

## Het mysterie van de entropie

De thermodynamica, ofwel de warmteleer is een van de grote triomfen van de negentiende eeuwse fysica. Met de thermodynamica kan niet alleen worden uitgerekend hoe efficiënt bijvoorbeeld een stoommachine kan zijn maar ook worden voorspeld hoeveel warmer het water geworden is beneden aan een waterval. De oorsprong van de natuurkundige theorie is te herleiden tot de thermodynamica en haar ontwikkeling in de negentiende eeuw.

De thermodynamica is oorspronkelijk een stoommachine-theorie; de ontwikkeling ervan begon met de publicatie uit 1824 van Sadi Carnot (1796-1832): "*Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*" ("Gedachten over het voortstuwende vermogen van vuur en over de machines die ertoe geëigend zijn om dit vermogen te ontwikkelen"). Carnot, die de zoon van een minister van oorlog onder Napoleon was, was geïrriteerd over de technologische achterstand van Frankrijk na de val van Napoleon, vooral wat de stoommachine betrof. Hij besloot om grondig uit te zoeken wat de maximale efficiëntie was van een stoommachine en welke concepten daarvoor belangrijk waren. Hoewel hij een theorie over warmte aanhang die later fout bleek te zijn waren zijn concepten over stoommachinecycli van groot belang voor de ontwikkeling van de thermodynamica door Clausius, Joule and Thomson, twintig jaar later.

### De tweede hoofdwet

Van een aantal begrippen, zoals warmte, temperatuur, energie, had men voordat de thermodynamica werd ontwikkeld geen vastomlijnd idee. De thermodynamica gaat over deze begrippen, zij het dat er iets wordt aangenomen over het bestaan van moleculen. Er zijn twee belangrijke hoofdwetten. De eerste hoofdwet is de bekende wet van behoud van energie, die vastlegt dat de totale energie van het heelal altijd behouden blijft, in welke vorm dan ook.

De tweede hoofdwet lijkt concreet, er kan geen machine gebouwd worden die warmte uit de omgeving absorbeert en daaruit kracht genereert. Deze hoofdwet impliceert echter wel het bestaan van een ander begrip, dat lijkt op energie.

### Entropie.

De entropie is, in deze zin, een maat voor de energie die niet kan worden omgezet in arbeid (bruikbare kracht) en dus verloren gaat aan de omgeving: de tweede hoofdwet legt dus vast dat de entropie bij elke handeling gelijk blijft, of toeneemt.

De thermodynamica had warmte aan mechanische energie gekoppeld via temperatuur en entropie; iets wat erg handig is voor het maken van een stoommachine.

Bovendien was de thermodynamica was een prachtige allesomvattende theorie, hoewel er een schoonheidsfout aan te merken was, niemand wist wat entropie eigenlijk was.

### **Is natuurkunde exact?**

De kwestie van het wezen van de entropie werd opgelost door de ontdekkingen van de Oostenrijkse fysicus Ludwig Boltzmann (1844-1906) die in de jaren zeventig en tachtig van de negentiende eeuw zijn statistische mechanica introduceerde. Hij benaderde natuurkunde op een totaal andere manier.

Boltzmann kwam met een theorie waarin hij voorspelde dat een grote hoeveelheid moleculen samen het beste met statistiek kunnen worden beschreven. Deze statistische beschrijving voorspelde dat er 'een grote kans' is dat de tweede hoofdwet van de thermodynamica gevolgd werd. Bijvoorbeeld, de kans dat een gram water iets ronduit tegen de tweede hoofdwet in doet *gedurende de leeftijd van het heelal* is te verwaarlozen.

Hij introduceerde deze theorie in een tijd waarin het bestaan van moleculen nog steeds betwist werd. Belangrijker nog is dat voor Boltzmann's theorie de fysica benaderd vanuit het idee dat haar wetten absoluut geldig waren en dat de voorspellingen van deze wetten in principe perfect waren. Het statistische karakter van deze theorie stuitte op heftig verzet van de fysici uit die tijd, die niet gewend waren aan natuurwetten die niet absoluut geldig waren. Karakteristiek voor de twintigste eeuwse fysica werd echter, dat het toeval niet uitgesloten werd. Toeval een centraal element geworden in veel moderne theorieën.

### **Bewegingsruimte en wanorde**

In de statistische mechanica van Boltzmann staat het begrip entropie voor de totale 'bewegingsruimte' van de moleculen. Omdat er zo ontzettend veel moleculen zijn, zullen de moleculen overal zitten waar ze kunnen zitten. De maat voor waar ze kunnen zitten is de bewegingsruimte, die Boltzmann definieerde als de entropie. Nu wordt het begrip entropie, de bewegingsruimte, vaak geassocieerd met wanorde. Dit is niet geheel onterecht; vaak houdt het volledig benutten van de bewegingsruimte namelijk in, dat het systeem ernaar streeft om de deeltjes langs elkaar heen te laten bewegen. In onze belevingswereld komt dit bijvoorbeeld overeen met het feit dat een woning altijd vanzelf stoffiger wordt en nooit andersom het wordt nooit spontaan schoner. Men moet arbeid verrichten om het schoon te maken.

Het smelten van ijs is een andere illustratie van wanorde door entropie

In ijs zitten de watermoleculen aan elkaar vast doordat ze elkaar in specifieke richtingen sterk aantrekken. Als de temperatuur hoger dan 0 graden Celsius wordt, krijgen de deeltjes genoeg energie om los te komen uit deze aantrekkingskracht en gaat de entropie domineren, de deeltjes gaan langs elkaar heen bewegen (omdat ze dan de meeste bewegingsruimte hebben) en ijs wordt vloeibaar.

Omdat het niet mogelijk is uit de wanordelijke bewegingen van moleculen arbeid terug te winnen, komt dit idee van entropie overeen met dat van de tweede hoofdwet van de thermodynamica. Men hoeft nu alleen nog uit te rekenen hoeveel manoeuvreerruimte er tot elk molecuul ter beschikking staat om alles te weten te komen over de gedragingen van een materiaal. Helaas is dat niet zo eenvoudig.

## **Virtuele experimenten**

De statistische mechanica is zeer succesvol gebleken. Met behulp van deze theorie zijn in de loop van de twintigste eeuw praktisch alle evenwichtsfenomenen die te maken hebben met wisselwerkingen tussen grote aantallen deeltjes bestudeerd. Verklaringen voor het bestaan van allerlei fases (toestanden van stoffen) en Faseovergangen (toestandswisselingen van stoffen zoals het smelten van ijs) zijn goed te begrijpen door het inzicht en het theoretische kader dat de statistische mechanica biedt.

Het is over het algemeen echter onmogelijk gebleken om exacte oplossingen van de statistische mechanica te krijgen met puur theoretische overwegingen. De manier om deze exacte oplossingen te berekenen bestaat wel, maar is vaak wiskundig te moeilijk om uit te voeren. In plaats van naar deze exacte oplossingen te streven is het handiger gebleken om slimme aannames te maken en daarop gebaseerde vereenvoudigingen toe te passen om wiskundige problemen te omzeilen. In de jaren vijftig kwam er een nieuw hulpmiddel ter beschikking van fysici. Computers werden gebruikt om virtuele experimenten uit te voeren die de werkelijkheid simuleren. Deze simulaties waren gebaseerd op de theorie van de statistische mechanica en rekenden gewoonweg uit wat voorheen onmogelijk was op te lossen met pen en papier. Ze maakten het voor het eerst mogelijk experimenten te doen op modellen in plaats van op echte gassen, vloeistoffen en vaste stoffen. Een beperking van simulaties is dat ze, in vergelijking met de natuur, langzaam zijn. Daarom is het extreem tijdrovend om echte moleculen te simuleren en vaak moeten we het doen met vereenvoudigde versies. Van deze model-moleculen kan men dan nagaan of ze een gas- en een vloeistoffase hebben, wanneer ze een kristal vormen, enzovoort. Het nadeel van de eenvoud van de model-moleculen kan dan ook een voordeel worden: als je het eenvoudigste model-molecuul dat een bepaalde eigenschap geeft aan het systeem als geheel (het kristalliseert bijvoorbeeld), kan je er achter komen wat voor die eigenschap belangrijk is en waardoor het veroorzaakt wordt.

## **Naslagwerk uit een studie “Entropie**