k \ln \left( \sum_{E_i=0}^{E_1+E_2} \Omega_1(E_i)\Omega_2(E_{total} - E_i) \right) > k \ln (\Omega_1(E_1)\cdot\Omega_2(E_2))$$

$$S(E_1 + E_2) > S_1(E_1) + S_2(E_2) \tag{2}$$

Teda naozaj interakciami rastie entropia.

Pre ilustráciu **smery prúdenia energie** pri kontakte systémov, vezmime si teraz hračkársky model, situáciu s jednoduchými numerickými hodnotami: Majme dva systémy, každý pozostávajúci z nejakého množstva častíc  $N_1, N_2$ . Energia nech je kvantovaná (to je zjednodušenie, nie hrozba), najmenšie kvantum nech má hodnotu  $\epsilon$ .

Počty častíc sú  $N_1 = 10$  a  $N_2 = 20$  Celkové energie sú  $E_1 = 200\epsilon$  a  $E_2 = 1000\epsilon$ . Tieto kvantá sú náhodne distribuované medzi častice systémov. Treba predpokladať rovnakú pravdepodobnosť pre všetky mikrostavy. Najpravdepodobnejší makrostav bude ten, ktorému zodpovedá najväčší počet mikrostavov, teda najväčšia entropia. Je viac spôsobov ako realizovať rovnomernú distribúciu než spôsobov ako dať trebárs všetku energiu jednej častici. Pozrime sa na situáciu v systémoch pred kontaktom a po kontakte, a uvažujme, ako požiadavka maximálnej entropie súvisí s odovzdávaním energie medzi systémami:

Systémy separátne, pred kontaktom:

Systém 1 ... 10 častíc, 200 kvánt energie. Priemerný počet kvánt na jednu časticu:  $200:10=20$

Systém 2 ... 20 častíc, 1000 kvánt energie. Priemerný počet kvánt na jednu časticu:  $1000:20=50$

Ak umožníme migráciu kvánt energie celým kombinovaným systémom (odovzdávajú sa zrážkami častíc), rozdeľujeme vlastne 1200 kvánt na 30 častíc, teda stredný a najpravdepodobnejší počet kvánt na jednu z nich je  $1200:3=40$  kvánt/častica.

Systémy spojené, po interakcii:

Systém 1: 10 častíc, 400 kvánt energie. Priemerný počet kvánt na jednu časticu:  $400:10=40$

Systém 2: 20 častíc, 800 kvánt energie. Priemerný počet kvánt na jednu časticu:  $800:20=40$

Systém 1 kontaktom získal energiu - najpravdepodobnejšie má teraz dohromady  $40\cdot 10=400$  kvánt. Systém 2 strácal, najpravdepodobnejšie má teraz dohromady  $20\cdot 40=800$  kvánt. Všimnime si tiež, že pre straty a zisky celkovej energie nebol kľúčový celkový energetický obsah systému, ale množstvo energie pripadajúcej na jednu časticu. Keby to bolo rovnaké, nijaká makrovýmena by sa neudiala. Ak nebolo, bol k dispozícii entropickejší stav, a teda sa šlo k nemu.

Očividne tu máme deje, ktoré súvisia s tým, čomu bežne hovoríme teplota. Teplo medzi dvoma objektami sa vymieňa, ak sa líšia teplotou, a systém s nižšou teplotou energiu získava, kým ten s vyššou teplotou ju stráca. A žiadna makroskopicky detekovateľná výmena sa nedeje ak sú teploty rovnaké. Očividne sa nám tu hlásia asociácie s pojmi ako teplo (energia) a teplota pre

ktoré máme nejakú intuitívnu predstavu (nakoľko je zavádzajúca je druhá vec). Ako sem pridať entropiu a definovať tieto veličiny tak, aby štatistická interpretácia teploty hladko prechádzala do termodynamickéj predstavy tejto veličiny? Definícia bola volená nasledovne:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (3)$$

Parciálna derivácia je namieste, keďže v závislosti od obmedení kladených na systém sa entropia môže meniť napríklad s objemom atď.

Dá sa formulovať aj trochu menej všeobecne, bližšie k termodynamike: vezmime plyn v uzavretej nádobe, dodajme mu trochu energie vo forme tepla  $\delta Q$  (berme malé hodnoty, pri ktorých sa teplota príliš nezmení), zmenu jeho entropie označme  $dS$ . Teplota  $T$  nech je úmerná strednej hodnote energie na jednu časticu v čase, keď sme teplo dodali. Potom

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad (4)$$

Ako vidno, nárast entropie je úmerný dodanému teplu. To dáva zmysel: je teraz k dispozícii o  $\delta Q$  viac energie, ktorú možno distribuovať, viac možností ako distribúciu urobiť, viac mikrostavov, viac entropie. Ale nárast entropie je nepriamo úmerný teplote, pri ktorej príspevok prišiel. To tiež nie je veľmi proti intuícii: teplota súvisí s tým, koľko celkovej energie už systém má (keďže je rastúcou funkciou strednej hodnoty). Ak pridáme desať jednotiek energie do systému, kde už ich je milión, jedná sa o relatívne malú zmenu ktorú ťažko zaregistrovať. Či má nejaká častica 1000 jednotiek energie alebo 1001 ju príliš neodlišuje od jej susedov<sup>3</sup>.

A ako je to so znamienkom? Keby  $\delta Q$  bolo záporné, teda keby sme plyn chladili, zmena jeho entropie by bola záporná. Ako je to teda s neklesaním entropie? Kľúčové je, že *celková entropia neklesá*. Teplo odobraté plynu zvýšilo entropiu chladiča<sup>4</sup>.

**Tretí zákon.** Entropia systému chladeného až k **absolútnej nule** smeruje k nejakej konečnej konštantnej hodnote. Pri absolútnej nule je systém povinný byť v stave s najnižšou energiou. Tento stav nemusí byť jediný, môže byť degenerovaný (viac stavov, niečím sa líšiacich, môže mať najnižšiu energiu). Ak je tu degenerácia, potom entropia ani pri absolútnej nule nebude nulová. Ale túto formuláciu by sa predsa len patrilo doplniť dôvetkom, že *konečným počtom krokov nemožno dosiahnuť nulovú teplotu*. Nakoniec aj súvis teploty, kinetickej energie a princípu neurčitosti z kvantovej mechaniky (systémy v extrémnych podmienkach často potrebujú kvantový popis) napovedá, že sa tu jedná o hypotetický stav.

## Kanonický súbor a Maxwellovo rozdelenie

Systémy s fixnou energiou, izolované, sú dôležitý teoretický model. V realite ich máme len v rámci aproximácie a často ani to nie, odmysliac celý vesmír kde je izolovanosť beztak trochu ošemetnou otázkou. Vcelku často však máme systémy v kontakte s okolím, v **tepelnej rovnováhe**, teda s rovnakou teplotou ako má okolie, a touto prakticky konštantnou počas dostatočne dlhého času, aby stačil na naše pozorovania. Takýto systém, s fixnou teplotou, objemom a počtom častíc, potom štatisticky popisujeme pomocou tzv. **kanonického súboru** (súbor virtuálnych kópií systému, líšiacich sa mikrosporiadaním). Akýmsi katalyzátorom pri výpočtoch ohľadne kanonického súboru je spomínané okolie, **rezervoár energie**. Označme ho ako R. Náš systém označme A (lebo S sa veľmi mylí s entropiou). Nech celková energia rezervoára R aj systému A je  $E_{total}$ , a nech systém A môže byť v stavoch  $E_n$ . Energetické stavy môžu byť degenerované v zmysle, že tej istej energii

<sup>3</sup>Toto sú viac motivácie ako exaktné úvahy vedúce k definícii (3). Jej vhodnosť sa ukazuje pri poctivom počítaní počtu stavov pre ideálny plyn spĺňajúci čo má ideálny plyn spĺňať a konfrontácii s intuitívnym termodynamickým súvisom medzi energiou a teplotou.

<sup>4</sup>Môžeme dostať zapratanú pivnicu do veľmi usporiadaného stavu a znížiť jej entropiu, ale za cenu ešte väčšej entropie v atmosfére, odtokovom potrubí a smetnom koši.



môže prislúchať viac stavov systému A. Označme tento počet  $\Omega_A(E_n)$ . Predpokladáme, že R disponuje podstatne väčším množstvom celkovej energie ako systém A samotný, že prechodom malého množstva tepla z R do A sa teplota rezervoára prakticky nezmení. Ako je to s rozdelením energií pre častice nášho systému A? Najprv vezmime počet stavov kombinovaného systému R+A. Prvá suma je cez energie, ktoré si z celkovej môže vziať systém A, druhá suma je cez všetky stavy systému A, ktoré zospovedajú energii  $E_n$ :

$$\Omega(E_{total}) = \sum_{E_n} \Omega_R(E_{total} - E_n) \Omega_A(E_n) = \sum_n \Omega_R(E_{total} - E_n)$$

Využime definíciu entropie ako logaritmu počtu mikrostavov (1), a tiež fakt  $E_n \ll E_{total}$ , rozviňme teda čo sa dá v  $E_n$ , a využime definíciu (3) teploty ako prevrátenej hodnoty derivácie entropie podľa energie:

$$\begin{aligned} \Omega(E_{total}) &= \sum_n \exp [\ln \Omega_R(E_{total} - E_n)] = \sum_n \exp \left[ \frac{S_R(E_{total} - E_n)}{k} \right] \\ &\approx \sum_n \exp \left[ \frac{S_R(E_{total})}{k} - \frac{E_n}{k} \frac{\partial S_R}{\partial E} \right] \\ &\approx \exp \left[ \frac{S_R(E_{total})}{k} \right] \sum_n \exp \left[ -\frac{E_n}{kT} \right] \end{aligned}$$

V poslednom riadku sme pred sumu vyňali faktor súvisiaci len s rezervoárom, nezávislý na energetických stavoch systému, cez ktoré sa sumuje (energia rezervoára je priveľká na to, aby si všimol, koľko si berie systém A). Máme teda vyjadrenie pre počet mikrostavov kombinácie rezervoár R + systém A. Podľa základnej vety štatistickej fyziky sú všetky rovnako pravdepodobné. Koľko z nich zodpovedá situácii, že systém A je v stave  $n$ ? To vyjadruje práve príslušný člen sumy, teda  $\exp \left[ \frac{S_R(E_{total})}{k} \right] \exp \left[ -\frac{E_n}{kT} \right]$ . Pravdepodobnosť  $n$ -tého stavu je teda podiel tohoto počtu a celkového počtu všetkých možných stavov

$$p(n) = \frac{\exp \left[ \frac{S_R(E_{total})}{k} \right] \exp \left[ -\frac{E_n}{kT} \right]}{\exp \left[ \frac{S_R(E_{total})}{k} \right] \sum_n \exp \left[ -\frac{E_n}{kT} \right]}$$

Ako vidno, faktor súvisiaci s rezervoárom sa môže teraz vykrátiť. Rezervoár nám tu naozaj poslúžil ako katalyzátor. Dostávame sa tak k **Boltzmannovmu rozdeleniu** pre kanonický súbor:

$$p(n) = \frac{\exp \left[ -\frac{E_n}{kT} \right]}{\sum_n \exp \left[ -\frac{E_n}{kT} \right]} \quad (5)$$

Pripomeňme, že sumujeme cez stavy, nie jednotlivé energie (vtedy by sme mali v sume ešte každý člen vynásobiť príslušným počtom stavov s danou energiou). V prípade nedegenerovaných energetických hladín je to jedno, lebo tam ku každej energii prislúcha práve jeden stav. V prípade spojitého energetického spektra systému (nie diskretných hladín  $E_n$ , ale hodnôt z nejakého spojitého intervalu) treba namiesto sumovania cez stavy cez ne integrovať (teda cez parametre ktoré identifikujú stav - v nedegenerovanom prípade stačí cez energiu).

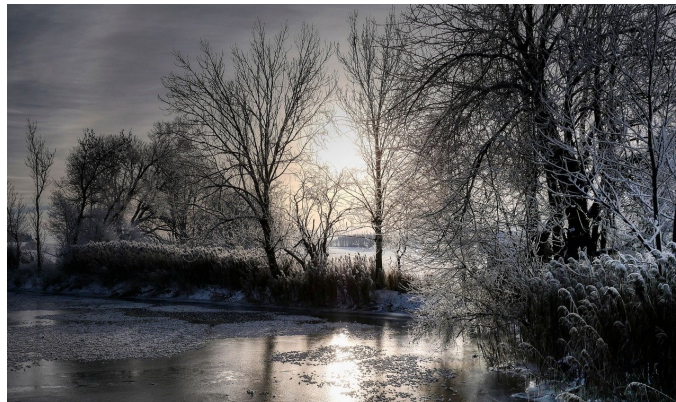
Boltzmannovo rozdelenie má veľmi široké použitie, keďže v mnohých prípadoch nás zaujíma práve **rovnovážny stav**, ktorý je možné zmysluplne charakterizovať teplotou. Systémom môže byť dokonca aj jedna častica - ostatné v jej okolí potom tvoria rezervoár. Tu trochu narážame na obvyklý

pohľad na teplotu ako na "strednú kinetickú energiu na jednu časticu". Stačí však stredovať cez dostatočne dlhý časový interval pre túto jednu časticu namiesto okamžitého stredovania cez množstvo častíc a môžeme si zachovať aj túto predstavu. V prípade, že náš systém identifikujeme s jednou časticou v kúpeli ostatných, nám Boltzmannovo rozdelenie hovorí, s akou pravdepodobnosťou ju nájdeme s danou energiou. A keďže ostatné môžu byť práve tak dobre "tou vybratou", hovorí nám toto rozdelenie aj to, aká časť častíc má danú energiu.

## Ohňom a mrazom

Pravdepodobnostné rozdelenie (5) nám hovorí aj zaujímavú vec o súvisi pravdepodobností energií a teploty. Stav s energiami  $E_n$  podstatne vyššími ako  $kT$  majú mizivú pravdepodobnosť. Ak ide teplota k nule, systém je nútený usadiť sa v najnižšom energetickom stave, pre vyššie ide pravdepodobnosť výskytu do nuly. V tejto súvislosti si spomeňme napríklad na Curieho teplotu, pri prekročení ktorej niektoré materiály strácajú svoje magnetické vlastnosti. Ako to súvisí s Boltzmannovým rozdelením? Makroskopicky pozorovateľný magnetizmus pochádza v týchto materiáloch (aj) z toho, že je energeticky výhodné (neživá príroda hľadá minimá potenciálnej energie) mať magnetické momenty jednotlivých atómov zladené jedným smerom. Iné nastavenie momentov by viedlo k vyššiemu energetickému stavu. Pri nízkych teplotách sú stavy s vyššou energiou nepravdepodobné. Pri vyššej teplote je však faktor  $\exp\left[-\frac{E_n}{kT}\right]$  nezanedbateľný aj pre menej ekonomické hladiny. Pár elektrónvoltov hore dole nehrá veľkú rolu.

Je zaujímavé všímať si štruktúry, ktoré vznikali za "prísnych" podmienok nízkych teplôt, kde systém mal len na základné energetické výdavky a porovnať ich s tými, ktoré vznikali v opačnej situácii, keď energetické ohľady nehrali veľkú rolu. Štruktúra magnetu a snehovej vločky neprežije istú hraničnú teplotu, a tak sa nám môže zdať, že vyššie teploty ničia usporiadané štruktúry. V istom zmysle, ale netreba slepo zovšeobecňovať. Niekedy napodív práve nával energie umožní systému prejsť do energeticky ešte výhodnejšieho (nižšieho) stavu. Železo je jeden z najstabilnejších prvkov, ale bolo treba vysoké teploty v žiare prvých hviezd aby sa prekonal energetický val brániaci nukleónom ľahších prvkov dostať sa dokopy. Podobne je to so syntézou mnohých prvkov, ako kyslík, dusík, uhlík. Bez takýchto prvkov by ani tých magnetov a snehových vločiek nebolo. Možno namietnuť, že pri dostatočne vysokej teplote by sa rozbili aj atómy železa atď. Pravda, ale zas nevieme aké energetické valy sme ešte nevideli prekonané, a aké štruktúry sú za nimi možné.



Obr. 5: Hviezda z istej diaľky roztopí ľadové kryštáliky. Hviezda celkom blízko vytvorí materiál, bez ktorého by nevznikli.

## Strelka času

Prvý zákon termodynamiky nie je "smerový". Ak energia bude ako bola, ťažko na základe prvého zákona pri pohľade na dve momentky systému povedať, ktorá bola skôr. Naproti tomu druhý zákon

smerový je, alebo aspoň nie je symetrický na oba smery plynutia času. Ak máme dve momentky systému, a na jednej je entropia vyššia ako na druhej, potom tá entropickejšia bola urobená neskôr. Kľúčové je, aby momentky zachytávali ako systém všetko, čo nejako interagovalo (je možné mať večer upratanejší dom ako ráno - ale interagovali sme pritom s relatívne veľkou čiastkou sveta, ktorá náš nízkoentropický stav domu zaplatila vyššou entropiou.) Druhý zákon je v tomto smere unikátny spomedzi zákonov fyziky. Je entropia jednoducho stúpajúcou funkciou času, alebo je plynutie času ekvivalentné nejakej - nejakou stúpajúcej forme entropie? Dej, počas ktorého entropia stúpa, je nevratný (znova treba brať do úvahy celý interagujúci systém). Teda sú veci, ktoré sa nemôžu odstať. Sú toto mílniky času, z ktorých sa nevracia späť?

Toto sú zaujímavé otázky na dlhé debaty a bezsenné noci (a vhodne poňaté, použiteľné ako pomocná liečba zákernej arogancie založenej na situácii *viac rovníc ako rozumu*).

Tu si však radšej prozaičkejšie povedzme ešte pár poznámok k entropii v okolitom vesmíre a u nás na Zemi. Spomeňme jednu známu poučku zo základnej školy. Čo máme zo Slnka? Energiu - pravda, ale naša Zem vyžiari do vesmíru asi toľko ako prijme (inak by sa vyparila vplyvom nahromadeného tepla). Tak ak dávame koľko dostávame, načo to Slnko? Kľúčové tu nie je len to, či príde energia, ale *v akej forme* príde.

Uvažujme v tejto súvislosti situáciu, keď chceme postaviť vodnú elektrárňu, alebo hoci len vodný mlyn, a hľadáme vhodné miesto. Povedzme, že máme k dispozícii dve jazera: jazero s jednou hladinou, rovnomerne rozloženou vodou, povedzme v nadmorskej výške 1500 metrov (čiže je tu značná potenciálna energia oproti hladine mora, akurát s ňou nie je spojené). A druhé jazero má hladiny dve, lebo je rozdelené priehradou. Horná hladina nech je vo výške 1000 metrov nad morom, dolná vo výške 990 metrov. Dokopy možno menej potenciálnej energie, ale omnoho lepšie využiteľnej - nerovnakosť rozloženia vody v druhom jazere, nižšia entropia, umožňuje viac využitia.



Obr. 6: Pre využiteľnosť nejde len o energiu. Ide o energiu uloženú v stave s nízkou entropiou, čo často znamená menej rovnomerne rozloženú.

Podobne je to s energiou zo Slnka a energiou vyžiarenou Zemou v rámci chladenia. Tá zo Slnka prichádza z pozoruhodne malou entropiou. Má približne spektrum čierneho telesa s teplotou okolo 5000 K, teda prichádzajúce fotóny sú poväčšinou z viditeľného spektra. Naša Zem však do veľkej miery vyžaruje ako podstatne chladnejšie teleso, v infračervenej časti spektra. Na každý vysokoenergetický fotón zo Slnka vyžiari Zem niekoľko nižšieenergetických fotónov. Suma energie je vyrovnaná (alebo približne vyrovnaná), ale entropia vo vesmíre bola zvýšená. Možno sme do vesmíru vrátili, koľko sme dostali, ale nie v rovnako využiteľnej forme. Je to ako vrátiť rozmlátený porcelán - aj keď odovzdáme všetko do posledného črepu, nie sme celkom vyrovnaní. Nie je to treba vidieť negatívne. Na Zemi za to beží dobrý čajový večierok v podobe života a ktovie aká využiteľnosť ešte čaká aj to, čo teraz vyzerá nevyužiteľné.

Ak entropia neklesá, a naopak, má tendenciu prudko stúpať, a aj tak po miliardách rokoch ostalo



Obr. 7: Rastliny a iné vysokousporiadané systémy na Zemi veľmi efektívne udržujú svoj nízkoentropický stav na úkor navyšovania entropie v okolí dýchaním, metabolizmom a ďalšími činnosťami.

vo vesmíre ešte toľko možností ju navyšovať, potom buď začal s pozoruhodne malou entropiou (nulovou?) alebo možnosti ju navyšovať priebežne rástli. Možno oboje. Tak či onak, pokiaľ nevieme ako to bolo, pravdepodobne je predčasné prezentovať teórie o tepelnej smrti vesmíru, keď vraj má byť entropia maximálna a udalosti žiadne. Jednak nevieme, či je možné maximálnu entropiu dosiahnuť v konečnom čase, ani či možnosti navyšovania entropie priebežne nerastú s rozpínajúcim sa vesmírom. Každopádne, ak niekto uvidí odlúhovanie čaju v šálke, opačnú difúziu, kde sa častice vracajú späť do byliniek, netreba sa báť, že sa smer času obracia a udalosti sa odštvávajú. To by sa totiž malo potom týkať aj našich neurónov a informácií vo forme spomienok. Teda v prípade obrátenia času by sme to nemali zbadáť tak, že by sme si pamätali čaj vylúhovanejší a po ňom menej vylúhovaný. Ak sa čas už otočil, máme to vôbec ako zistiť? Tieto otázky netreba brať s väčšou vážnosťou aká im patrí, ale možno poslúžia ako motivácia brať do úvahy vyššie spomenuté rezolútne vyjadrenie Arthura Eddingtona o druhom zákone. Ak niekto predsa len vidí odlúhovanie čaju, mal by zvážiť, či si vyberal najvhodnejšie bylinky.



Obr. 8: Na svoju príčetnosť si treba dávať pozor, ale o vesmír sa netreba báť.

This project No. 2259/02/01 has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No. 945478.