

Entropija

Lavoslav Čaklović

Sadržaj

1 Entropija	1		
1.1 Entropija u fizici	2		
1.2 Zakoni termodinamike	3		
1.2.1 Nulti zakon termodinamike	3		
1.2.2 Kompletiranje termodinamičke teorije	7		
1.2.3 Prvi zakon termodinamike	9		
1.2.4 Drugi zakon termodinamike.	11		
1.2.5 Funkcija stanja	12		
1.2.6 Reverzibilni proces	13		
1.2.7 Clausiusova entropija	16		
		1.2.8 Entropija kao funkcija stanja	16
		1.2.9 Reformulacija drugog zakona termodinamike u terminima entropije	19
		1.2.10 Boltzmannova entropija. Mikro-stanja	19
		1.2.11 Ekvivalentnost Boltzmannove i Clausiusove entropije	21
		1.2.12 Gibbsova entropija	22
		1.2.13 Entropija kao mjera nereda.	23
		1.3 Entropija u teoriji informacija	24
		1.4 Neki zaključak	26

1 Entropija

... nitko ne zna što je zapravo entropija; to znači da ćete u raspravama o njoj uvijek imati prednost.

von Neumann

Pojam entropija se, povjesno gledajući, pojavio prvi put u fizici i doživljavao je razne preinake i nadogradnje. U XX st. entropija se, nezavisno od ove fizikalne, javlja u teoriji informacija, ali s dijametralno suprotnom interpretacijom. Povezanost energije i informa-

cije danas postaje sve interesantniji i u žiži je znanstvene zajednice, tim više što i jedan i drugi pojam predstavljaju određen misterij.

U literaturi se često govori o entropiji kao mjeri nereda u sustavu. Da li je to tako i što se podrazumijeva pod "neredom"? Ako pod neredom smatramo veći broj mogućih mikrostanja fizikalnog sustava onda bi se takvo objašnjenje moglo prihvatiti. Međutim, za potpunije razumijevanje gore rečenog korisno je upoznati se s terminologijom.

Čini se da se, bar u raspravama oko entropije, neuređenost identificira s neodređenošću koju generira vjerojatnosna distribucija (v. odjeljak [1.2.12](#) na str. [22](#) pod nazivom [Gibsova entropija](#)).

1.1 Entropija u fizici

Pojmovi koje susrećemo u termodinamici su: *temperatura, toplina, entropija, unutrašnja energija*. . . , a cilj teorije je objasniti i omogućiti račun i mjerenje energije dobivene iz povezanih toplinskih sustava (spremnika topline¹). Parni stroj je primjer procesa za pretvorbu unutrašnje, toplinske energije kako ju popularno nazivamo, u kinetičku ili potencijalnu energiju u polju sile teže, koja je spremnik mehaničke energije. Fizičare je oduvijek zanimalo kako napraviti što efikasniji toplinski stroj.

Osnovne termodinamičke veličine odnosno varijable su: *temperatura, tlak i volumen*. To su *makro varijable* ili *fenomenološke varijable* koje, povezane u formi jednadžbe, određuju stanje sustava. Na primjer, stanje idealnog plina, u najapstraktnijem obliku, opisano je jednadžbom koja povezuje tri varijable

$$F(p, V, T) = 0$$

gdje je p pritisak, V volumen, a T temperatura. Između ostalog, mi ćemo se detaljnije pozabaviti tom jednadžbom. Varijable p i V su fenomenološke varijable i njihova promjena dostupna je našim osjetilima. Temperatura je određeni misterij u smislu da je taj pojam poprima pravi smisao u kinetičkoj teoriji plinova kao, grubo govoreći, "razina" srednje kinetičke energije čestice plina, v. formulu (4).

Osnovni fizikalni pojmovi utvrđeni su već u XVI st. i fizičari tog doba već su korektno povezivali temperaturu s gibanjem mikročestica, konstituentima same materije. U XVII st. vladalo je uvjerenje da je toplina neka fluidna substancija koja prelazi s tijela na tijelo. James Joule i drugi fizičari XIX st. su toplinu shvatili kao energiju u prijelazu, a ne neko kvalitativno svojstvo materije, što je ona i dan danas.

Zamisao da je plin sastavljen od molekula u gibanju već se javlja kod Daniela Bernoullija (1738), bila je zametnuta ali ju je revitalizirao Clausius (1857). Slijedeći tu ideju James Clerk Maxwell je već (1860) izračunao srednju vrijednost raspodjele brzina molekula u plinu što predstavlja začetak *kinetičke teorije plinova*. Ta nova teorija, objašnjava i povezuje

¹Možda je naziv 'spremnik topline' nekorektan jer toplinu promatramo kao 'energiju u prelazu', a spremnik upućuje na neku vrstu zalihe topline koja se može koristiti. Tu zalihu kasnije u tekstu nazivamo *unutrašnjom energijom*, a spremnik topline kao termin je uvriježen pa ga ostavljamo.

fenomenološke varijable polazeći od *mikrostanja* plina, a to su vrijednosti $\{(\vec{x}_i, \vec{p}_i)\}$, $i = 1, 2, \dots, N$ svih čestica (atoma, molekula) plina u *faznom prostoru*. Kinetička teorija plinova zapravo i nije nova, to je klasična mehanika proširena na mnoštvo čestica čiji je međusobni položaj nepredvidiv i nepoznat. Iz tog razloga i matematičke metode su prilagođene tim restriktivnim informacijama o sustavu i to su metode vjerojatnosti i statistike.

Na termodinamiku možemo slobodno gledati kao ne emergentnu teoriju koja proizlazi iz statističke fizike, gdje se pojam *emergencija* shvaća kao pojava novih svojstava i funkcija (fenomenološka teorija) koje se rađaju iz kompleksnog sustava opisanog opisanog mikro parametrima.

Osim plinova, termodinamika proučava i druge strukture kao što je voda u svim mogućim agregatnim stanjima ili kristalna rešetka neke čvršće strukture u kojoj atomi ili molekule osciliraju oko svojih ravnotežnih stanja.

1.2 Zakoni termodinamike

1.2.1 Nulti zakon termodinamike

Jednadžba stanja plina $F(p, V, T) = 0$ je osnovna relacija koja povezuje tri termodinamičke veličine: *temperaturu plina* T , *volumen plina* V i (unutrašnji) *tlak plina* p . Volumen i tlak (pritisak) su manifestne varijable koje se mogu direktno ili indirektno mjeriti, dok je temperatura, grubo govoreći, indikator ekvivalencije termodinamičkih sustava i kao takva zaslužuje posebnu pažnju. U nedostatku bolje definicije pod *sustavom* podrazumijevamo plin, tekućinu ili kombinaciju jednog i drugog.

Temperatura. Intuitivno poimanje temperature kao veličine koju mjerimo termometrom jednako je (ne)shvatljivo kao i definicija vremena koja kaže da je vrijeme ono što mjerimo satom. Drugim riječima takve definicije ne govore o substancijalnim kvalitetama koje stoje iza definicije. To su operativne definicije koje omogućavaju mjerenje bez razumijevanja što zapravo mjerimo. Ono što je u pozadini mjerenja temperature je *termička ravnoteža* dva sustava.

Termička ravnoteža.

Kažemo da su dva sustava, u kontaktu ili ne, u termičkoj ravnoteži ako među njima nema razmjene energije.

Pojam energije ovdje treba interpretirati kao nešto što uzrokuje vidljive ili mjerljive popratne promjene. U termodinamici, te popratne pojave su, bar se tako uzima, promjena tlaka i promjena volumena koje su uočljive ako se radi o plinovima i tekućinama. Dakle,

Termička ravnoteža (bis).

Kažemo da su dva sustava, u kontaktu ili ne, u termičkoj ravnoteži ako niti jedan sustav ne doživljava promjenu pritiska ili promjenu volumena.

U detekciji protoka energije upućeni smo dakle na uočavanje promjena koje se dešavaju kao popratne pojave tog protoka energije. Ovakav pristup isključuje iz termodinamike

one razmjene energije koje se ne odražavaju u promjeni volumena ili pritiska, ako takve uopće postoje.

Nulti zakon termodinamike. Ako su dva sustava u kontaktu ili povezana u neki zajednički veći sustav i ako nisu u termičkoj ravnoteži onda to otvara mogućnost dobivanja mehaničke energije i vršenja rada. Manifestna varijabla koja omogućava mjerenje tog rada je pritisak kao sila na jedinicu površine. To znači da strojevi koji iskorištavaju termičku neravnotežu u svrhu dobivanja rada moraju imati formu i oblik pogodan za mjerenje dobivenog rada, a to je oblik cilindra (slika 4). Položaj stapa u cilindru omogućava direktno mjerenje dobivenog rada.

Termička neravnoteža je samo uvjet za dobivanje rada, ali je pitanje što je potencijalni spremnik i gdje se čuva ta potencijalna energija koja bi se mogla pretvoriti u kinetičku energiju stapa.

Povucimo paralelu s potencijalnom energijom mase u polju sile teže. Nije dovoljno reći da je njen izvor u položaju mase, ili bolje rečeno u razlici položaja. Takvo objašnjenje je na razini pojavnosti tj. na razini onoga što mi vidimo. Dublje objašnjenje ne može zaobići glavnog sudionika u cijeloj priči, a to je masa i interakcija među masama (gravitacija). Drugim riječima, izvor potencijalne energije je u kombinaciji položaja i gravitacije kao sile.

Pitanje koje se sad postavlja je: *Što je analogon gravitacije u termodinamičkom procesu?* Odgovor treba tražiti u strukturi materije i međusobnoj interakciji njenih dijelova o čemu govori kinetička teorija plinova i statistička fizika.

Razlici položajnih energija u polju sile teže odgovara razlika *unutrašnjih energija* u termodinamičkom kontekstu. Promjena unutrašnje energije plina uzrokovana je termodinamičkom neravnotežom i obratno, termodinamička neravnoteža urokovana je razlikom unutrašnjih energija u termodinamičkom procesu.

Drugim riječima, dva sustava koja imaju iste unutrašnje energije nalaze se u termičkoj ravnoteži i među njima nema razmjene energije. Možemo ih zvati *termički ekvivalentnim* sustavima.

Detektiranje protoka energije je dakle ključni pojam koji odražava relaciju $A > B$, možemo ju nazvati *A je toplije od B*, dok termičku ekvivalenciju možemo označiti s $A \sim B$.

Nulti zakon termodinamike.

Ako su sustavi A, B u termičkoj ravnoteži i sustavi B, C u termičkoj ravnoteži onda su i sustavi A, C u termičkoj ravnoteži.

Matematičkim riječnikom rečeno: Relacija termičke ravnoteže među sustavima je relacija ekvivalencije².

²Relacija u skupu Ω , kao matematički pojam je svaki podskup ρ kartezijevog produkta $\Omega \times \Omega$. Relacija ekvivalencije ima dodatna svojstva da je: simetrična ($A \sim B \implies B \sim A$), reflektivna ($A \sim A$) i tranzitivna ($A \sim B \implies B \sim C \implies A \sim C$). Nulti zakon termodinamike je postuliranje tranzitivnosti. Refleksivnost i simetričnost termičke ravnoteže uzimaju se same po sebi.

Zašto se ističe ta relativno jednostavna i očekivana tvrdnja u formi zakona? Svaka klasa ekvivalencije može biti reprezentirana svojim predstavnikom, tj. sustavom koji ju reprezentira i on je proizvoljan element klase. Kao što ćemo vidjeti, tim predstavnicima će prirodno biti dodijeljeni brojevi kao osnova za donošenje zaključaka i predviđanja. Takvi reprezentanti su mjerni instrumenti.

Ovakav način razmišljanja je vrlo apstraktan i asocira na skupove i njima pridružene kardinalne brojeve. Historijski gledano, termodinamički sustavi su proučavani prije skupova i brojevnih struktura, a relacija termičke ravnoteže može se slobodno nazvati ranom prethodnicom apstraktne teorije mjerenja [2].

Citiram definiciju topline koju nalazimo u udžbenicima fizike, a koja ide u prilog gore spomenutog numeričkog ekvivalenta termičke ravnoteže.

Toplina i temperatura.

Toplina je ne-mehanička izmjenjena energija između sustava i njegove okoline koja je posljedica razlike u temperaturi između sustava i okoline.

Definicija ne objašnjava ni toplinu ni temperaturu, ona samo ukazuje na njihov odnos. Bilo bi ispravnije reći da je: *toplina izmjenjena energija između sustava i njegove okoline koja je posljedica termičke neravnoteže*. Pažljivije čitanje definicije kaže da je razmjena topline uvjetovana razlikom u temperaturi, a temperatura je termodinamički ekvivalent klase termodinamičkih sustava u ravnoteži. Ako nema razlike u temperaturi, kaže definicija, nema razmjene energije.

Mjerenje temperature. Pitanje je kako odrediti temperaturu tijela? To se radi na način da dovedemo u termičku ravnotežu tijelo i instrument mjerenja — *termometar* koji je baždaren, tj. posjeduje neku mjernu skalu. Objasniti ćemo tu skalu na primjeru linijskog termometra.

Klasični, linijski termometar kojeg koristimo za mjerenje tjelesne temperature ili temperature zraka ima formu cjevčice ispunjene termički osjetljivom tvari (živa, alkohol) koja

registrira protok topline na način da drastično mijenja svoj volumen, odnosno duljinu dijela cjevčice ispunjenog termički osjetljivom tvari. Nakon uspostavljene termičke ravnoteže između termometra i njegove okoline može se očitati promjena duljine na skali termometra (crvena linija na slici). Termometar dakle očitava vlastitu promjenu stanja. Prirodni zakon po kojem se baždari promjena duljine linijskog termometra Δl i predane/primljene topline termometru ΔQ , u najjednostavnijem slučaju, ima ili bi trebala imati, formu

$$\Delta Q = \text{const} \cdot \Delta l, \quad (1)$$

gdje je *const* neka dimenziona konstanta koja ovisi o termički osjetljivoj tvari prisutnoj u termometru. Takav zakon ponašanja linijskog termometra je provjeren u praksi i zadovoljavajuć je za svakodnevne upotrebe.

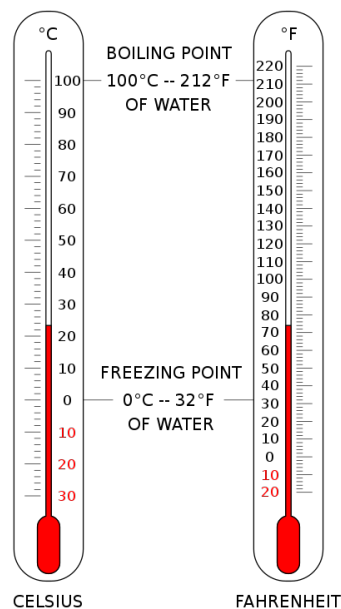
U procesu dovođenja termometra u termičku ravnotežu s tijelom, tijelo gubi ili predaje toplinu termometru i možemo očitati temperaturu tijela tek nakon uspostavljanja termičke ravnoteže. Drugim riječima, proces mjerenja mijenja stanje tijela. Kakva je bila temperatura tijela prije mjerenja ne znamo.

Što mjerimo termometrom? Temperaturu? Korektan odgovor je da termometrom mjerimo količinu izmjenjene topline između termometra i njegove okoline. Izmjenjena količina topline manifestira se u promjeni volumena termički aktivne tvari u termometru, a formula (1) upravo to i izražava. Temperatura je samo indikator ekvivalencije dva sustava u ravnoteži i to nije kvaliteta, odnosno svojstvo materije. Da bi neka kvaliteta materije bila mjerljiva mora nositi u sebi sposobnost agregiranja (zbrajanja, množenja ili neku drugu algebarsku operaciju), a toplina kao energija u prijelazu to nosi u sebi³ bar u principu. S druge strane, mjerni instrument čuva tu algebarsku operaciju u smislu da mjera agregiranih toplina bude zbroj izmjerenih pojedinačnih toplina.

Razmak od 0 do 100 stupnjeva Celzujusa na termometru između ledišta i vrelišta vode je stvar dogovora. Ona odgovara količini topline potrebne da se određena količina vode zagrije od ledišta do vrelišta (relacija (1)), a skala je linearna kao posljedica zakona održanja energije. Određivanje temperaturne skale na bazi ledišta i vrelišta vode datira još od 17. st. (Huygens). Pri tome se ledište i vrelište vode baždare pri atmosferskom tlaku na razini površine mora.

Prvi termometri, nazivali su se termoskopima, a kao termički aktivnu tvar koristili su vino. Fahrenheit je profinirao skalu koju je sugerirao Danski astronom Ole Christensen Rømer, a umjesto vina koristio je živu. Mnoga imena vezana su uz konstrukciju termometra, među kojima je i Newtonovo ime.

Hrvatska riječ za termometar je toplomjer i dobro je odabrana.



³Odnosno mi smo uvjereni da je tome tako jer naše iskustvo na to upućuje.

Mjerenje pritiska. Izotermalne promjene stanja. U mnogim praktičnim situacijama promjene manifestnih varijabli (volumen, pritisak) dešavaju se kod konstantne temperature. Promjene koje se sporo odvijaju možemo smatrati izotermalnim promjenama, a jedna od njih je provjera tlaka u automobilskoj gumi. U toj situaciji je volumen ili promjenu volumena sustava teško ili gotovo nemoguće izmjeriti, ali ono što je izvedivo je mjerenje pritiska.

Naprava za mjerenje pritiska je tlakomjer koji u najjednostavnijoj formi izgleda kao cilindar na slici 4. Vanjski dio stapa (klipa) cilindra se preko izdanka na zračnici (pipca) poveže sa zračnicom na način da pritisak iz zračnice uzrokuje pomicanje klipa tlakomjera, a time i promjenu volumena unutar cilindra. Nakon uspostavljanja ravnoteže tj. kad više nije moguće uočiti promjene stanja tlakomjera očita se pritisak.

Prirodni zakon koji stoji u pozadini ovakvog mjerenja, u najjednostavnijem slučaju ima, ili očekujemo da ima, formu Boyle–Mariotteovog zakona

$$pV = \text{const},$$

gdje konstanta *const* može imati razne vrijednosti za razna ravnotežna stanja (čitaj temperaturu). Primjenjeno na našu situaciju mjerenja tlaka p u zračnici,

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

gdje su p_1, p_2 tlakovi u zračnici prije i nakon korekcije, a V_1 i V_2 odgovarajući volumeni u cilindru tlakomjera koje je lako mjeriti ili očitati.

1.2.2 Kompletiranje termodinamičke teorije

Ako povlačimo paralelu s nekom geometrijskom strukturom u kojoj su osnovni pojmovi točke, dužine, pravci, trokuti. . . onda u zasnivanju te strukture ne objašnjavamo te osnovne pojmove nego opisujemo njihove (dopustive) odnose. Klasični termodinamički zakoni opisuju termodinamičke procese kao što su: izotermalni, izobarički, adijabatski, izovolumni. . . Njihova kombinacija ⁴ vodi na jednadžbu stanja plina koja ima formu

$$pV = nRT, \tag{2}$$

gdje je n broj molova⁵, $R = 8.31441 \text{ J/K}$ univerzalna plinska konstanta, a T je apsolutna temperatura. U ovoj formi formulirao ju je Clapeyron (1834). Iznenadujuće je da za rijetke plinove i visoke vrijednosti temperature T konstanta R ne ovisi o plinu i to je razlog zašto se gornja jednadžba naziva *jednadžba stanja idealnog plina*. Konstanta R dobivena je eksperimentalno.

⁴Vidi na primjer [LibreTexts, Ideal Gas Equations](#)

⁵ $1 \text{ mol} = 6.022 \times 10^{23}$, poznat kao Avogadrov broj (A), je broj atoma ugljika C^{12} u masi od 12 grama, što je približno broj atoma vodika u masi od 1 grama. Avogadrov zakon (1811) kaže da dva idealna plina, ugljikov dioksid i kisik na primjer, kod iste temperature i istog volumena imaju jednak broj molekula. Avogadrov broj izračunat je 1860. $1/A$ je približno jednak masi vodikovog atoma.

Jednadžba stanja idealnog plina koju prezentiramo je izvedenica iz kinetičke teorije plinova u kojoj je plin nakupina istovrsnih čestica (atoma, molekula) koje imaju svoju masu i brzinu i nemaju nikakvu međusobnu interakciju osim elastičnih sudara.

Ekvivalentna formulacija, koju je dao Boltzman glasi

$$pV = Nk_B T, \quad (3)$$

gdje je N broj čestica (molekula) plina, a

$$k_B = pV/(TN) = 1.3806485210^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1} (\text{J/K})$$

Boltzmannova konstanta.

Apsolutna nula. Kelvin. Apsolutna temperatura koja figurira u jednadžbi stanja idealnog plina dobivena je ekstrapolacijom eksperimentalnih mjerenja. Ta mjerenja odnose se na mjerenja temperature plina u $^{\circ}\text{C}$ i njegovog volumena pri atmosferskom tlaku. U tablici 1 dani su, ilustracije radi, rezultati laboratorijskih mjerenja za nekoliko temperatura i odgovarajućih volumena. Pravac regresije za te podatke prikazan je na slici 1. Slika pokazuje da za vrijednost volumena $V_{\min} = 0$, odgovarajuća temperature na pravcu regresije iznosi $T_{\min} = -273.4143^{\circ}\text{C}$.

Tablica 1: Eksperimentalna mjerenja temperature i volumena.
Gay-Lussacov zakon.

	1	2	3	4	5
T ($^{\circ}\text{C}$)	273.00	100.00	10.00	0.00	-73.00
V (l)	0.11	0.07	0.06	0.05	0.04

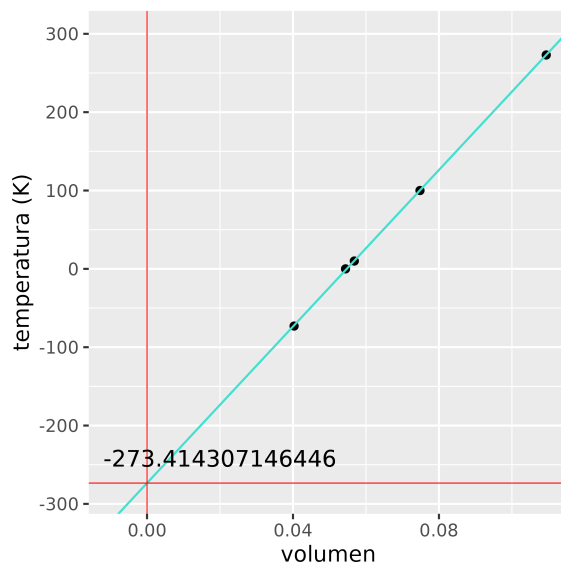
Apsolutna nula je donja teorijska granica moguće temperature nekog plina i iznosi -273.15°C . Kelvinova temperaturna skala tu vrijednost uzima kao ishodišnu točku tako da je $C = K - 273.15$. Bez obzira na vrstu plina pravac regresije na slici 1 prolazi točkom $(0, -273.15)$ uz eventualno drugačiji nagib.

Prvi zakon termodinamike. Termička neravnoteža, kao što smo već rekli, otvara mogućnost dobivanja mehaničke energije (rada), a za to je potrebno imati najmanje dva spremnika topline. Prvi zakon termodinamike dodatno regulira tu mogućnost na način da ozakonjuje održanje energije u formi

$$dU = \partial Q - \partial W,$$

gdje je dU promjena unutrašnje energije, a ∂Q i ∂W su izmjenjena toplinska energija i dobiveni rad. Oznaka dU je totalni diferencijal funkcije jer U ovisi samo o temperaturi (v. jednadžbu (2)), dok oznaka ∂Q označava promjenu koja ovisi o načinu prelaska (putu) iz jednog stanja u drugi.

Slika 1: Određivanje apsolutne nule ekstrapolacijom



Drugi zakon termodinamike. Drugi zakon je nešto sofisticiraniji i tvrdi (u Kelvinovoj formulaciji) da nije moguće dobiti rad iz samo jednog spremnika topline. Na primjer, nije moguće napraviti brod koji bi vozio na način da crpi energiju iz oceana.

U daljnjem tekstu ćemo se detaljno pozabaviti spomenutim zakonima i entropijom kao funkcijom stanja.

1.2.3 Prvi zakon termodinamike

Unutarnja energija. Drugi naziv za unutarnju energiju je *termodinamički potencijal* jer posjeduje kapacitet da vrši rad i otpušta toplinu.

Unutarnja energija termodinamičkog sustava je zbroj kinetičkih i potencijalnih energija čestica (molekula) koje sačinjavaju taj sustav, gdje se potencijalna energija odnosi na međusobnu interakciju čestica. Kinetička energija dolazi od translacionog gibanja, rotacije i oscilatornog gibanja čestica.

Najjednostavniji slučaj, bolje rečeno idealizacija, je monoatomni plin u kojem su čestice atomi. Kinetička energija dolazi od čiste translacije, a međusobna interakcija je zanemarena (osim sudara). Dakle, unutrašnja energija takvog plina je zbroj kinetičkih energija svih čestica plina

$$U = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{mN}{2} \left(\frac{1}{N} \sum_i v_i^2 \right),$$

gdje je m masa atoma, N broj atoma, a v_i brzina i -te čestice uz pretpostavku da centar masa svih čestica plina miruje. Pitanje je kako to povezati s temperaturom? Izraz u zagradi desno je srednja vrijednost kvadrata brzine čestica plina, a cijeli izraz desno je broj čestica pomnožen sa srednjom vrijednošću kinetičkih energija čestica.

U najkraćim crtama ćemo izvesti tu formulu. Dokaz formule inspiriran je dokazom iz [1, pog. 2.2, str. 92] uz neke autorove izmjene. U tu svrhu računamo *parcijalni tlak* i -te čestice u zamišljenoj točki plina kao doprinos ukupnom tlaku od strane čestice.

Promatrajmo ravnu plohu površine A s normalom u smjeru x -osi i česticu plina, indeksirajmo je indeksom i , koja doživljava refleksiju na plohi u nekom trenutku t , $t = 0$ jednostavnosti radi. Drugim riječima, čestica zadržava iznos brzine ali brzina mijenja smjer. Pri tome, kinetička energija čestice ostaje nepromijenjena. Ako je v_{ix} iznos x -komponente brzine čestice prije sudara, onda promjena brzine čestice nakon sudara iznosi $v_{ix} - (-v_{ix}) = 2v_{ix}$ jer tangencijalne komponente brzine ne doživljavaju nikakvu promjenu. Promjena impulsa iznosi $2mv_{ix}$. Neka je Δt vremenski interval koji obuhvaća trenutak $t = 0$ kontakta čestice i plohe. Visinu cilindra baze A prilagodimo tako da je $2\Delta l = v_{ix}\Delta t$. Kvocijent

$$F_i = \frac{2mv_i}{\Delta t} = \frac{2mv_{ix}}{2\Delta l/v_{ix}} = \frac{mv_{ix}^2}{\Delta l}$$

predstavlja promjenu impulsa čestice prije i nakon sudara u vremenu Δt . Kvocijent nema limes kad $\Delta t \rightarrow 0$, a kad bi imao predstavljao bi silu na česticu u trenutku $t = 0$. Kvocijent

$$p_{ix} := \frac{F_i}{A} = \frac{mv_{ix}^2}{A\Delta l}$$

je parcijalni tlak i -te čestice u x -smjeru. Postoje tri komponente parcijalnog tlaka i one čine dijagonalu tenzora naprezanja fluida koji je u našem slučaju dijagonalan jer među česticama nema smicanja (trenja). Nadalje, idealan plin je izotropan, tj. ponaša se jednako u svim smjerovima, što se ovdje izražava kao neovisnost p_{ix} o orijentaciji plohe. Drugim riječima, parcijalni tlak i -te čestice je

$$\begin{aligned} p_i &:= \frac{1}{3} \sum_x p_{ix} \\ &= \frac{1}{3} \frac{m}{A\Delta l} (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2) \\ &= \frac{1}{3} \frac{mv_i^2}{A\Delta l}. \end{aligned}$$

Srednja vrijednost svih parcijalnih tlakova iznosi

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N p_i, \\ &= \frac{N}{3} \frac{m}{A\Delta l} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 \right), \end{aligned}$$

odnosno

$$pV = \frac{1}{3} Nm \overline{v^2}$$

gdje je $\overline{v^2}$ srednja vrijednost kvadrata brzine čestica, a V volumen cilindra određenog plohom A i visinom Δl . Uvažavajući jednadžbu stanja plina (2) dobivamo da je srednja kinetička energija idealnog plina, odnosno njegova unutrašnja energija jednaka

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T (= \frac{3}{2}nRT), \quad (4)$$

gdje je k_B ranije spomenuta Boltzmanova konstanta.

Formula (4) nudi fizikalnu interpretaciju temperature kao srednje kinetičke energije idealnog plina $T \sim \frac{U}{N}$, do na izbor mjerne jedinice, a konstanta proporcionalnosti je $\frac{2}{3k_B}$.

Formulacija prvog zakona termodinamike. Prvi zakon termodinamike tvrdi da je promjena unutrašnje energije plina jednaka količini topline koju sustav primi umanjena za rad kojeg sustav preda okolini — izraženo formulom

$$dU = \partial Q - \partial W. \quad (5)$$

U slučaju kad nema izmjene topline s okolinom onda je unutarnja energija umanjena za rad W kojeg sustav preda od okolini. Drugačije rečeno, promjena unutrašnje energije jednaka je radu kojeg sustav primi od okoline.

Prvi zakon termodinamike je zapravo definicija unutarnje energije izražen preko zakona održanja energije. Međutim, takva forma ne određuje jednoznačno funkciju U pogotovo ne kao funkciju od (p, V, T) . Nije ni jasno odmah kako bi ju mjerili tim više što je definirana preko pojma topline. Ako je toplina Q predana okolini u formi mehaničke energije onda bi u principu trebalo moći odrediti gubitak topline kao termodinamičkog ekvivalenta dobivene mehaničke energije. Direktni postupak, kojeg je usavršio Joule, mjeri promjenu temperature spremnika (voda) kod pretvaranja potencijalne energije utega u toplinu. Detalji ove male rasprave nadilaze interes ovog teksta.

Nekoliko je imena vazano uz određivanje mehaničkog ekvivalenta topline od kojih su najpoznatija; Carnot (1820), Joule (1847), Helmholtz (1847), Faucault (1854).

1.2.4 Drugi zakon termodinamike.

Drugi zakon termodinamike jedan je od najpoznatijih i najvažnijih prirodnih zakona i tvrdi da entropija izoliranog⁶ sustava ne opada. Taj je zakon bio poznat i prije prvog zakona termodinamike, ali se u udžbenicima spominje kao drugi iz pedagoških razloga.

U Clausiusovoj⁷ formulaciji drugi zakon termodinamike glasi:

Drugi zakon termodinamike (Clausius).

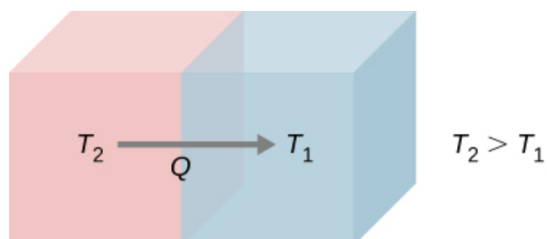
Spontani prijelaz topline s hladnijeg tijela na toplije nije moguć.

Pod pojmom "spontani" ovdje se misli na situaciju u kojoj su prisutna samo dva tijela na različitim temperaturama. Postoji nekoliko formulacija drugog zakona termodinamike

⁶Izolirani sustav je sustav koji s okolinom ne izmjenjuje energiju bilo u formi topline ili rada. Za razliku od izoliranog sustava, zatvoreni sustav ne dozvoljava transfer mase, ali ne mora nužno biti izoliran.

⁷Rudolf Clausius (1822–1888) njemački fizičar.

Slika 2: Prelazak topline moguć je samo s toplijeg na hladnije tijelo.



i nisu svi međusobno ekvivalentni. U terminima toplinskih pumpi (mašina) može biti formuliran kao:

Drugi zakon termodinamike (Kelvin).

Nemoguće je pretvoriti toplinu iz jednog spremnika topline u rad bez nekog drugog posrednika (spremnika).

Uz malo muke i vidovitosti može se dokazati da su obje formulacije, Clausiusova i Kelvinova ekvivalentne. Dokaz ostavljamo čitatelju.

Napomena. Vidi također posljedicu 3 prvog zakona termodinamike na str. 15.

1.2.5 Funkcija stanja

Promatrano analičko-geometrijskim očima, jednačba stanja plina (2) opisuje dvodimenzionalnu glatku plohu u trodimenzionalnom prostoru s koordinatama (p, V, T) .

Stanje plina u nekom procesu određeno je položajem točke na plohi i gledano kao funkcija vremena γ , ta stanja opisuju neku krivulju na toj plohi $\gamma : t \mapsto \gamma(t)$, $t_1 \leq t \leq t_2$. Ako je U skalarna fizikalna veličina definirana na toj plohi, onda se njena promjena duž krivulje γ računa po formuli

$$\begin{aligned} \Delta U &= \int_{t_1}^{t_2} \text{grad } U(\gamma(t)) \cdot \dot{\gamma}(t) dt, \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial U}{\partial p}(\gamma(t)) \dot{p} + \frac{\partial U}{\partial V}(\gamma(t)) \dot{V} + \frac{\partial U}{\partial T}(\gamma(t)) \dot{T} \right) dt. \end{aligned}$$

Primijeniti ćemo gornju formulu na funkciju U koja predstavlja unutrašnju energiju idealnog plina.

Promjena unutarnje energije U idealnog plina za jediničnu promjenu temperature, prema formuli (4), ovisi samo o masi plina m i specifičnoj toplini c po jedinici mase koja u principu može ovisiti o temperaturi, što daje

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial T}(\gamma(t)) &= mc \quad (cnR) \\ \frac{\partial U}{\partial p} &= \frac{\partial U}{\partial V} = 0. \end{aligned} \tag{6}$$

Gornji krivuljni integral u tom slučaju iznosi

$$\Delta U = \int_{t_1}^{t_2} mc\dot{T} dt = mc(T_2 - T_1) = U_2 - U_1,$$

što znači da promjena unutrašnje energije duž puta ne ovisi putu već isključivo o vrijednostima te energije u početnoj i krajnjoj točki puta. Tu činjenicu možemo i drugačije iskazati na način da kažemo da je promjena unutrašnje energije duž zatvorenog puta jednak nuli, tj.

$$\oint_{\gamma} dU := \oint_{\gamma} \text{grad } U(\gamma(t)) \cdot \dot{\gamma}(t) dt = 0.$$

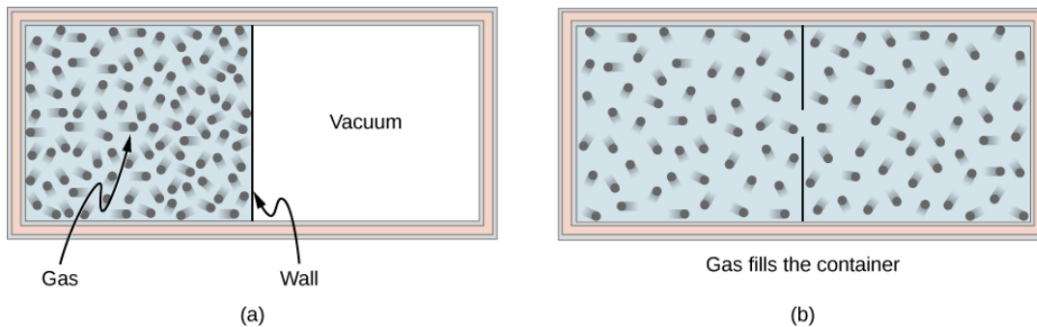
Definicija 1 (Funkcija stanja). *Svaku funkciju za koju njena promjena duž zatvorenog ne ovisi o tom putu nazivamo funkcijom stanja.*

Unutrašnja energija je dakle funkcija stanja.

1.2.6 Reverzibilni proces

Reverzibilni proces je idealizacija u kojem je, grubo govoreći, moguć povratak sustava i okoline u početno stanje bez dodatnog ulaganja energije. Pri tome reverzibilni put može biti proizvoljan. Uzmimo kao primjer širenje plina u vakumu nakon što je otvoren prolaz

Slika 3: Širenje plina u vakumu.



u pregradi da plin može slobodno prelaziti u drugi isti takav odjeljak. Plin bi u principu mogao biti vraćen u prvobitno stanje, tj. na prvotnu temperaturu i tlak pomoću nekog klipa ali za to je potrebno uložiti dodatnu energiju. Taj proces nije reverzibilan. Svaki proces karakteriziran s naglim promjenama u prenošenju topline i/ili rada je ireverzibilan.

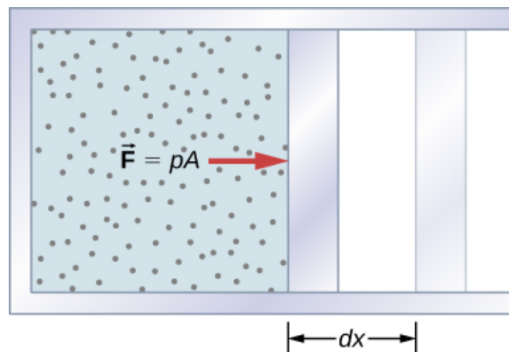
Promatrajmu drugi primjer u kojem se plin nalazi u cilindru s pomičnim stapom. Ako se plin širi i pomiče stap tada on vrši rad, ako se skuplja tada stap vrši rad nad sustavom. Rad dolazi od sile kojom plin djeluje na stap. Ako je A površina stapa onda je rad sustava na stap jednak

$$\partial W = F dx = p A dx = p dV.$$

Za konačnu promjenu stanja iz V_1 u V_2 taj rad je

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

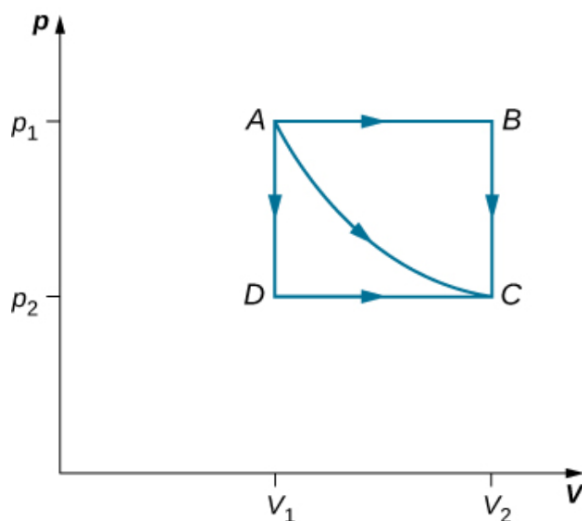
Slika 4: Cilindar s pomičnim stapom



Kvazi-statički procesi. Gornja formula ima smisla za *kvazi-statičke* procese, tj. za procese koji se odvijaju u infinitezimalno malim koracima, čuvajući termalnu ravnotežu sustava. Ako i nije eksplicitno rečeno, a korištena je gornja formula u računu, onda se pretpostavlja da je proces kvazi-statički.

Za izotermički proces od stanja *A* do stanja *C* na slici 5 taj rad, uvažavajući jednadžbu stanja plina (2) iznosi

Slika 5: Rad ovisi o putu



$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V} \right) dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (7)$$

Ako je $V_2 > V_1$ (ekspanzija) W je pozitivan kao što se i očekuje.

Put duž segmenata od *A* do *B* i od *B* do *C* predstavlja drugačiji proces. U tom procesu sustav prvo doživljava promjenu volumena uz konstantan tlak p_1 (izobarični proces), a zatim doživljava promjenu tlaka uz konstantan volumen V_2 . Na putu $A \rightarrow B$ temperatura

sustava raste, a na putu $B \rightarrow C$, koji možemo učiniti kvazi-statičkim, temperatura opada, a kako nema promjene volumena rad na tom djelu puta je jednak nuli. Dakle, ukupan rad na putu $A \rightarrow B \rightarrow C$ rad je jednak

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 \int_{V_1}^{V_2} dV = p_1(V_2 - V_1),$$

što se razlikuje od rada (7) pri izotermičkom procesu $A \rightarrow C$.

Zaključak je da **rad termodinamičkog sustava ovisi o putu.**

Neke zanimljive posljedice prvog zakona termodinamike.

Izotermičke promjene. Jedna od čestih promjena stanja plina je tzv. izotermička promjena kad sustav ne doživljava promjenu u temperaturi. U tom slučaju je $dU = 0$ jer unutrašnja energija ovisi samo o temperaturi, pa je $\partial W = \partial Q$. Drugim riječima, sva toplina se pretvori u neku drugu vrstu energije. Primjer izotermičkih procesa je isparavanje tekućine i promjena faze općenito.

Proučimo malo detaljnije isparavanje vode na 100°C . Na toj temperaturi $m = 1\text{ g}$ vode doživljava promjenu u volumenu $\Delta V = 1.67 \times 10^{-3}\text{ m}^3$. Količina topline potrebna da se $m = 1\text{ g}$ vode pretvori u paru je

$$Q = mL_v,$$

gdje je m masa, ovdje 1 gram, a L_v je količina topline potrebna da se 1g vode pretvori u paru — *latentna toplina*, koja iznosi $2.26 \times 10^3\text{ J}$.

S druge strane, kako je pritisak p (atmosferski tlak) na površini vode konstantan to je rad sustava jednak

$$W = p\Delta V = (1.01 \times 10^5\text{ N/m}^2)(1.67 \times 10^{-3}\text{ m}^3) = 169\text{ J}.$$

Promjena unutrašnje energije sustava pri tom procesu je

$$\Delta U = Q - W = 2.09 \times 10^3\text{ J}.$$

Napomenimo da, bez obzira što se kod isparavanja radi o izotermalnom procesu, radi se također i o promjeni agregatnog stanja, pa odlučujuću ulogu ima latentna energija, a ne unutrašnja energija.

Dobivanje rada iz jednog spremnika topline. Nemoguće je iz jednog spremnika topline izvući rad $\Delta W > 0$, a da spremnik ne promijeni temperaturu. Kad bi to bilo moguće onda bi promjena unutrašnjeg stanja spremnika bila $\Delta U = 0$ jer unutrašnja energija ovisi samo o temperaturi, a to bi nadalje imalo za posljedicu da je

$$\Delta Q = \Delta W.$$

Kako se radi o jednom spremniku onda ne dolazi do izmjene topline s okolinom pa je $\Delta Q = 0$, odnosno $\Delta W = 0$ što je u suprotnosti s pretpostavkom. Drugim riječima, ako se može izvući rad iz nekog spremnika onda mora doći do razmjene topline, a za to je potreban još neki spremnik topline osim navedenog.

1.2.7 Clausiusova entropija

Clausius je uveo entropiju⁸, kao omjer dobivene topline i temperature i formulirao drugi zakon termodinamike u formi jednakosti (8). To je klasična (fenomenalna) definicija entropije u termodinamici i ona koristi makro parametre koji opisuju stanje sustava. Ako s T označimo temperaturu tijela koje je primilo količinu topline ∂Q onda je povećanje entropije tijela

$$dS = \frac{\partial Q}{T}. \quad (8)$$

Primjer. Najjednostavniji zatvoreni sustav⁹ je sustav od dva spremnika topline koji izmjenjuju toplinu. Ako su T_1, T_2 temperature tih spremnika topline i $T_2 > T_1$ onda toplina prelazi s toplijeg na hladniji spremnik. Ako s ∂Q označimo količinu topline koju je prihvatio prvi spremnik, onda je povećanje entropije sustava jednako

$$\Delta S = \frac{\partial Q}{T_1} - \frac{\partial Q}{T_2} > 0,$$

jer je drugi spremnik predao jednaku količinu topline prvom spremniku, odnosno primio je vrijednost $-\partial Q$. Dakle, entropija sustava se povećala. Pitanje je zašto je tome tako?

1.2.8 Entropija kao funkcija stanja

Teorem 1.1. U reverzibilnom termodinamičkom procesu idealnog plina, $\frac{\partial Q}{T}$ je potpun diferencijal. Drugim riječima, integral

$$\oint_{\gamma} \frac{\partial Q}{T} d\gamma = 0$$

za svaki zatvoreni put $\gamma = \gamma(t)$ stanja sustava, što znači da je entropija S funkcija stanja idealnog plina.

Dokaz.

Za reverzibilni proces je $\partial W = pdV$,

$$\begin{aligned} \partial Q &= dU + pdV, \\ \frac{\partial Q}{T} &= \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} \\ &= cnR \frac{dU}{U} + nR \frac{dV}{V} \quad (\text{zbog (2)}) \end{aligned}$$

⁸Termin *entropija* dolazi od grčke riječi *tropos* (τροπή) što znači transformacija ili promjena, v. poveznicu [http://www.eoht.info/page/Entropy%20\(etymology\)](http://www.eoht.info/page/Entropy%20(etymology)) o etimologiji termina entropija. Prva matematička formulacija entropije pojavljuje kod njemačkog fizičara Rudolpfa Clausiusa 1850. g. pod nazivom *vrijednost ekvivalencije*. Termin entropija skovao je 1865. god, a prihvaćen je u znanstvenoj zajednici dvije godine kasnije.

⁹Takav sustav zadržava masu, ali dozvoljava protok energije.

Nakon integracije

$$\begin{aligned}\int_{\gamma} \frac{\partial Q}{T} &= cnR \int_{\gamma} \frac{dU}{U} \dot{\gamma}(t) dt + nR \int_{\gamma} \frac{dV}{V} \dot{\gamma}(t) dt \\ &= cnR \ln(U(\gamma(t)))|_{t_1}^{t_2} + nR \ln(V(\gamma(t)))|_{t_1}^{t_2},\end{aligned}\quad (9)$$

a desna strana ovisi samo o početnoj i krajnjoj točki puta γ . \square

Posljedica teorema je da je funkcija S_{γ} definirana formulom

$$S_{\gamma}(x) := \int_{\gamma} \frac{\partial Q}{T} d\gamma.$$

neovisna o reverzibilnom (kvazi-statičkom) putu γ i ovisi samo o njegovom krajnjem položaju x i početnom položaju x_0 .

Definicija 2 (entropija). *Ako fiksiramo stanje x_0 tada je funkcija*

$$S(x) := \int_{\gamma} \frac{\partial Q}{T} d\gamma \quad (10)$$

dobro definirana funkcija stanja koju nazivamo entropija.

Očito je da se svake dvije entropije razlikuju za konstantu.

Za sada je entropija definirana za kvazi-statičke procese. Međutim, tu definiciju bi mogli proširiti na sva stanja sustava ako za svako stanje x postoji reverzibilni put koji povezuje x_0 i x . Sljedeća lema nudi mogućnost za nešto takvo.

Lema 1.2. *Za svaka dva stanja termodinamičkog sustava postoji reverzibilni put koji ih povezuje.*

Dokaz. Neka su A, B stanja sustava opisana parametrima (p_A, V_A, T_A) i (p_B, V_B, T_B) respektivno. Promatrajmo put koji je definiran kao konkatencija dva puta:

– put γ_V kao reverzibilni proces promjene temperature sustava od T_A do T_B kod konstantnog volumena. Za taj reverzibilni proces je

$$dU = nC_v dT =: \partial Q_V,$$

gdje je n broj molova, a C_v toplinski kapacitet kod konstantnog volumena. Završno stanje je (p_1, V_A, T_B) .

– put γ_T kao reverzibilni izotermalni proces na novi volumen V_B . To može biti učinjeno na način da se postepeno reducira pritisak na stap dodavajući toplinu iz spremnika konstantne temperature na način da se temperatura sustava održava na T_B . Pri tom procesu vrijedi $dU = 0$ i

$$\partial Q_V = \partial W = PdV = \frac{nRT_B}{V} dV,$$

a završno stanje je (p_2, V_B, T_B) . Iz jednadžbe stanja plina slijedi da je $p_2 = p_B$, tako da je završno stanje nakon konkatencije $\gamma = \gamma_T \circ \gamma_V$ stanje B . \square

Corolar 1.3. Promjena entropije za reverzibilni konkatenirani put γ dana je kao zbroj razlika entropije za svaki put iz leme 1.2 i iznosi

$$S_B - S_A = nC_v \ln(T_B/T_A) + nR \ln(V_B/V_A). \quad (11)$$

Corolar 1.4. Za svaka dva stanja A, B razlika entropije u formuli (11) je pozitivna ako je $P_A \neq P_B$.

Dokaz. Iz formule (11), nakon pozamašnog računa, slijedi

$$\frac{T_A(S_B - S_A)}{P_A V_A} = \frac{\alpha}{\alpha - 1} \ln \left[1 - \frac{(\alpha - 1)(P_A - P_B)}{\alpha P_A} \right] - \ln \left[1 - \frac{(P_A - P_B)}{P_A} \right]$$

gdje je

$$\alpha = \frac{C_p}{C_v} = \frac{(C_v + R)}{C_v}.$$

Desnu stranu u gornjoj formuli označimo s $f(x)$ gdje je $x := \frac{P_A - P_B}{P_A}$. Uz malo diferencijalnog računa pokaže se da funkcija f ima minimum za $x = 1$, $f(1) = 0$ i strogo je konveksna, odakle slijedi zaključak da je $f(x) > 0$ za $x \neq 1$. Dakle, za $P_A \neq P_B$

$$\frac{T_A(S_B - S_A)}{P_A V_A} > 0,$$

što se i htjelo dokazati. □

Korolar 1.4 i teorem 1.1 imaju za posljedicu da je razlika entropije između svaka dva stanja idealnog plina nenegativna. Drugim riječima

Teorem 1.5. Ako su $A = (p_A, V_A, T_A)$ i $B = (p_B, V_B, T_B)$ dva stanja idealnog plina onda je razlika entropija

$$S_A - S_B \geq 0. \quad (12)$$

Napomenimo da je teorem 1.5 posljedica leme 1.2 koja, a ona je posljedica pretpostavke da postoje kvazi-statički procesi (v. odjeljak 1.2.6 na str. 14 pod nazivom **Kvazi-statički procesi**).

Efikasnost iskorištenja topline. Pretpostavimo da imamo razmjenu topline Q između dva spremnika topline temperature $T_1 > T_2$ koja generira rad W . Ako je proces reverzibilan onda vrijedi

$$\frac{Q}{T_1} = \frac{Q - W}{T_2}$$

jer se entropija nije promijenila. Omjer dobivenog rada i uložene topline nazivamo *efikasnost stroja* i ona iznosi

$$\frac{W}{Q} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Ako je $T_1 = 300^\circ\text{C}$, a $T_2 = 27^\circ\text{C}$ onda je efikasnost stroja

$$1 - \frac{300\text{ K}}{573\text{ K}} = 0.476 \text{ ili } 47.6\%.$$

To je teorijska (maksimalna) efikasnost. Tipična nuklearna elektrana ima efikasnost oko 35%. Termoelektrične elektrane su nešto efikasnije (oko 42%) jer postižu veće temperature i pritisak u bojlerima. Efikasnost je u praksi dodatno smanjena zbog ireverzibilnosti procesa.

1.2.9 Reformulacija drugog zakona termodinamike u terminima entropije

Drugi zakon termodinamike (Integralna forma).

Promjena entropije zatvorenog sustava je nenegativna za svaki termodinamički proces.

Izraženo formulom,

$$\Delta S_\gamma = \int_\gamma \frac{\partial Q}{T} d\gamma \geq 0 \quad (13)$$

za svaki put γ koji povezuje dva stanja. $\Delta S_\gamma > 0$ ako i samo ako je proces ireverzibilan.

Uputa za dokaz. Iz Clausiusove definicije entropije (8) i njegove formulacije drugog zakona termodinamike da: *nije moguća toplinska razmjena s hladnijeg na toplije tijelo* (str. 11) slijedi nejednakost $\frac{\partial Q}{T} \geq 0$ i nejednakost (13). Obratno, ako vrijedi nejednakost (13) za svaki put γ koji povezuje dva stanja onda, prema osnovnoj lemi varijacijskog računa zaključujemo da je podintegralna funkcija nenegativna. Druga tvrdnja je posljedica teorema 1.1.

Napomena 1. Ako varijabla c u formuli (6) nije konstanta onda integral (9) ovisi o putu. To ne znači da se njegova vrijednost ne može izračunati. U praksi se za računanje tog integrala koriste tablice.

Napomena 2. U svom punom iskazu, integralna forma daje mnogo više jer razlikuje reverzibilne i ireverzibilne procese. Možda je korisno istaknuti da je integralna formulacija drugog zakona termodinamike matematička tvrdnja koja se dokazuje, a ne fizikalni zakon. Fizikalni zakon se samo može, ako se može, opovrgnuti.

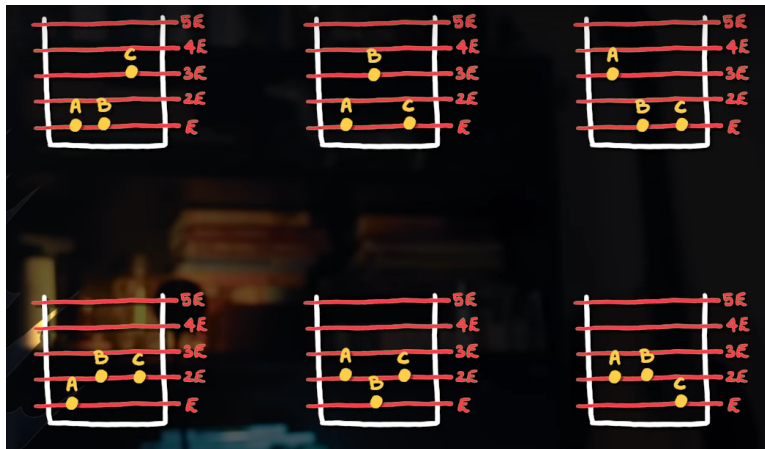
1.2.10 Boltzmannova entropija. Mikro-stanja

Cilj ovog odjeljka je povezati termodinamičku entropiju makrosustava opisanu formulom (10) u terminima mikrostanja u konfiguracijskom prostoru. Oba pristupa bi trebala dati iste rezultate. Pri tome pojam mikrostanje shvaćamo intuitivno kao točku u konfiguracijskom prostoru. Problem je u tome što je broj mikrostanja neprebrojiv. Iz tog razloga, uvođenje entropije preko vjerojatnostne distribucije (Gibbs) ima smisla. Uz neke dodatne uvjete broj mikrostanja može se učiniti prebrojivim ili konačnim.

Grubo govoreći, Boltzmannova entropija je mjera (broj) svih mogućih mikrostanja koja generiraju iste makroparametre. To znači da veća posuda, za istu vrijednost temperature i tlaka ima veću entropiju jer čestice plina imaju povećan prostor za realizaciju većeg broja mikrostanja.

Evo jednog ilustrativnog primjera. Budimo precizniji i pretpostavimo da svaka čestica plina može posjedovati diskretne vrijednosti kinetičke energije: $\{E, 2E, 3E, \dots, kE, \dots\}$ gdje je k prirodni broj i $E > 0$. Ako je temperatura plina zadana onda to znači da je ukupna energija sustava konačna i distribuirana je na konačno mnogo čestica plina. Na slici 6 dana su sva moguća mikrostanja sustava od 3 čestice $\{A, B, C\}$ čija je totalna energija $5E$. Broj

Slika 6: Distribucija energije po česticama sustava. Sva mikrostanja zadovoljavaju uvjet da je ukupna energija sustava jednaka $5E$.



mikrostanja takvog sustava je 6.

Statistička termodinamika pretpostavlja da su sva mikrostanja **jednako vjerojatna**, što znači da sustav može biti u svakom mikrostanju i da su ta stanja ravnopravna (jednako moguća). To je fundamentalna pretpostavka koja je ispunjena ako je sustav u termičkoj ravnoteži i izoliran od okoline (idealni plin). Korektno rečeno: "*Vjerojatnosna distribucija svih mikrostanja je uniformna*". To znači da je svaka čestica imenovana kao u gornjem primjeru i da broj stanja ne ovisi o imenu.

Općenito, ako s W označimo broj svih mogućih mikrostanja sustava onda je, kaže Boltzmann, entropija sustava u terminima mikroparametara

$$S = k_B \ln W \quad (14)$$

gdje je $k_B = pV/(TN) = 1.3806485210^{-23} m^2 kg s^{-2} K^{-1} (J/K)$ Boltzmannova konstanta, a N je broj čestica plina. Ta formula stoji na Boltzmannovom nadgrobnom spomenku u Beču i upisana je 1933, 20 godina nakon njegove smrti. Sâm Boltzmann nije nikad zapisao entropiju u toj formi, to je učinio Max Plank (1900) i konstantu k_B je nazvao Boltzmannovom njemu u čast.

Ideja i definicija entropije već je bila prisutna u fizici i logaritam u formuli izražava zahtjev da entropija sustava koji nastaje ujedinjenjem dva ili više sustava bude aditivna. Na primjer, ako imamo dva sustava A, B s brojem mikrostanja W_A, W_B onda konkatencijom (ujedinjenjem) oba sustava nastaje novi sustav $A \circ B$, a broj stanja je povećan na $W = W_A \cdot W_B$. Zbog logaritma vrijedi

$$S_{A \circ B} = S_A + S_B.$$

Varijabla s takvim svojstvom, tj. koja čuva algebarsku operaciju, naziva se *ekstenzivna varijabla* i uz još neka dodatna svojstva može postati mjera kao što je to napr. duljina, masa. . . Ono što nije odmah jasno je da li je konkatenacija $A \circ B$ izvediva za svaka dva sustava, tj. bez obzira jesu li u nekoj interakciji ili ne.

1.2.11 Ekvivalentnost Boltzmannove i Clausiusove entropije

Možda je najbolje to učiniti na primjeru. Uzmimo jednostavan primjer u kojem idealni plin dvostruko poveća svoj volumen zadržavajući temperaturu (izotermalna promjena) u reverzibilnom procesu¹⁰.

Clausiusova formulacija. Račun je gotovo identičan kao izvod formule (7). Prema teoremu 1.1

$$\frac{\partial Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV =: dS.$$

je potpuni diferencijal. Nadalje, za idealni plin je $U = U(T)$, to znači da je $dU = C_V dT$ gdje je $C_V := \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ oznaka specifične topline plina za izohoričnu razmjenu topline¹¹. Nadalje, uvažavajući jednadžbu idealnog plina $p/T = nR/V$ slijedi:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}.$$

Kako je naš proces izotermalni proces, tj. $dT = 0$ dobiva se

$$dS = nR \frac{dV}{V}. \tag{15}$$

Nakon integracije, promjena entropije kod izotermnog povećanja volumena je dakle

$$S_2 - S_1 = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right), \tag{16}$$

a kako je $V_2 = 2V_1$,

$$S_2 - S_1 = nR \ln 2. \tag{17}$$

Boltzmannova formulacija. Izračunajmo sad razliku entropije koristeći Boltzmannovu formulu koja koristi broj svih mogućih mikrostanja.

$$\boxed{N \quad 0} \rightarrow \boxed{\frac{N}{2} \quad \frac{N}{2}}$$

¹⁰Na primjer povećavanjem volumena plina u nekom cilindru bez snižavanja temperature.

¹¹Kod izohoričnog procesa nema promjene volumena.

Neka je broj čestica plina u neekspandiranom stanju jednak N , a u ekspandiranom stanju $\frac{N}{2}$ u jednom dijelu i isto toliko u drugom dijelu posude. Boltzmann je za broj svih mogućih stanja nakon ekspanzije uzeo broj kombinacija $K = \frac{N!}{N_1!N_2!}$ gdje je $N_1 = N_2 = \frac{N}{2}$. Dakle,

$$K_1 = \ln \left(\frac{N!}{N!0!} \right) = 0,$$

$$K_2 = \ln \left(\frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} \right)$$

$$= \ln(N!) - 2 \ln((N/2)!)$$

odakle, uz pomoć Stirlingove formule za velike vrijednosti $N! \approx N \ln(N) - N$

$$K_2 - K_1 = N \ln(N) - N - 2 \frac{N}{2} \ln \left(\frac{N}{2} \right) + 2 \frac{N}{2}$$

$$= N \ln(N) - N \ln \left(\frac{N}{2} \right)$$

$$= N \ln 2.$$

Prema Boltzmannovoj formuli za entropiju (14)

$$S_2 - S_1 = k_B N \ln 2 = nR \ln 2 \quad (18)$$

jer su plinska konstanta R i Boltzmannova konstanta vezane relacijom $nR = Nk_B$.

Dakle, razlike entropija (17) računate preko fenomenoških (makro) varijabli i mikro varijabli (18) su jednake, što se i htjelo pokazati.

1.2.12 Gibbsova entropija

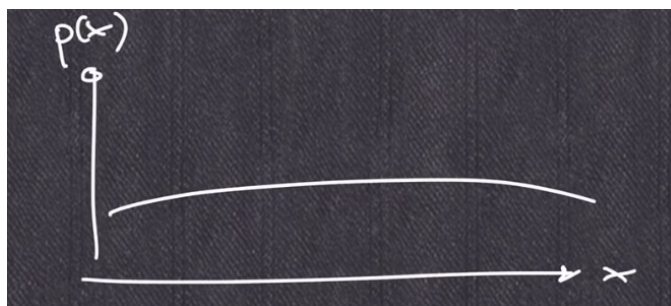
Gibbs je također uvažavao mikro podatke vezane uz položaj i brzinu čestica u faznom prostoru ali je za razliku od Boltzmann smatrao da je za opis entropije važna distribucija vjerojatnosti položaja u faznom prostoru. Ako s x označimo koordinate čestice u faznom prostoru, tj. njen položaj i impuls i $p(x)$ gustoću distribucije, onda je Gibbsova entropija

$$S(p) = -k_B \int_x p(x) \ln p(x) dx, \quad (19)$$

gdje je k_B Boltzmannova konstanta. S je funkcija koja ovisi o vjerojatnostnoj distribuciji opisanoj gustoćom $p(x)$.

Filozofija ovakvog pristupa uvažava određeno nepoznavanje sustava i njegovog ponašanja izraženo preko vjerojatnosti kao mjere neodređenosti sustava. Na slici 7 prikazana je gustoća vjerojatnosti distribucije bliske uniformnoj, a za uniformnu distribuciju možemo intuitivno reći da generira visoku entropiju jer je izražava visok stupanj neodređenosti sustava. Govoreno statističkim rječnikom S je očekivanje slučajne varijable $1/\log p(x)$.

Slika 7: Stanje visoke entropije prema Gibbsu.



S druge strane, vjerojatnostna distribucija koja ima malu varijancu opisuje lokaliziran položaj čestica, unutar nekog područja i odgovarajuća entropija sustava je mala.

Što se tiče informiranosti promatrača o sustavu onda visoka entropija znači malo informacija i puno neodređenosti, a niska entropija znači puno informacija jer je sustav lokaliziran.

Gibbsova entropija je općenitija od Boltzmannove, a obje poprimaju istu vrijednost za makro stanje opisano uniformnom distribucijom. Drugim riječima, ako je makrostanje definirano nekim područjem i $p = 1/W$, W je broj stanja, gustoća uniformne distribucije u faznom prostoru onda je

$$\begin{aligned} S(p) &= -k_B \int_x p \ln p \, dx \\ &= -k_B \ln(1/W) \int_x p \, dx \\ &= k_B \ln W \end{aligned}$$

1.2.13 Entropija kao mjera nereda.

U literaturi i udžbenicima često se navodi primjer kako je uredna i čista soba "uređenija" od sobe u kojoj su knjige, umjesto na polici razbacane po podu, a perje iz jastuka razasuto naokolo.

To nije dobar primjer onoga što se misli pod entropijom jer ta dva stanja su samo dva različita mikrostanja, koja čak ne moraju biti ni stanja istog sustava. Neuredna soba je neuredna jer je u takvo stanje uložena neka energija, napr. energija psa i mačke koji su igrali lovice po sobi i doveli je u takvo neuredno stanje. Soba nije sama od sebe došla u to stanje. Ako dodatno želite psa i mačku shvatiti kao dio sustava koji miruju u uređenoj sobi (prva konfiguracija) i divljaju u neuređenoj sobi (druga konfiguracija) onda se postavlja dodatno pitanje o kakvom makro sustavu se tu radi i odakle psu i mački dodatna energija za pravljenje nereda. Ona dolazi iz kemijskih reakcija u njihovoj probavi i ako tako razmišljamo onda su to dodatni makro parametri koji opisuju stanje sustava. Raspored knjiga i probava psa i mačke nisu isti svijet.

1.3 Entropija u teoriji informacija

U ovom odjeljku ćemo u najkraćim crtama dovesti u vezu entropije u fizici i teoriji informacija. Naziv entropija u teoriji informacija sugerirao je von Neumann kad ga je Shannon, autor informacijske entropije ipitao kako da nazove svoju funkciju.

Nazovite to entropijom iz dva razloga. Kao prvo, vaša distribucija već se koristi u statističkoj mehanici pod tim imenom. Ono što je još važnije je da nitko zapravo ne zna što je entropija, tako da ćete u raspravi uvijek imati prednost,

odgovorio je von Neumann.

Teorija informacija proučava slanje i primanje informacija putem komunikacijskih kanala. Osnovna poteškoća u takvoj komunikaciji je ta da se signal deformira, kažemo da je prisutan šum, a tada može postati nejasno kakav je signal poslan. To se dešava u komuniciranju putem mobitela kad ne razumijete sugovornika/cu jer se neka slova ili cijele riječi gube u transmisiji.

Jedan od načina kako doskočiti toj poteškoći je taj da se osnovni signal dodatno ukrašava i opisuje — kodira, a nakon transmisije, primljen signal se dekodira i nastoji se dokučiti njegova izvorna struktura.

Ideja kodiranja na neki je način sadržana u govornom jeziku kad usprkos nekoretno irečene ili zapisane rečenice shvaćamo njenu poruku. Na primjer pisanu poruku: "Skava pcita somve jtau ltei" nije teško prepoznati iz jednostavnog razloga što ona u sebi nosi više podataka nego što je nužno za prepoznavanje njenog smisla. Tu su prisutne pauze između riječi, samoglasnici su i dalje uz suglasnike i mozak je u stanju dekodirati njen smisao. Ovdje je rečnica niz znakova, ali ona može biti i niz nula i jedinica koje se pohranjuju na disk kao sadržaj neke datoteke. Kod zapisivanja i kasnije kod čitanja, ta datoteka može biti pročitana sa smetnjom i stoga je korektno čitanje datoteke izazov za proizvođače memorije za pohranjivanje podataka.

Shannon je (1940) razmišljao o ulozi vjerojatnosti pojavljivanja znaka x iz nekog alfabeta? Ako je ta vjerojatnost $p(x)$, onda je *informacijski sadržaj* tog znaka, u oznaci $I(x)$, jednak $I(x) = \log \frac{1}{p(x)} = -\log p(x)$. To znači da mala vjerojatnost donosi iznenađenje i time više doprinosi informacijskom sadržaju nego kad je ta vjerojatnost velika. Vjerojatnost $p(x)$ ovisi o kontekstu naravno.

Kao ilustraciju gore rečenog, zamislite da ste na godišnjem odmoru usred ljetne sezone i svakodnevno pratite temperaturu mora. Podatak da je temperatura mora 25°C vam ne predstavlja neku informacijsku novost, ali ako vam netko kaže da ona iznosi 15°C to vam predstavlja iznenađenje jer je vjerojatnost takvog podatka usred ljeta vrlo mala. Informacijski sadržaj tog podatka je vrlo velik, tim više ako obožavate brćkanje u toploj vodi.

Ako promatramo konačni alfabet X , tj. skup znakova koje koristimo za prijenos informacija onda je očekivano iznenađenje jednako očekivanoj vrijednosti slučajne varijable $I(x)$ i

iznosi

$$H(p) = -k \sum_{x \in X} p(x) \log p(x), \quad (20)$$

gdje je k neka konstanta koja ima značenje jedinice informacijskog sadržaja. Ako se uzme $k = \log_r$, onda se gornja formula može pisati u formi

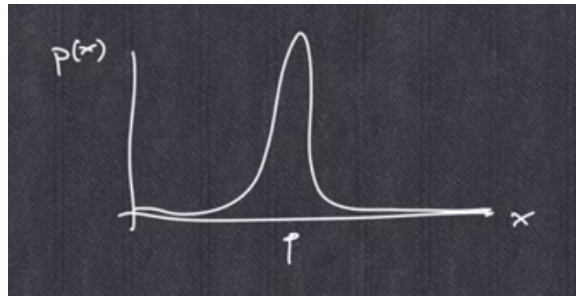
$$H(p) = - \sum_{x \in X} p(x) \log_r p(x). \quad (21)$$

Za alfabet od dva znaka uzima se $r = 2$, a jedinica informacijskog sadržaja naziva se 1 bit.

Shanon nije poznao termodinamiku i nije znao da je Gibbs identičnom formulom već definirao entropiju kasnije nazvana Gibbsova entropija.

Značenje Shannonove entropije H je ilustrirano slikom 8 na kojoj je prikazana distribucija vjerojatnosti vrlo male disperzije. Za takvu vjerojatnost, podatak koji je najučestaliji, grubo govoreći, je uvijek jedan te isti i on ne predstavlja iznenađenje. To je alfabet *niskog*

Slika 8: Alfabet niskog informacijskog sadržaja.



informacijskog sadržaja. Ako slušate nekog tko stalno ponavlja jedno te isto imate osjećaj da vam ne govori ništa novog. Nasuprot tome, distribucija vjerojatnosti s velikom disperzijom predstavlja alfabet *visokog informacijskog* sadržaja.

Gornja ilustracija ukazuje na teorem kojeg navodimo bez dokaza.

Teorem 1.6. *Neka je X alfabet od n simbola.*

1. *Minimalna vrijednost entropije jednaka je 0 i postiže se u slučaju kad postoji simbol x s vjerojatnošću 1.*
2. *Maksimalna entropija postiže se za uniformnu distribuciju $p(x) = 1/n, \forall x \in X$.*

Sličnosti i razlike između entropije u fizici i teoriji informacija Možda nije na odmet istaknuti razliku u interpretaciji iste formule u klasičnoj (fenomenološkoj) termodinamici i teoriji informacija. Shannonova entropija je maksimalna za uniformnu distribuciju (1.6), dok je u termodinamici entropija veća ako postoji termička neravnoteža, tj. ako postoji mogućnost iskorištavanja te neravnoteže u formi pokretanja strojeva.

S druge strane, Gibbs i Shannon nude istu interpretaciju.

Postoje razni aksiomatski pristupi Shannonovoj entropiji, tj. popis svojstava koji ju jednoznačno određuju, ali to nadilazi ciljeve i namjenu ovog teksta.

1.4 Neki zaključak

Materija kao struktura podataka. Poveznica Shannonove entropije sa strukturom materije ako je takvo nešto razmatrano.

Literatura

- [1] OpenStax. University physics volume 2 by openstax physics. May 2019.
- [2] F. S. Roberts. *Measurement Theory*. Addison Wesley, Reading, Ma, 1979.