

Grecki przedrostek *en-* oznacza wewnętrzny, a wyraz *tropos* oznacza skłonność, zwracanie się ku czemuś. Nadaje to entropii znaczenie jakiejś wewnętrznej tendencji ciała do osiągnięcia równowagi.

Temperaturze punktu potrójnego wody, czyli kiedy woda występuje jednocześnie w postaci stałej, ciekłej i gazowej, odpowiada 273,16 K.

Stan równowagi termodynamicznej oznacza, że układ nie zmienia się w czasie bez pomocy z zewnątrz.

Stałą k można wyznaczyć doświadczalnie ze wzoru

$$\frac{3}{2} NkT = E,$$

gdzie T , E i N oznaczają odpowiednio temperaturę, energię i liczbę cząsteczek w jednoatomowym gazie doskonałym. Obecnie przyjmujemy $k = 1,380\,658(12) \cdot 10^{-23}$ J/K.

Odwiecznym marzeniem ludzkości jest zbudowanie *perpetuum mobile*, czyli maszyny dającej darmową energię. Pesymiści włożyli jednak sporo wysiłku, aby to uniemożliwić: sformułowali dwie *zasady termodynamiki*. Pierwsza zasada to prawo zachowania energii – nie można energii produkować z niczego. Druga zasada mówi, że nie można odebrać energii bezładnie poruszającym się cząsteczkom, np. powietrzu, bo to spowodowałoby zmniejszenie *entropii*. Entropia, która jest miarą nieporządku, stopnia wymieszania w układzie fizycznym, musi zawsze wzrastać w czasie. Młodzi (starsi może też) Czytelnicy z pewnością pamiętają bajkę o Kopciuszku, który musiał oddzielić mak od popiołu. To właśnie przez drugą zasadę termodynamiki była to dla biednego Kopciuszka taka ciężka praca.

Przede wszystkim powinniśmy wiedzieć, czym jest entropia. Pierwsza definicja entropii została podana przez niemieckiego fizyka, Rudolfa Emanuela Clausiusa, w 1865 roku. Opiera się ona na pojęciach *ciepła* i *temperatury*. Ciepłem pobranym (oddanym) przez dane ciało nazywamy tę część energii dostarczonej (odebranej) ciału, która nie jest wynikiem pracy mechanicznej wykonanej nad układem (wykonanej przez układ). Definicja entropii i temperatury składa się z dwóch części: entropia S jest równa 0, jeśli temperatura T jest równa 0; zmiana entropii w procesie odwracalnym w czasie spełnia związek

$$\Delta S = \frac{Q}{T},$$

gdzie Q oznacza ciepło pobrane z otoczenia przez ciało w temperaturze T . Taki wzór określa entropię i temperaturę z dokładnością do stałego czynnika, który jest określany przez wybór jednostki temperatury – kelwina.

Warto podkreślić, że definicja Clausiusa sprawdza się tylko dla prostych modeli zjawisk fizycznych, w których możemy odróżnić ciepło od pracy mechanicznej i proces odwracalny od nieodwracalnego. Rzeczywistość jest jednak skomplikowana i dlatego w celu głębszego zrozumienia entropii zejdziemy do mikroskopowego opisu świata. Każde ciało, gaz lub ciecz, potraktujemy jako układ N pojedynczych atomów w pudle o objętości V . Taki układ w każdej chwili znajduje się w pewnym *mikroście* scharakteryzowanym przez położenia i pędy atomów, jeśli używamy opisu klasycznego za pomocą równań Newtona, lub przez zespół liczb kwantowych, jeśli używamy opisu kwantowego za pomocą równania Schrödingera. W przypadku klasycznym przestrzeń pędów i położeń jest ciągła, ale uprościmy sobie życie i podzielimy ją na małe kawałki, tak aby można było numerować mikrostanty liczbami naturalnymi.

Nie da się zmierzyć jednocześnie wszystkich położeń i pędów atomów (liczb kwantowych) w naszym układzie, bo w ciałach, z jakimi spotykamy się na co dzień, liczba atomów jest rzędu 10^{23} . Potrafimy co najwyżej określić prawdopodobieństwo tego, że układ znajduje się w konkretnym mikroście. Austriacki fizyk, Ludwig Boltzmann, założył, że w *stanie równowagi termodynamicznej* wszystkie mikrostanty, odpowiadające ustalonej wartości całkowitej energii E , są równie prawdopodobne. Pozostałe odrzucił zakładając, że mają zerowe prawdopodobieństwo. Zbiór takich mikrostantów jest skończony i nazywa się *makrostanem*. Twierdzenie Liouville'a głosi, że taki rozkład prawdopodobieństwa nie zmienia się w czasie. W 1877 roku Boltzmann podał wzór na entropię

$$S = k \ln W,$$

w którym W oznacza liczbę wszystkich mikrostantów w ustalonym makroście. Stała k jest dziś nazywana *stałą Boltzmanna*. Wzory Clausiusa i Boltzmanna dają **tę samą entropię**, ale wymagają różnych pojęć.

Chcielibyśmy jednak, aby entropia była zdefiniowana dla dowolnego rozkładu prawdopodobieństw mikrostantów. Zrobił to na szczęście amerykański matematyk, Claude Elwood Shannon, w 1948 roku, dając początek *teorii informacji* (patrz *Delta* 7/2000). Podał on wzór na entropię

$$S = -k \sum_{i \in X} p_i \ln p_i,$$



gdzie p_i oznacza prawdopodobieństwo, że układ znajduje się w i -tym mikro stanie, X jest zbiorem wszystkich mikro stanów, a k jest stałą Boltzmanna (Shannon nie pisał tej stałej, gdyż jego rozważania nie miały jeszcze interpretacji fizycznej). W fizyce podobny wzór stosował już około 1900 roku inny Amerykanin – Josiah Williard Gibbs. Tak zdefiniowaną entropię nazywa się często entropią informacyjną, ponieważ jest ona miarą wiedzy o danym układzie. Im większa jest entropia, tym trudniejsze jest określenie, w którym mikro stanie znajduje się nasz układ, bo rozkład prawdopodobieństwa mikro stanów jest bardziej równomierny, a Kopciuszek ma więcej pracy. Aby to zobaczyć, prześledzimy kilka ważnych własności entropii.

1. Jeśli zamienimy dwa mikro stany, to entropia się nie zmieni. Oznacza to, że dowolna permutacja (zamiana) mikro stanów nie zmienia entropii. Ma to kolosalne znaczenie dla ewolucji czasowej układu fizycznego. Zgodnie z twierdzeniem Liouville'a ruch atomów daje się przedstawić jako dokonywanie kolejnych permutacji w zbiorze mikro stanów.
2. Jeśli układ jest złożony z dwóch części A i B , to każdy mikro stan całego układu jest w istocie parą mikro stanów i w części A oraz j w części B i występuje z prawdopodobieństwem p_{ij} . Prawdopodobieństwo tego, że części A i B układu znajdują się w mikro stanach i oraz j , są odpowiednio równe

$$p_i^A = \sum_j p_{ij} \quad \text{oraz} \quad p_j^B = \sum_i p_{ij}.$$

Zgodnie ze wzorem Shannona entropia całego układu oraz entropia części A i B wyrażają się przez

$$S = -k \sum_{i,j} p_{ij} \ln p_{ij}, \quad S^A = -k \sum_i p_i^A \ln p_i^A, \quad S^B = -k \sum_j p_j^B \ln p_j^B.$$

Wtedy zachodzi ważna nierówność

$$S \leq S^A + S^B,$$

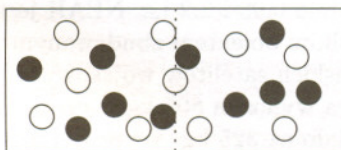
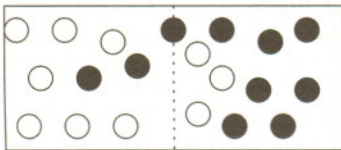
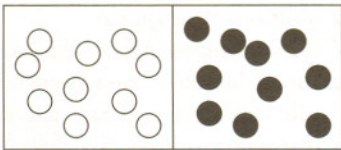
przy czym równość zachodzi tylko, gdy $p_{ij} = p_i^A p_j^B$, czyli gdy części A i B są niezależne. Z tej nierówności wynika, że jeśli między dwiema częściami układu występują jakieś zależności, to całkowita entropia wzrośnie, kiedy usuniemy te zależności (rys. 1). Dlatego np. kubek po stłuczeniu ma większą entropię. W przypadku równości całkowita informacja o układzie jest sumą informacji o jego częściach.



Rys. 1

3. Jeśli wyrównamy prawdopodobieństwa dwóch mikro stanów i oraz j , czyli zastąpimy p_i i p_j przez $(p_i + p_j)/2$, to entropia wzrośnie. Odpowiada to całkowitej utracie zdolności określenia, czy układ jest w stanie i czy j .

Z własności 1 wynika, że entropia nie zmienia się w czasie, jeśli do opisu ruchu użyjemy wyłącznie równania Newtona (w przypadku klasycznym) lub równania Schrödingera (w przypadku kwantowym). Własności 2 i 3 są jednak wskazówką, że w dynamice układu potrzebny jest mechanizm zapominania. Musimy się zgodzić, że ewolucja w czasie powoduje rozdrobnienie informacji początkowej i spora jej część zostaje utracona (jest za trudna do wydobycia nawet dla Kopciuszka, rys. 2). Wiedział to już Boltzmann i dzięki temu udowodnił ściśle zasadę wzrostu entropii dla gazu doskonałego. Dlatego drugą zasadę termodynamiki najłatwiej pamiętać jako **zasadę ciągłego zapominania informacji**.



Rys. 2. Kiedy usuniemy przegrodę, kulki się wymieszają i o ich ponowne rozdzielanie trzeba poprosić Kopciuszka.

Z entropią wciąż wiąże się wiele pytań. Nie umiemy stworzyć dobrego modelu zapominania dla skomplikowanych układów fizycznych. Wielu fizyków nie jest przekonanych, że entropia Boltzmanna oraz informacyjna to ta sama entropia. Nie wiemy, dlaczego potrafimy przemieniać świat wokół nas, podczas gdy teoretycznie w naszej świadomości jest za mało informacji, aby uznać, że Wszechświat miał dostatecznie niską entropię na początku. Na koniec światełko nadziei dla konstruktorów *perpetuum mobile* i Kopciuszków. Mimo pierwszej i drugiej zasady termodynamiki ciągle nie wiadomo, jak dużo informacji ukrytej jest w otaczającym nas powietrzu, wodzie lub piasku. Gdyby tej informacji było dużo (wbrew oficjalnym przypuszczeniom fizyków), moglibyśmy ją zamienić na darmową energię.