

Entropie in de Kosmos

De enige manier om onze entropie te verkleinen is onze kennis vergroten

Per stoommachine naar de Kosmos

2-2-2020

N. Roos

Clausius: "I propose that S be taken from the Greek words, 'en-tropie' [intrinsic direction]. I have deliberately chosen the word entropy to be as similar as possible to the word energy: the two quantities to be named by these words are so closely related in physical significance that a certain similarity in their names appears to be appropriate".

Wheeler: "It from bit. Otherwise put, every it — every particle, every field of force, even the space-time continuum itself — derives its function, its meaning, its very existence entirely — even if in some contexts indirectly — from the apparatus-elicited answers to yes-or-no questions, binary choices, bits. It from bit symbolizes the idea that every item of the physical world has at bottom — a very deep bottom, in most instances — an immaterial source and explanation; that which we call reality arises in the last analysis from the posing of yes-no questions and the registering of equipment-evoked responses; in short, that all things physical are information-theoretic in origin and that this is a participatory universe".

Inhoud

Entropie in de Kosmos	1
<i>De enige manier om onze entropie te verkleinen is onze kennis vergroten</i>	1
Per stoommachine naar de Kosmos	1
2-2-2020	1
N. Roos.....	1
1. Introductie	3
1.1 Wat is Entropie.....	3
1.2 Over dit document.....	3
2. Historische achtergrond en ontwikkeling van het begrip Entropie	5
2.1 De wet van Boyle-Gay-Lussac en het begrip temperatuur.....	6
2.2 De eerste hoofdwet van de TD, Energie gaat niet verloren	8
2.3 De warmtemachine van Carnot.....	9
2.4 Een nieuwe toestandsvariabele: de Entropie	13
2.5 Wat is Entropie, een aanloopje naar Boltzmann's interpretatie	14
2.6 De wet van Boltzmann: $S = k_B \ln W$	15
2.7 Twee problemen met Boltzmann's wet die de kwantummechanica aankondigen.....	15
2.8 Interpretatie van Boltzmann's wet: Entropie als "Missing Information", of Shannon Entropie.....	18
2.9 Gibbs' entropie.....	20

2.10 Shannon's entropie	20
2.11 De kwantummechanische basis van de thermodynamica	20
2.12 Maximum Entropie principe voor evenwichtstoestanden	21
2.13 Entropie en het leven op aarde.	23
2.14 Informatie is een fysische grootheid (zie ook Appendix 8).	23
3. Entropie in de Kosmos	24
3.1 Entropie in het vroege heelal.....	25
3.2 De Entropie verandert niet door de uitdijning van het heelal.	25
3.3 Zwaartekracht in een kritisch heelal.....	26
3.4 De zwaartekracht en thermodynamica.	27
3.5 Entropie in het vroege heelal.....	28
3.6 Entropie van sterren en sterrenstelsels.	30
3.7 Entropie van zwarte gaten.	31
3.8 De maximale entropie van het heelal	33
3.9 De temperatuur van de Horizon en de versnelde uitdijning van het heelal.....	34
3.10 Entropie en de richting van de tijd (The Arrow of Time).	34
4. Wat is een Entropische kracht (Entropy als potentiaal).	36
4.1 De dronkemansloop	36
4.2 De wet van Hooke	36
4.3 Zwaartekracht als Entropische kracht.	37
Appendix 1: Informatie $\propto \ln W$	38
Appendix 2. Onderscheidbaarheid van deeltjes.	40
Appendix 3. Gibbs'entropie en de entropie van Clausius	41
Appendix 4: Boltzmann en Gauss verdeling afgeleid uit het maximum entropie principe	42
Appendix 5. Opwarmer over Entropie en Informatie.....	44
A 5.1 De dronkemansloop.....	44
A 5.2 Deeltjes verdeeld over compartimenten	45
A 5.2.1 Op hoeveel manieren kun je 3 verschillende deeltjes op een rij zetten.....	45
A 5.2.2 Op hoeveel manieren kun je 3 identieke deeltjes op een rij zetten.	46
A 5.2.3 Verdeling van N ongelijke deeltjes over n bakjes.	46
A5.2.4 Verdeling van N identieke deeltjes over n bakjes	46
A5.2.5 Verdeling van deeltjes in ongelijke groepen en Shannon's formule.....	46
Appendix 6. Toestandsvariabelen, Kringintegralen en Perfecte Differentialen.....	48
Appendix 7. Maximale Entropie en het Viraal Evenwicht.	50
Appendix 8. Gibbs paradox en kwantum mechanica.	53
Appendix 8. Veel gebruikte grootheden en constanten.....	61

1. Introductie

1.1 Wat is Entropie

Iemand trapt een voetbal naar je toe. De voetbal rolt over de grond en stopt dan. In de 19^e eeuw heeft men een antwoord gegeven op 2 belangrijke natuurkundige vragen: 1) hoe komt het dat de bal tot stilstand komt, en 2) waarom zien we het omgekeerde proces nooit, waarom gaat de bol nooit spontaan rollen?

Het antwoord op de 1^e vraag is de wet van behoud van Energie (dit is ook de 1^e hoofdwet van de thermodynamica). De bal draagt zijn bewegingsenergie over aan de omgeving (ondergrond, lucht) en inwendige energie van de bal zelf. De bewegingsenergie van de bal wordt omgezet in warmte, ofwel bewegingsenergie van moleculen, maar de totale hoeveelheid energie verandert niet.

Het antwoord op de 2^e vraag is de 2^e hoofdwet van de thermodynamica: de Entropie neemt toe. Entropie is een lastig begrip. Het heeft er mee te maken dat we begonnen met een hoeveelheid gerichte energie die we konden gebruiken om de bal in beweging te brengen en eindigen met een hoeveelheid warmte, ofwel ongerichte energie. Warmte kunnen we wel gebruiken om machines in beweging te brengen, maar daarvoor hebben we altijd een temperatuurverschil nodig. Gerichte energie heeft de neiging over te gaan in ongerichte energie. Warmte stroomt alleen van hoge naar lagere temperatuur. In dit document gaan we proberen te begrijpen wat dat met entropie te maken heeft en wat entropie precies is.

Laten we nog een ander voorbeeld nemen. Het speelkwartier is begonnen en de kinderen staan in de starthouding bij de deur naar het schoolplein. Als het startsein gegeven wordt rennen ze allemaal in dezelfde richting, nl door de deur naar buiten. Even later rennen ze kriskras over het plein of staan ergens te babbelen. De kans is heel klein dat ze aan het eind van het speelkwartier bij toeval weer naar binnen rennen. Hetzelfde gebeurt als we een gaswolkje vanuit een flesje in een kamer loslaten. De moleculen verspreiden zich en de kans dat ze bij toeval weer in het flesje belanden is zo goed als nul. De verdeling van het gas is een onomkeerbaar (irreversibel) proces waarbij de Entropie is toegenomen. Entropie kun je definiëren als de hoeveelheid informatie die je nodig hebt om een toestand tot in detail te beschrijven. Als je de positie van de kinderen tot op 1 meter wilt beschrijven dan is dat gemakkelijk zolang ze zich binnen 1 meter van de schooldeur bevinden. Als ze zich ergens op een afstand van 1 tot 30 meter van die schooldeur bevinden is het aantal mogelijke posities met een factor $30 \times 30 = 900$ toegenomen. Je hebt dus (voor ieder kind) meer informatie nodig om de positie aan te kunnen geven. Voor hun snelheden geldt overigens net zo iets. Als het spelkwartier eenmaal begonnen is zal er snel een nieuwe evenwichtssituatie ontstaan waarbij de Entropie groter is dan toen het startsein klonk. Entropie heeft te maken met het aantal mogelijkheden om de kinderen over het schoolplein te verdelen. Voor het startsein staan ze op een kluitje (ook wel de “macrostate” genoemd) en is het aantal manieren waarop ze op een kluitje staan (het aantal “microstates” dat bij die “macrostate” hoort) beperkt. Als het startsein gegeven is en de kinderen zich over het plein verdeeld hebben (de nieuwe “macrostate”) is het aantal manieren waarop dat kan (het aantal “microstates” behorende bij die “macrostate”) veel groter. De Entropie is toegenomen.

1.2 Over dit document.

Het begrip Entropie komt uit de thermodynamica en had aanvankelijk (19^e eeuw) vooral te maken met de vraag hoe je zo efficiënt mogelijk warmte kon gebruiken om een machine arbeid te laten leveren. In de 20^{ste} eeuw is het doorgedrongen in de kosmologie en de theorie van zwarte gaten. Veel mensen hebben inmiddels wel eens gehoord van het begrip Entropie. Ze weten dan vaak ook nog dat Entropie bijna altijd toeneemt en dat dat te maken heeft met onze ervaring dat de tijd een richting lijkt te hebben. De wetten van de natuurkunde zijn symmetrisch in de tijd. Het maakt niet uit of een proces naar de toekomst verloopt of naar het verleden. Toch zien we dat veel gebeurtenissen onomkeerbaar zijn, een ei breekt, maar wordt zelden spontaan weer heel, een gaswolk die ontsnapt komt zelden weer terug in de fles. Die onomkeerbaarheid wordt beschreven door de 2^e hoofdwet van de thermodynamica: Bij niet omkeerbare processen neemt de Entropie toe. Het verschil tussen verleden en toekomst lijkt het gevolg te zijn van deze 2^e hoofdwet. Deze wet geldt altijd en overal en Clausius, de uitvinder van het woord Entropie concludeerde dat de Entropie in het heelal moet toenemen, met andere woorden dat de entropie bij ons neemt toe omdat het heelal ooit is begonnen in een toestand van lage entropie.

Eén van de grote vragen in de kosmologie is: wat is de entropie van het heelal en neemt die inderdaad toe in de loop van de evolutie van het heelal. Men heeft wel verondersteld dat evolutie van het heelal van een lage naar hoge entropie de reden is dat de tijd een richting lijkt te hebben. We zullen zien dat de entropie in het heelal inderdaad toeneemt en dat de zwaartekracht daar de hoofdrol bij speelt. Dat komt het sterkst uiting in de vorming van zwarte gaten.

Zwarte gaten werpen een nieuw licht op het begrip Entropie. Zwarte gaten blijken een temperatuur te hebben, en hun entropie is recht evenredig met hun oppervlak. Hun entropie is enorm en ze bevatten dan ook verreweg het grootste deel van de totale entropie van het heelal. Ook in de kwantum mechanica speelt Entropie een steeds belangrijkere rol. De Entropie van een zwart gat lijkt verband te houden met de Entropie van kwantummechanische verstrengeling. Ruimte en tijd (de ruimtetijd) zouden zelfs het resultaat kunnen zijn van kwantummechanische verstrengeling. Misschien leidt de ontwikkeling van dergelijke ideeën uiteindelijk tot een verzoening tussen de 2 grote theorieën van de 20^{ste} eeuw: de gravitatie theorie van Einstein en de kwantummechanica.

<https://www.knowablemagazine.org/article/physical-world/2019/quantum-origin-spacetime>

We zullen beginnen met een korte beschrijving van de historische achtergrond van het begrip Entropie. Vervolgens bespreken we kort de ideale gaswet, de eerste hoofdwet van de thermodynamica (energiebehoud), en de aanloop naar het begrip Entropie door Carnot en Clausius. Boltzmann gaf het begrip Entropie een nieuwe inhoud met zijn statistische beschrijving van de thermodynamica. Gibbs's rondde dit theoretisch werk af. Gibbs ontdekte ook de beroemde Gibbs paradox. Die paradox werd opgelost door de kwantummechanica die leerde dat de zgn. "faseruimte" van een deeltje is opgedeeld in cellen ter grootte van de Planck constante. Eigenlijk is dit een direct gevolg van de onzekerheidsrelatie van Heisenberg. Halverwege de 20^{ste} eeuw gaf Shannon een interpretatie van het begrip Entropie vanuit de Informatie theorie. Zo interpreteren we nu Entropie uiteindelijk als "Missing Information", ofwel het aantal vragen dat we moeten stellen om er achter te komen hoe een macroscopisch systeem er op microscopische schaal uitziet. We bespreken het geval van de dronkaard die na het verlaten van het café de weg kwijt is en stappen in willekeurige richting maakt. We weten dat hij bij het café begint, maar als de tijd vordert kunnen we steeds minder zeggen over zijn afstand tot het café. De Missing Information = Shannon entropie neemt toe.

Vervolgens passen we onze kennis toe op de vraag hoe het leven op aarde kon evolueren in een wereld waarin de entropie toeneemt, en op de vraag hoe de entropie van het heelal zich in het standaard kosmologie model ontwikkeld. De zwaartekracht blijkt daarbij een bijzondere rol te vervullen die wel heel nadrukkelijk tot uiting komt in de vorming van zwarte gaten.

Dit document bevat een flink aantal Appendices waarin een aantal afzonderlijke onderwerpen die aan de orde komen nader uitgewerkt worden. Ze zijn bedoeld voor de lezer die een aantal zaken beter – en (onvermijdelijk) met wat meer wiskunde - wil begrijpen.

Degene die zich verder willen verdiepen in Entropie-Informatie en de relatie met de moderne fysica raad ik het artikel “*The Physics of Information*” by F. ALEXANDER BAIS AND J. DOYNE FARMER aan (<https://arxiv.org/abs/0708.2837>).

2. Historische achtergrond en ontwikkeling van het begrip Entropie

In het begin van de 19^e eeuw wist men dat energie in verschillende vormen (warmte, arbeid, enz) voor kon komen, maar dat de som van die energievormen constant bleef. Dat is de eerste hoofdwet van de thermodynamica. Met warmte kon je machines aandrijven die arbeid leverden. Ook wist men dat warmte van hoge naar lage temperatuur gaat, maar niet andersom. Dat is een voorbeeld van de 2^{de} hoofdwet van de thermodynamica. Die wet zorgt er voor dat een machine die wordt aangedreven door warmte van een bepaalde temperatuur altijd ook warmte moet afstaan bij een lagere temperatuur. Zo’n machine levert arbeid via een zich herhalend (cyclisch) proces, zoals bijvoorbeeld een zuiger die heen en weer beweegt in een cilinder gevuld met gas. Het gas in de cilinder wordt opgewarmd waardoor de druk van het gas toeneemt en de zuiger naar buiten wordt gedrukt. Dat levert een bepaalde hoeveelheid arbeid (energie) op. Vervolgens moet de zuiger weer terugkomen naar zijn oude positie. Dat kost weer eenzelfde hoeveelheid energie tenzij de temperatuur van het gas verlaagd wordt. De machine neemt dus warmte op bij een hoge temperatuur, produceert daarmee arbeid, en staat vervolgens warmte af bij een lagere temperatuur om de cyclus rond te maken. Een praktische vraag hierbij is dan natuurlijk “hoe kun je dit proces - bijvoorbeeld in een stoommachine - zo efficiënt mogelijk maken”. Het theoretisch onderzoek van dit proces door Carnot en Clausius leidde tot de ontdekking van een nieuwe fysische grootheid die de toestand van het gas in de cilinder beschrijft, een zgn. toestandsvariabele. Toestandsvariabelen zoals druk, temperatuur, volume en interne energie beschrijven de (evenwichts)toestand van het gas.

Toestandsvariabelen hangen niet af van de manier waarop die toestand tot stand is gekomen en kunnen wiskundig gebruikt worden om de veranderingen in de toestand van het gas te beschrijven als er geen invloeden van buitenaf zijn (zie Appendix 6). Clausius noemde de nieuwe toestandsvariabele de “Entropie” Hij koos met opzet een naam die veel lijkt op Energie, omdat hij vond dat het fysisch belang van de 2 grootheden vergelijkbaar was. De nieuwe grootheid duidde hij aan met de letter S . Als het gas met een bepaalde temperatuur T een (kleine) hoeveelheid warmte δQ opneemt dan is de toename van de entropie $dS = \delta Q/T$ (zie 2.4). In tegenstelling tot de energie bestaat er geen behoud van Entropie. Clausius trok de conclusie dat de entropie alleen gelijk zou blijven in een geïdealiseerde reversibele machine, waarin alle processen omkeerbaar zijn. Wanneer we te maken hebben met niet-omkeerbare processen, zoals een scheut koud water in je hete thee, zal er een nieuw evenwicht ontstaan (met een nieuwe temperatuur) waarin de entropie groter is dan voorheen.

Clausius’ idee dat Entropie zeker zo belangrijk is als Energie is in de 20^{ste} en 21^{ste} eeuw steeds duidelijker geworden. Aan het einde van de 19^e eeuw ontwikkelde Boltzmann de statistische

thermodynamica waarin de statistische eigenschappen (verdeling in de ruimte, snelheidsverdeling) van de deeltjes waaruit het gas bestaat wordt bestudeerd en in relatie gebracht met de toestandsvariabelen. Die variabelen beschrijven een zgn “macrostate”. Als je zo’n macrostate microscopisch zou bekijken zie je dat er heel veel mogelijkheden zijn om zo’n macrostate te realiseren. Er zijn dus heel veel “microstates” die allemaal dezelfde macrostate realiseren. Boltzmann kwam tot de conclusie dat de Entropie van een evenwichtstoestand (macrostate) een maat was voor het aantal microstates ($\mathbb{W}$) dat overeenkomt met een macrostate. Zijn beroemde formule is op zijn grafsteen gezet:

$$S = k_B \ln \mathbb{W}$$

waarin k_B de Boltzmann constante is (zie 2.6. Zie Appendix 1 voor een korte uitleg over de logaritme functie). Boltzmann was nog niet bekend met de kwantum theorie. Toch sluit zijn idee goed bij die theorie aan omdat in de kwantummechanica de ruimte (zowel in positie als in snelheid en energie) uit discrete cellen of kwanta bestaat. Je kunt het aantal microstates dus tellen en W zal altijd een geheel getal zijn. In een recent leerboek ((Binney & Skinner, “The Physics of Quantum Mechanics”) worden de eerste 2 hoofdwetten van de thermodynamica zelfs op tamelijk eenvoudige wijze afgeleid uit de kwantummechanica.

Tegenwoordig is het begrip Entropie vooral gebaseerd op informatie theorie. Shannon (1948) is de vader van het begrip Entropie in de informatietheorie. Stel dat je 1 deeltje (een roulettdeballetje) hebt en 37 vakjes (op de roulettetafel). Zolang je niet weet in welk vakje het balletje ligt (de microstate) heb je te maken met een macrostate waarin $W = 37$. Shannon zou de vraag stellen: hoeveel bits aan informatie mis ik in dit geval, of, hoeveel ja/nee vragen moet ik stellen om er achter te komen waar het balletje ligt. Shannon’s antwoord zou dan zijn: Dat aantal is evenredig met $\ln \mathbb{W}$ (zie 2.10 en Appendix 1 en 5). Entropie wordt dan een maat voor de hoeveelheid ontbrekende informatie. Een ander praktisch voorbeeld waarin Boltzmann en Shannon dezelfde toestand beschrijven vanuit een verschillend perspectief is het instorten van een gebouw. Een gebouw is een geordende stapel stenen, maar een ingestort gebouw niet. Boltzmann zou zeggen dat de entropie van de nieuwe toestand (volgens zijn definitie) veel groter is dan de oude omdat het aantal mogelijkheden waarop je een stapel stenen kan maken veel groter is dan het aantal manieren om met die stenen het gebouw te maken. Shannon zou zeggen dat de entropie veel groter is geworden omdat het aantal ja/nee vragen dat je zou moeten stellen om de nieuwe situatie precies te beschrijven (het aantal bits aan informatie) veel groter is dan toen het gebouw nog overeind stond. Arie Ben Naim leidt de thermodynamische Entropie volledig af van het begrip Missing Information (of de Shannon Entropie). De kwantum mechanica kan daarbij als uitgangspunt genomen worden. (zie 2.11).

2.1 De wet van Boyle-Gay-Lussac en het begrip temperatuur.

Begin 19^e eeuw kende men al de wet van Boyle-Gay-Lussac (wet van BGL) die zegt dat voor de druk P , volume V , en temperatuur T van een afgesloten hoeveelheid gas geldt dat

$$\frac{PV}{T} = \text{constant}$$

Tegenwoordig schrijven we deze wet vaak als

$$PV = Nk_B T$$

waarin N het aantal gasdeeltjes en k_B de constante van Boltzmann is. Deze “ideale gaswet” geldt voor gasdeeltjes die zich als harde bolletjes gedragen en alleen elastische botsingen met elkaar en met de wand van het vat hebben. Het wordt wat ingewikkelder als ze elkaar gaan aantrekken of afstoten, maar daarover maken we ons nu geen zorgen.

Merk op dat in de vergelijking die hierboven staat 2 energieën met elkaar worden vergeleken. Kijk maar naar de eenheden. De druk P is een kracht per oppervlakte: F/Opp . Als je dat vermenigvuldigt met het volume krijg je kracht maal lengte en dat heeft de eenheid van energie. Het rechterlid heeft dus ook de eenheid van energie. We zullen verderop zien dat het rechterlid geschreven kan worden als het product van entropie en temperatuur. De entropie van het gas is dus

$$S = Nk_B$$

Maar daarover later meer.

De relatie met energie wordt verder uitgewerkt in de zogenaamde “kinetische gastheorie”, waarin de gasdeeltjes als rondvliegende harde bolletjes beschreven worden. In deze theorie, ontwikkeld o.a. door Maxwell en Boltzmann botsen deeltjes onderling en tegen de wand van het vat en oefenen daardoor druk uit op de wanden van het vat. De deeltjes bewegen met verschillende snelheden door elkaar heen, maar hun gemiddelde kinetische energie verandert niet. Hoe weten we nu welke snelheden de deeltjes hebben? Net als de verdeling van de lengtes van Nederlanders kunnen we beginnen met 2 eigenschappen te bekijken: de gemiddelde waarde van de snelheid $\bar{v}$ en de gemiddelde waarde van de snelheid in het kwadraat $\overline{v^2}$. De gemiddelde snelheid is gelijk aan 0 en $\overline{v^2}$ is de gemiddelde kinetische energie van de deeltjes gedeeld door $\frac{m}{2}$, waarbij m de massa van een deeltje is. We kunnen de totale kinetische energie van de deeltjes schrijven als

$$E_{kin} = \frac{1}{2} N m \overline{v^2}$$

De kinetische energie is verdeeld over de 3 richtingen: $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}$

Opmerking: de snelheidsverdeling heeft een Gaussische vorm, d.w.z. dat het aantal deeltjes met snelheid tussen v en $v + dv$ gegeven evenredig is met $e^{-v^2} dv$ (zie Appendix 4). Die verdeling wordt de Maxwell-Boltzmann verdeling genoemd.

We kunnen nu de druk uitrekenen die de deeltjes op de wand van een kubus (volume $V = l^3$) uitoefenen. Neem de wand die loodrecht op de x-richting staat met oppervlak $A = l^2$. Als een deeltje daartegen aan botst draagt het een impuls op de wand over van $\Delta p = 2mv_x$, waarin v_x de snelheid in de x-richting is (loodrecht op de wand). De botsingstijd is de tijd die het deeltje nodig heeft om van een afstand $d = \frac{l}{2}$ (gemiddeld) naar de wand te vliegen en terug naar zijn oorspronkelijke afstand tot de wand: $\Delta t = 2d/v_x$. De uitgeoefende kracht wordt $\Delta p/\Delta t = m v_x^2/d$. Als we de bijdrage van alle deeltjes die naar de linker wand (dat zijn er $N/2$) bewegen bij elkaar optellen vinden we voor de totale kracht:

$$F = N m \overline{v_x^2}/l = \frac{Nm\overline{v^2}}{3l}$$

De druk is dan

$$P = \frac{F}{A} = \frac{Nm\overline{v^2}}{3lA} = \frac{Nm\overline{v^2}}{3V}$$

Ofwel

$$PV = \frac{1}{3} N m \overline{v^2}$$

Vergelijken we dit nu met de wet van Boyle-Gay-Lussac dan zien we dat de temperatuur niets anders is dan een maat voor de gemiddelde kinetische energie van de deeltjes

$$k_B T = \frac{1}{3} m \overline{v^2}, \quad \text{of} \quad \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m \overline{v^2}, \quad \text{en} \quad PV = N k_B T$$

De temperatuur is dus een maat voor de gemiddelde kinetische energie van de gasdeeltjes. Dat wist men in het begin van de 19^e eeuw nog niet, maar men wist wel dat energie een behouden grootte was en dat warmte een vorm van energie was.

Note: de 3 in het linker lid staat voor de 3 richtingen waarin het deeltje kan bewegen. moleculen kunnen ook vibreren en roteren. Energie kan dan (naast beweging in 3 richtingen) ook opgenomen worden in andere “vrijheidsgraden zoals rotatie (2 extra vrijheidsgraden) en vibratie (2 vrijheidsgraden). Het getal 3 wordt dan vervangen door 3+2+2=7.

Met de laatste formule kunnen we nu ook de interne energie U van het gas uitrekenen:

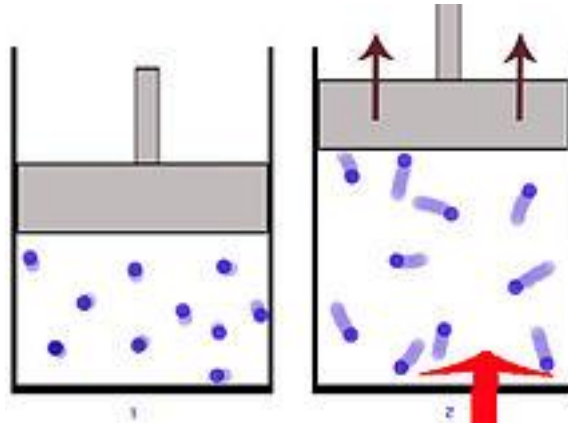
$$U = N \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} S T$$

Variabelen zoals P, V, T, U en dus ook S worden wel “toestandsvariabelen” genoemd. Dat zijn variabelen die de toestand van het gas beschrijven onafhankelijk van de weg waarlangs het gas in die toestand terecht is gekomen. In Appendix 6 wordt dat nader uitgelegd.

2.2 De eerste hoofdwet van de TD, Energie gaat niet verloren

Het begrip Entropie komt voort uit de studie van de stoommachine. Men wilde beter begrijpen hoe warmte gebruikt kon worden om een machine aan te drijven en hoe dat zo efficiënt mogelijk gedaan kon worden. Het was bekend dat energie behouden was ook al kon het van de ene vorm overgaan in de andere. Men veronderstelde dat warmte ook een vorm van energie was en dat, en dat behoud van energie ook in de warmteleer (thermodynamica betekent “de leer van warmtebeweging”) zou moeten gelden. De vraag was: hoe ziet die behoudswet er uit. Een meer praktische vraag was: hoe kunnen we zo efficiënt mogelijk (nuttige) bewegingsenergie (of arbeid) uit warmte halen, of, hoe kunnen we stoommachines aandrijven met zo weinig mogelijk brandstof.

Laten we eerst eens zien hoe je warmte omzet in arbeid (soms “nuttige energie” genoemd). De cilinder hieronder is gevuld met een (ideaal) gas bestaande uit kleine bolletjes.



Het volume kan gevarieerd worden met de zuiger. Het gas heeft een interne energie (de bewegingsenergie van de gasdeeltjes) $U = N \frac{1}{2} m \overline{v^2}$. We kunnen een hoeveelheid warmte (δQ) toevoegen aan het gas en het gas kan arbeid leveren door de zuiger (met oppervlak A) over een afstand d naar buiten te drukken. We laten de zuiger een klein stukje d omhoog komen. Als het volume een klein beetje toeneemt $\Delta V = Ad$ bij een druk P (en temperatuur) die nauwelijks verandert levert dat een arbeid (of nuttige energie) ter grootte van $\delta W = Fd = PAd = P\Delta V$. Beide processen veranderen de interne energie U van het gas, er komt warmte bij en er wordt arbeid geleverd terwijl de temperatuur gelijk blijft. **De eerste hoofdwet van de thermodynamica** zegt dat de totale hoeveelheid energie niet verandert. Dat betekent dat de interne energie van het gas bij gelijkblijvende druk verandert volgens

$$\Delta U = \delta Q - P\Delta V$$

Deze wet heeft algemene geldigheid, maar er is een probleem met de variabelen die gebruikt worden. De interne energie is een zgn. “toestandsvariabele”. Dat is een variabele die een eigenschap van een dynamisch systeem beschrijft onafhankelijk van de manier waarop het systeem in die toestand gekomen is. De variabelen T , V en U voldoen daaraan, maar δQ niet. Variabelen zoals Q (en ook $\delta W = P\Delta V$) geven daardoor geen volledige beschrijving van het systeem (zie Appendix 6).

We zagen hierboven dat voor het geval dat $\Delta U = 0$ zou moeten gelden dat $PV = TS$. Dat suggereert dat $\delta Q = T\Delta S$. Toevoeging van een hoeveelheid warmte ter grootte van ΔQ bij een bepaalde temperatuur leidt dus tot een toename van de entropie met $\Delta S = \delta Q/T$. De eerste hoofdwet luidt

$$\Delta U = T\Delta S - P\Delta V$$

Hoe kunnen we nu onderbouwen dat er inderdaad een toestandsvariabele S is die hieraan voldoet en waarvoor geldt $\Delta S = \delta Q/T$.

2.3 De warmtemachine van Carnot.

We gaan de cilinder hierboven gebruiken als onderdeel van een machine die warmte omzet in nuttige arbeid. Carnot en Clausius realiseerden zich dat dat alleen kon als de cilinder warmte op zou nemen bij een temperatuur T_H die hoger was dan de temperatuur waarbij hij warmte af zou staan T_C . De zuiger moet na de eerste fase waarin er warmte toegevoegd wordt en arbeid geleverd wordt terugkeren naar zijn oorspronkelijke toestand in een cyclisch proces. De toestandsvariabelen T , V , .. komen aan het eind van iedere cyclus terug op hun beginwaarden.

Carnot analyseerde dit proces door uit te gaan van een geïdealiseerde machine die per cyclus een hoeveelheid warmte Q_H bij temperatuur T_H opnam, vervolgens een hoeveelheid arbeid (W) leverde, daarna weer een hoeveelheid warmte Q_C bij temperatuur T_C afgaf en tenslotte weer terugkeerde naar de begintoestand. Het hele proces wordt Schematisch kunnen we dat weergeven zoals hieronder.

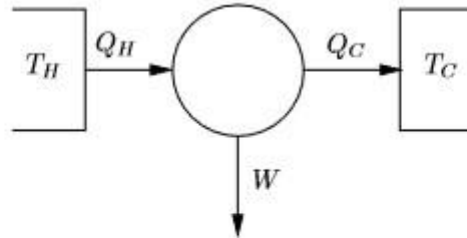
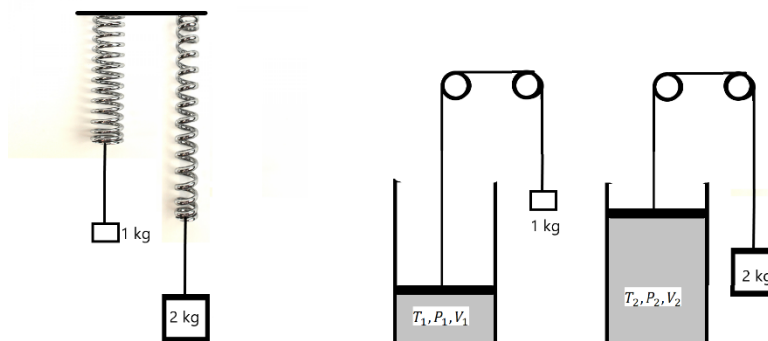


Figure 3. A modern diagram of the Carnot engine, which presents the production of work by heat. In a modern conception, Carnot's ideal heat-engine produces work, W , by heat, Q , by means of a thermodynamic cycle of a gas contacted with a hot reservoir at temperature T_H , and a cold reservoir at temperature T_C . This cycle is now called the Carnot cycle (see also Figure 4).⁷

De ronde cirkel hierboven geeft een geïdealiseerde warmte machine, de Carnot machine weer. Het bijzondere van deze geïdealiseerde machine is dat hij “**reversibel**” is, d.w.z. er mogen geen energieverliezen optreden en alle processen moeten omkeerbaar zijn. Dat kan alleen als alle processen heel geleidelijk verlopen zodat er steeds sprake is van thermisch evenwicht. Hieronder staan 2 voorbeelden van reversibele processen:



Voorbeelden van reversibele processen (zie tekst)

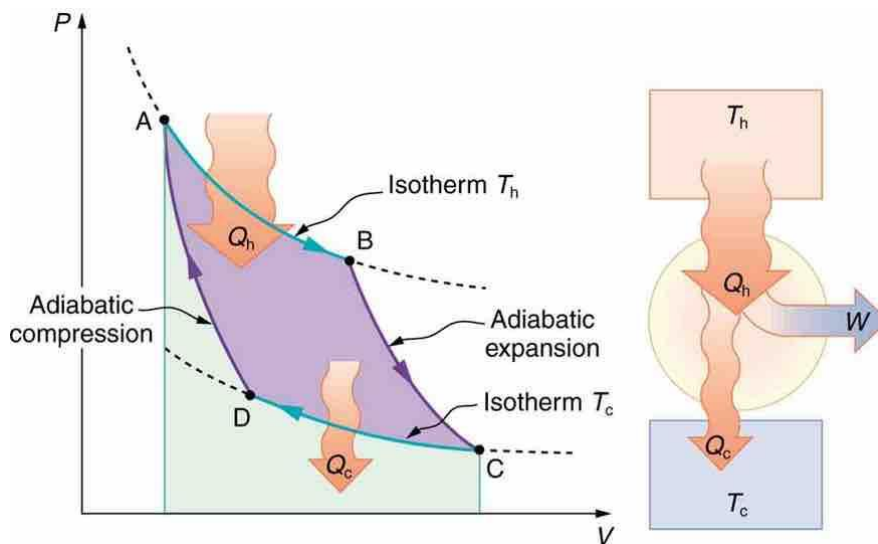
Links zien we een veer waarvan we het gewicht veranderen. Wanneer we het gewicht verzwaren ($1\text{ kg} \Rightarrow 2\text{ kg}$) wordt er energie aan de veer toegevoegd (het gewichtsverschil $\times$ het hoogteverschil). Vervolgens halen we het gewicht er weer af. De cyclus is reversibel als de veer weer naar de oorspronkelijke toestand terugkeert. De veer warmt dus niet op door de beweging. Rechts is een zuiger afgebeeld waarin zich gas bevindt. Als we het gewicht verzwaren komt de zuiger omhoog. Het gas in de zuiger werkt als een veer waaraan energie wordt toegevoerd (het gewichtsverschil $\times$ het hoogteverschil). Vervolgens verminderen we het gewicht weer naar 1 kg . Het proces is reversibel als de zuiger en het gas weer in de begintoestand terugkomen. Er treden dan geen energie (warmte) verliezen op naar de omgeving.

De Carnot machine verliest ook geen energie aan de omgeving. Het verschil tussen de warmte die erin gaat (Q_H) en die eruit gaat (Q_C) wordt volledig gebruikt voor het doen van arbeid

(W). Het gas in de Carnot machine heeft een interne energie U die behouden blijft, dat wil zeggen dat ($\Delta U = 0$ over een hele cyclus). De eerste hoofdwet luidt dan (voor een hele cyclus)

$$\Delta U + Q_H - W - Q_C = 0, \text{ of } \Delta U = \Delta Q - W = 0$$

Carnot bestudeerde de cyclus zoals hieronder weergegeven in een druk – volume diagram. Eén complete cyclus bestaat uit 4 fasen: twee isotherme fasen (1^{ste} fase van A naar B en 3^{de} van C naar D) waarin de temperatuur gelijk blijft (T_h en T_c), en twee adiabatische fasen (de 2^{de} van B naar C en van D naar A) fase waarin de energie constant blijft. In de 1^{ste} isotherme fase wordt warmte toegevoerd en in de 3^{de} wordt warmte afgegaan. In 2^{de} en 4^{de} (adiabatische) fase daalt en stijgt de temperatuur zodat de machine uiteindelijk weer in de begintoestand terugkeert.



Voorbeeld van een reversibel proces. Er treedt geen warmte overdracht plaats van het gas naar de omgeving.

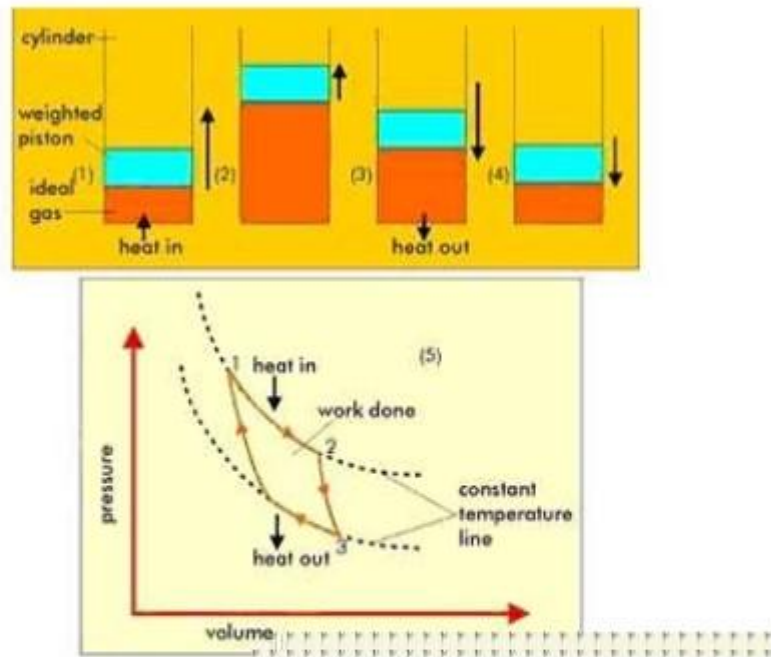


Figure 4. A modern diagram of the hypothetical device that produces motion from heat. The *top diagram* presents the 'operation' of the device, which is a cylinder filled with a constant amount of gas (dark-grey) and closed with a movable piston. The pictures in this diagram, numbered (1), (2), (3), (4), respectively represent the four 'operations' 6,3,4,5 described by Carnot (cf. 1986, [1824], 74-75) and represented in a diagram (Figure 2). The *lower diagram* presents the P-V diagram of the Carnot cycle.

- Fase 1. Van punt 1 naar 2 in het diagram. De zuiger wordt in contact gebracht met een warmtereservoir met temperatuur T_H . Een hoeveelheid warmte Q_H wordt langzaam aan het gas in de cilinder toegevoegd. Tegelijkertijd wordt het volume steeds aangepast zodat de temperatuur T_H (en dus U) gelijk blijft. Daarbij wordt arbeid verricht.
- Fase 2. De zuiger schuift nu een stukje omhoog waardoor de temperatuur zakt naar T_C . Hierbij verandert de energie in de zuiger niet. Dat is adiabatische expansie. In deze fase wordt er geen arbeid verricht.
- Fase 3. Net als fase 1, maar nu afgifte van warmte Q_C (met verkleining van het volume) bij temperatuur T_C . Nu wordt arbeid teruggegeven aan de machine.
- Fase 4. Adiabatische compressie terug naar de beginwaarden van P, V en T . De cilinder is nu weer terug bij af. Alle toestandsvariabelen van het gas in de cilinder zijn weer terug op hun beginwaarden. Is het nu mogelijk om de afgestane warmte naar 0 te brengen zodat alle warmte die in de machine gaat wordt omgezet in nuttige arbeid? Om het antwoord te vinden moeten we berekenen hoeveel energie er geproduceerd wordt in de 4 fasen.

In fase 1 en 3 blijft de temperatuur gelijk en wordt er arbeid verricht (fase 1) en geleverd (fase 3). De interne energie U verandert dus niet en de eerste hoofdwet zegt dan dat de geleverde arbeid in fase 1 gelijk is aan de toegevoerde warmte

$$Q_H = \int_1^2 P dV = \int_1^2 NkT_H \frac{dV}{V} = NkT_H \ln \frac{V_2}{V_1}$$

en in fase 3 geldt voor het warmteverlies en de teruggegeven arbeid: $Q_C = Nk_B T_C \ln \frac{V_3}{V_4}$.

In fase 2 en 4 wordt er geen energie toegevoegd en geldt $\Delta U = -P\Delta V$ (adiabatische expansie en contractie). Bij dit soort veranderingen blijft $TV^{\frac{2}{3}}$ (en $PV^{\frac{5}{3}}$) constant. Immers met $PdV = NkdT$ en $dU = \frac{3}{2}Nk_B dT$ geldt dat

$$dU = \frac{3}{2}Nk_B dT = -PdV = -\frac{Nk_B T dV}{V} \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{2}{3} \frac{dV}{V} \Rightarrow T \propto V^{-2/3}$$

Passen we dat toe op fase 2 en 4 dan volgt dat $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$, en dus

$$\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_C}{T_C}$$

We kunnen nu de efficiency van Carnot's warmtemachine berekenen. De machine levert in iedere cyclus een hoeveelheid arbeid die overeenkomt met het oppervlak van de lus in bovenstaande grafiek. Die hoeveelheid arbeid is gelijk aan $W = Q_H - Q_C = \frac{Q_H(T_H - T_C)}{T_H}$. De efficiency definiëren we als de verhouding van de hoeveelheid arbeid W die we krijgen voor een bepaalde hoeveelheid opgenomen warmte Q_H , en dus

$$Efficiency = \frac{W}{Q_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

Je hebt dus altijd een temperatuurverschil nodig om arbeid uit warmte te halen. De reversibele Carnot machine heeft de grootst mogelijke efficiëntie die toch altijd kleiner is dan 1.

2.4 Een nieuwe toestandsvariabele: de Entropie

We hebben een nieuwe grootte gevonden $\delta Q/T$, die gedurende een irreversibele Carnot cyclus constant blijft. In de eerste fase van de cyclus werd een hoeveelheid $\delta Q = Q_H$ door de machine opgenomen. De hoeveelheid warmte die in de eerste fase wordt opgenomen gedeeld door de hoge temperatuur is gelijk aan de hoeveelheid warmte die in de 3^e fase wordt afgestaan gedeeld door de lagere temperatuur. Het maakt niet uit in welke richting het ommetje 1,2,3,4 wordt gemaakt. Ook maakt het niet uit of het rondje via een andere weg gemaakt wordt, omdat je iedere gesloten lus kunt opbouwen uit Carnot-lussen. Er is dus een toestandsvariabele, met gelijke rechten als de interne energie, volume, druk, temperatuur of aantal deeltjes. We noemen die grootte de Entropie, aangegeven met de letter S . Deze grootte hangt alleen af van de toestand van het gas in de cilinder, dus van V en T .

Wiskundig zeggen we dat de kringintegraal (= som van de veranderingen) $dS = dQ/T$ langs een gesloten curve in bijv. het P, V -vlak gelijk aan 0 is: $\oint dS = 0$ (zie ook Appendix 6).

In een (reversibele) Carnot machine blijft de entropie behouden, en is de efficiency van omzetting van warmte naar arbeid maximaal. In een realistische niet-reversibele machine gaat altijd energie verloren (bijv. door wrijving). Het extra warmteverlies leidt tot toename van entropie van de omgeving. Zo'n machine heeft een lagere efficiency. Een deel van de energie gaat (bijv. door wrijving) verloren aan de omgeving. De entropie van de omgeving neemt dan toe. Feynmann (44-12) geeft het voorbeeld van een hete steen in koud water. Stel dat daarbij een hoeveelheid warmte ΔQ wordt overgedragen van de steen naar het water. De entropie van de steen verandert dan met $\Delta Q/T_H$ terwijl de entropie van het water toeneemt met $\Delta Q/T_C$. De totale entropie van water + steen neemt dan toe met

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_C} - \frac{\Delta Q}{T_H}$$

Die toename $\Delta S > 0$, omdat $T_H > T_C$. Warmte stroomt van hoge naar lage temperatuur.

Bij irreversibele processen neemt de entropie van de wereld toe.

In de natuurkunde worden processen meestal beschreven d.m.v. differentiaalvergelijkingen, d.w.z. formules waarin kleine veranderingen beschreven worden. Een kleine verandering van kunnen we schrijven als: $dS = \delta Q/T$, en een wat grotere verandering bijv. van a naar b in een V, T diagram als

$$\Delta S = \int_a^b \frac{\delta Q}{T}$$

Voor reversibele kringprocessen ($a \rightarrow b \rightarrow a$) geldt $\Delta S = 0$. In wiskundige termen zeggen we dat de kringintegraal $\oint dS = 0$. Realistische processen zijn in het algemeen niet reversibel. In het algemeen geldt dat

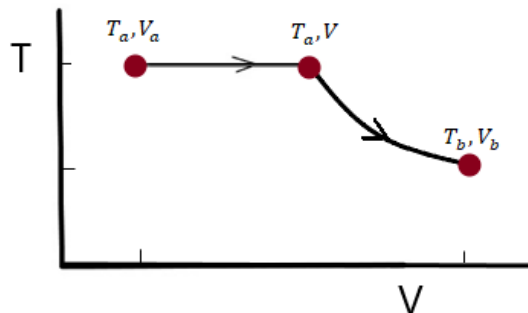
$$\Delta S \geq 0$$

2.5 Wat is Entropie, een aanloopje naar Boltzmann's interpretatie

We gaan een andere uitdrukking zoeken voor de verandering van de entropie in een reversibel proces ($a \rightarrow b$) waarin V en T veranderen. Er geldt dan

$$\Delta S = S(V_b, T_b) - S(V_a, T_a) = \int_a^b \frac{\delta Q}{T}$$

We kunnen dat altijd doen in 2 etappes: een isotherm gedeelte waarin alleen het volume verandert van V_a naar V , en vervolgens adiabatisch naar T_b, V_b (zie hieronder)



Voor het isotherme deel geldt $\Delta Q = Nk_B \ln V/V_a$ (zie fase 1 en 3 van de Carnot cyclus).

Vervolgens gaan we adiabatisch ($\Delta Q = 0$ en dus $\Delta S = 0$) naar T_b, V_b . Voor een diabatische verandering geldt $TV^{\frac{2}{3}} = \text{constant}$ (zie ook fase 2 en 4 van de Carnot cyclus hierboven). Als we van $a \rightarrow b$ gaan vinden we voor de totale verandering van de entropie:

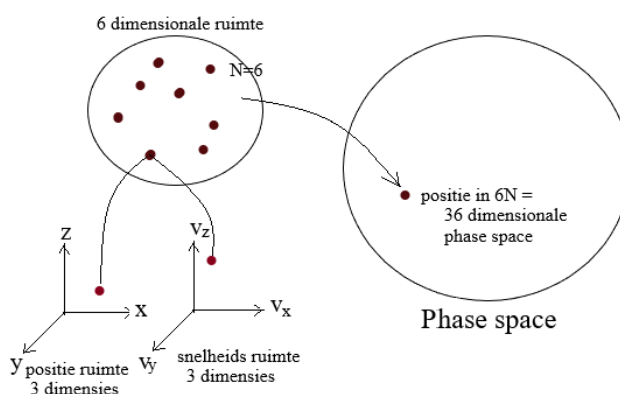
$$\Delta S = Nk \ln V/V_a = Nk_B \ln \left[\frac{V_b}{V_a} \left(\frac{T_b}{T_a} \right)^{3/2} \right]$$

De Entropie gedraagt zich dus als functie van volume en temperatuur als

$$S(V, T) \propto Nk_B \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T \right]$$

2.6 De wet van Boltzmann: $S = k_B \ln \mathbb{W}$

In de uitdrukking voor de Entropie hierboven zie we Boltzmann's wet $S = k_B \ln \mathbb{W}$ al doorschemeren. Boltzmann stelde dat een systeem dat gekarakteriseerd is door de macroscopische grootheden zoals Volume, Temperatuur en druk – hij noemde dat een “macrostate” - zeer veel mogelijke “microstates” omvat waarin de posities en snelheden van de individuele deeltjes verschillend zijn terwijl de macroscopische grootheden hetzelfde zijn. Vervolgens stelde hij dat de entropie geïnterpreteerd kan worden als de logaritme van het totale aantal microstates (vermenigvuldigd met de Boltzmann constante). Boltzmann's formule komt overeen met de formule die we aan het eind van de vorige paragraaf vonden. V is een maat is voor het aantal posities (het volume) dat een deeltje in de ruimte kan innemen, en $T^{\frac{3}{2}} \propto v^3$ een maat voor het aantal posities (volume) dat een deeltje in de snelheidsruimte kan innemen. Het product $VT^{\frac{3}{2}} \propto Vv^3 \propto r^3v^3$ is dus het totaal aantal posities dat één deeltje in de gecombineerde ruimte van plaats en snelheid kan innemen. **We noemen die gecombineerde ruimte van plaats en snelheid de “faseruimte voor 1 deeltje”.** Voor elk deeltje hebben we 6 getallen waarvan er 3 de positie en 3 de snelheid (of impuls) bepalen. Voor 1 deeltje is de faseruimte dus een ruimte met 6 dimensies. Als het systeem niet 1, maar N deeltjes bevat is het aantal dimensies $6N$ (zie hieronder).



Fase ruimte voor N deeltjes is $6N$ dimensionaal

Voor een systeem bestaande uit N deeltjes is het aantal mogelijke posities in de faseruimte

$$\mathbb{W} \propto (r^3 v^3)^N \propto \left(VT^{\frac{3}{2}} \right)^N.$$

We zien nu dat Boltzmann's wet overeenkomt met

$$S = k_B \ln \mathbb{W} = k_B \ln \left(VT^{\frac{3}{2}} \right)^N + s_0 = Nk_B \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T \right] + s_0$$

waarin s_0 een constante is die we nog niet kennen.

2.7 Twee problemen met Boltzmann's wet die de kwantummechanica aankondigen.

Eind 19^e eeuw waren er 2 problemen met de uitdrukking voor de Entropie die hierboven staat.

1. Wat is de evenredigheidsconstante s_0 in de uitdrukking $\mathbb{W} = s_0 \left(VT^{\frac{3}{2}} \right)^N$, en kan S ook negatief worden?
2. De Gibb's paradox.

Beide problemen werden opgelost door Sackur en Tetrode in 1912. Hun oplossing loopt vooruit op twee belangrijke eigenschappen van de kwantummechanica die pas 10 jaar later werd ontwikkeld. Het eerste probleem werd opgelost door invoering van Planck's constante in de uitdrukking voor $\mathbb{W}$.

Ad 1. Het eerste probleem heeft betrekking op de vraag: Kun je de faseruimte in steeds kleinere eenheden opdelen of is er een kleinste eenheid die je hanteert bij het tellen van het aantal mogelijke toestanden in de faseruimte. Een soortgelijk probleem deed zich voor bij de verklaring van frequentieverdeling van de straling die wordt uitgezonden door een heet voorwerp. Planck kon dat spectrum reproduceren door te veronderstellen dat licht uit kleine pakketjes bestaat waarvoor geldt dat het product van golflengte en impuls (de actie) gelijk is aan de Planck constante h . Sackur en Tetrode veronderstelden dat in de thermodynamica die kleinste volume eenheid in de faseruimte gegeven wordt door $\delta x \delta y \delta z \delta p_x \delta p_y \delta p_z = h^3$. Met deze veronderstelling wordt vooruitgelopen op de onzekerheidsrelatie van Heisenberg $\delta x \delta p_x \geq \frac{h}{4\pi}$. Het aantal mogelijke posities in de faseruimte is nu een geheel getal. Dat heeft als gevolg dat $S \geq 0$. We moeten de uitdrukking voor $\mathbb{W}$ nu aanpassen. $\mathbb{W}$ wordt het aantal cellen ter grootte van h^3 in het volume van de faseruimte ter grootte $(mvR)^3$, het product van het volume van de gewone ruimte en de impulsruimte. Voor N deeltjes wordt dat

$$\mathbb{W} = \left(\frac{mvR}{h} \right)^{3N}$$

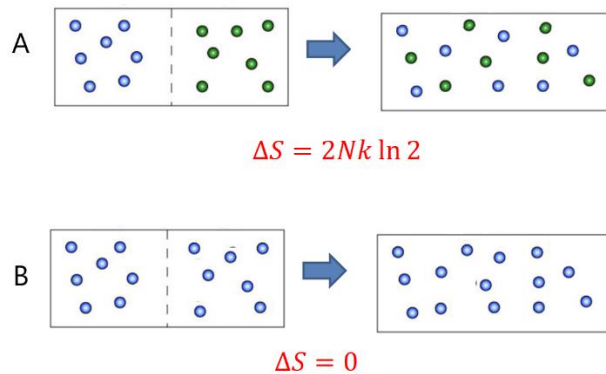
En de uitdrukking voor de entropie:

$$S = k_B \ln \mathbb{W} = k_B N \ln \left(\frac{mvR}{h} \right)^3$$

We zien hier het volume ($R^3 \propto V$) en temperatuur ($v^3 \propto T^{\frac{3}{2}}$) weer terugkomen net als in de bovenstaande uitdrukking voor de entropie. In hoofdstuk 3 zullen we deze uitdrukking gebruiken om de entropie van sterrenstelsels te schatten.

Ad 2. Het tweede probleem gaat over menging van 2 gassen. Een container met volume $2V$ bestaat uit 2 gescheiden compartimenten (volume V) en bevat van elk gas N deeltjes (zie hieronder).

Gibbs paradox



Beide compartimenten hebben entropie $S_1 = S_2 = Nk_B \ln V$. Als we de afscheiding in geval A (verschillende gassen) weghalen wordt de entropie $S_1 = S_2 = Nk_B \ln 2V$. De entropie neemt toe omdat beide gassen zich verdelen over een groter volume. De entropie toename is $\Delta S = 2Nk \ln 2$. In geval B zijn de gassen identiek. Verwijderen van de afscheiding verandert niets aan de toestand van het gas. In dat geval zou de entropie verandering gelijk aan 0 moeten zijn. Hoe komt het dat de Entropie in geval A wel verandert en in geval B niet? (N.B. in beide gevallen hangt de entropie af van het aantal compartimenten waarin we de volumina verdelen. De verandering van de entropie is onafhankelijk van dat aantal. Zie Appendix 2).

Als je in de klassieke fysica 2 de positie van 2 deeltjes verwisseld geldt dat als een verandering van de toestand. In de kwantum mechanica is dat niet het geval. Als je identieke (niet-onderscheidbare) deeltjes met elkaar verwisselt verandert er niets in de toestand. Een deeltje wordt gekarakteriseerd door zijn kwantumgetallen. Als 2 deeltjes dezelfde kwantumgetallen (positie, snelheid) hebben zijn ze identiek en niet van elkaar te onderscheiden. Als 2 identieke deeltjes van positie wisselen gebeurt er niets. Het totale aantal mogelijke toestanden wordt daardoor kleiner dan in de klassieke fysica. Dat verklaart precies het verschil in verandering in Entropie in de gevallen A en B in het plaatje hierboven. Als er N identieke deeltjes over de faseruimte te verdelen zijn is het aantal mogelijke verdelingen een factor $N! = 1 \times 2 \times 3 \times 4 \times \dots \times N$ kleiner dan wanneer de deeltjes allemaal verschillend zijn (zie ook Appendix 5.2).

Sackur en Tetrode kwamen beide op grond van bovenstaande overwegingen, en uitgaande van Boltzmann's wet, tot de conclusie dat de Entropie gegeven werd door

$$S = k_B N \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) - \ln h^3 - \ln N + N \right]$$

In deze formule kun je de verschillende bijdragen aan de Entropie goed onderscheiden: de eerste term geeft het aantal posities in de gewone ruimte, de tweede het aantal posities in de snelheidsruimte (bij een normale verdeling van snelheden), de derde term zorgt ervoor dat de faseruimte (van ruimte x impuls) bestaat uit kleinste elementen ter grootte van h^3 en de laatste twee termen ($\ln N! \sim N \ln N - N$ voor grote N) zorgt er voor dat het de Entropie niet verandert bij verwisseling van deeltjes in de faseruimte. De manier waarop Sackur en Tetrode de 2 problemen oplosten (de laatste 3 termen) loopt vooruit op twee belangrijke resultaten van de kwantum mechanica, nl. on-onderscheidbaarheid van deeltjes met dezelfde kwantumgetallen en de onzekerheidsrelatie. Je mag dat wel een indrukwekkende prestatie noemen! Het eindresultaat kan ook geschreven worden als

$$S = k_B N \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} \right\}$$

Dit is de beroemde Sackur-Tetrode vergelijking voor een zgn. “ideaal” gas. Hij onderscheidt zich van de formule die we aan het eind van 2.6 vonden door de factor N voor de niet-onderscheidbaarheid van deeltjes en de factor h^3 voor het kleinst mogelijke volume in de faseruimte. Deze formule heeft de klassieke thermodynamica op een kwantummechanisch fundament geplaatst 10 jaar voor de formulering van de kwantummechanica!

2.8 Interpretatie van Boltzmann’s wet: Entropie als “Missing Information”, of Shannon Entropie.

Wat betekent die beroemde wet van Boltzmann nu eigenlijk. Recapitulerend: de grootheid $\mathbb{W}$ in Boltzmann’s formule is het aantal microtoestanden (in een microtoestand hebben alle deeltjes een precies gespecificeerde positie en snelheid) die allemaal dezelfde macroscopische evenwichtstoestand geven. Die evenwichtstoestand wordt beschreven met behulp van de toestandsvariabelen (P, T, V) . Boltzmann’s entropie is niet evenredig met $\mathbb{W}$, maar $S \propto \ln \mathbb{W}$, *entropie is evenredig met de logaritme van het aantal mogelijkheden.*

Wat betekent dat? We nemen een eenvoudig voorbeeld. Stel dat je 1 deeltje hebt en 64 mogelijke posities. Je weet niet waar het deeltje zich bevindt. Hoeveel informatie mis je als je alleen weet dat dat het deeltje zich op 1 van de 64 gelijkwaardige posities bevindt (de macrostate), terwijl er 64 microstates zijn? Anders gezegd: hoeveel ja/nee vragen moet je stellen om er achter te komen waar het deeltje zich bevindt? Als je het handig aanpakt begin je met de vraag: rechter helft of linker helft. Is het links dan deel je de linker kant weer in tweeën en vraag je: is het links-links of rechts-links, enz. Uiteindelijk moet je 6 vragen stellen om de positie van het deeltje te bepalen. $64 = 2^6$ posities komen overeen met 6 bits aan informatie over de positie van 1 deeltje. Je kunt ook zeggen $6 = \log_2 64$. *Het aantal vragen dat je moet stellen is dus gelijk aan de logaritme van het aantal mogelijke posities (zie ook Appendix 1).* Als we het aantal vragen dat we moeten stellen s noemen dan geldt

$$s = \log_2 \mathbb{W}$$

Deze grootheid is evenredig met de Boltzmann entropie. Vandaar dat entropie vaak wordt geïdentificeerd met “gebrek aan kennis over de microstate” of de “Missing Information” over de microstate gegeven een macrostate (zie ook Appendix 1). Voor N onderscheidbare deeltjes verdeeld over n mogelijke posities is dat $N \ln n$. Boltzmann’s entropie is evenredig met het aantal bits aan informatie wanneer de microstates een gelijkwaardige waarschijnlijkheid hebben. *Boltzmann’s entropie (de logaritme van het aantal mogelijkheden = het aantal bits) geeft dus aan hoeveel informatie we missen als we de verdeling precies zouden willen specificeren.*

Je kunt je ook een verdeling voorstellen waarbij de posities ongelijke waarschijnlijkheid hebben. De kans dat het deeltje op positie 1 zit is dan p_1 , op positie 2 is dat p_2 , enz. tot aan de n -de positie p_n . Hoeveel informatie bevat zo’n verdeling? Je kunt dat berekenen door het aantal mogelijke manieren te tellen waarop je N deeltjes over die n posities kunt verdelen op

zo'n manier dat er $p_1 N$ in het eerste vakje zitten, $p_2 N$ in het tweede, enz. Het antwoord wordt gegeven door de "multinomiale verdeling".

$$\mathbb{W} = \frac{N!}{(Np_1)! (Np_2)! \dots (Np_n)!}$$

Het aantal bits voor deze verdeling is dan

$$\ln \mathbb{W} = \ln \frac{N!}{(Np_1)! (Np_2)! \dots (Np_n)!}$$

Als je dit uitwerkt met de hulp van de formule van Stirling: $\ln N! \sim N \ln N - N$

Dan volgt dat

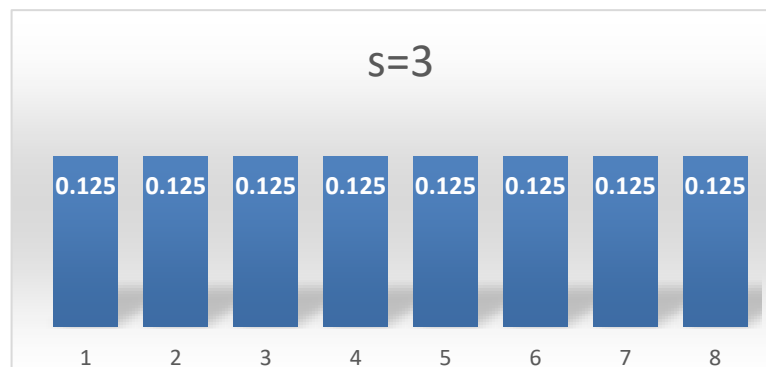
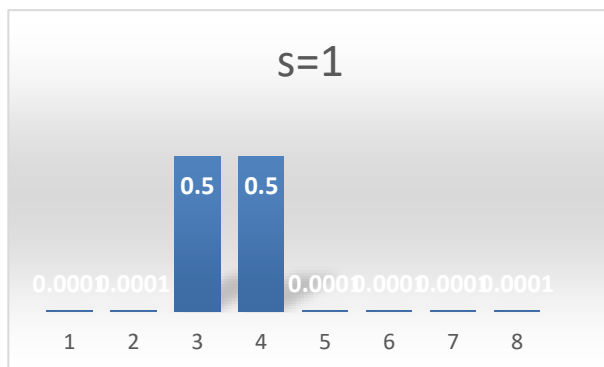
$$\ln \mathbb{W} = -N \sum_{i=1}^n p_i \ln p_i$$

Voor ieder deeltje geldt dus

$$s = \frac{\ln \mathbb{W}}{N} = - \sum_{i=1}^n p_i \ln p_i$$

(zie ook https://en.wikipedia.org/wiki/Principle_of_maximum_entropy)

Hierboven bespraken we het geval dat alle posities dezelfde kans hadden: $p_i = \frac{1}{n}$. Als we dat hier invullen vonden we $\ln \mathbb{W} = N \ln n$. Dat komt goed overeen met wat we hierboven vonden. Een volkomen vlakke verdeling geeft de minste informatie over de positie van de deeltjes. Je kunt ook bewijzen dat s maximaal is voor $p_i = \frac{1}{n}$ (zie Appendix 4). Het deeltje kan zich op alle posities bevinden en de hoeveelheid "Missing Information" (MI) is in dat geval maximaal. Kiezen we een verdeling met een piek in de waarden van p , dan is de $\ln \mathbb{W}$ en dus de MI kleiner. In het voorbeeld hieronder is dat geïllustreerd. Als alle deeltjes op dezelfde plek willen zitten zijn de p_i 's allen 0 behalve $p_k=1$. In dat geval levert de formule hierboven: $\ln \mathbb{W} = 0$. De Missing Information is 0; we weten precies waar alle deeltjes zitten. Hieronder zijn nog 2 andere verdelingen geschetst.



In de grafieken hierboven staan 2 kansverdelingen voor 1 deeltje dat in 8 posities kan zitten. Links kan het deeltje slechts op 2 plaatsen zitten. Volgens bovenstaande formule is de entropie dan gelijk aan 1. Dat komt overeen met het aantal vragen dat je moet stellen om het deeltje te vinden: $s = \log_2 2 = 1$ Rechts hebben alle posities een gelijke kans. De entropie is dan 3. Wat is de entropie als de positie van het deeltje bekend is?

2.9 Gibbs' entropie

Gibbs gaf eind 19^e eeuw een nieuwe definitie van entropie die overeenkwam met de formule hierboven. Gibbs gaat uit van een systeem in thermische evenwicht met een omgeving met een bepaald temperatuur T (het zgn. canonieke ensemble). In zijn formule

$$S_{Gibbs} = -k_B \sum_{i=1}^n p_i \ln p_i$$

staat p_i voor de kans dat een microstate een bepaalde energie E_i heeft. Die kans wordt gegeven door de Boltzmann verdeling:

$$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z}$$

Deze verdeling is de verdeling waarvoor S maximaal is (zie Appendix 4). De factor Z moet er voor zorgen dat de som van alle p_i 's gelijk is aan 1. Z wordt de partitiefunctie genoemd.

$$Z = \sum_{i=1}^n e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

Deze grootheid blijkt erg belangrijk, omdat alle macroscopische grootheden er van afgeleid kunnen worden. Het is niet moeilijk om te laten zien dat Gibbs' entropie overeenkomt met de oorspronkelijk entropie van Clausius (Appendix 3).

2.10 Shannon's entropie

In 1948 schreef Shannon een artikel waarin hij de grondslag legde voor de informatie theorie. Zijn doel was o.a. het bepalen van de betrouwbaarheid van een informatiekanaal (een telegraaf) wanneer er informatie onderweg verloren gaat (bijvoorbeeld als gevolg van ruis). Hij zocht een functie die een maat zou zijn voor het aantal mogelijke berichten die consistent zijn met het ontvangen gebrekkige bericht. Hoe groter dat aantal des te groter ons gebrek aan kennis over het oorspronkelijke bericht. Zo kwam hij tot een nieuwe grootheid in de informatietheorie die hij (op advies van de fysicus von Neumann) Entropie noemde. Shannon's entropie is een maat voor de hoeveelheid informatie die ontbreekt als we de waarde van een grootheid willen schatten op basis van een verdelingsfunctie voor die grootheid.

Een scherpe temperatuurverdeling bevat meer informatie dan een vlakke verdeling. Je kunt de hoeveelheid informatie in de temperatuurverdeling gelijk stellen aan het aantal ja/nee vragen die je moet stellen om de positie van een deeltje te bepalen (zie Appendix 1). Shannon laat dan zien dat de hoeveelheid informatie die we missen – het aantal vragen dat je moet stellen om de verdeling exact te kennen - gegeven wordt door

$$S_{Shannon} = - \sum_i p_i \log_2 p_i$$

(zie Appendix 5). Als we deze formule toepassen op de formule van Gibbs voor de entropie van een verdeling van energieën (van het canonieke ensemble) vinden we

$$S_{Gibbs} = k_B S_{Shannon}$$

2.11 De kwantummechanische basis van de thermodynamica

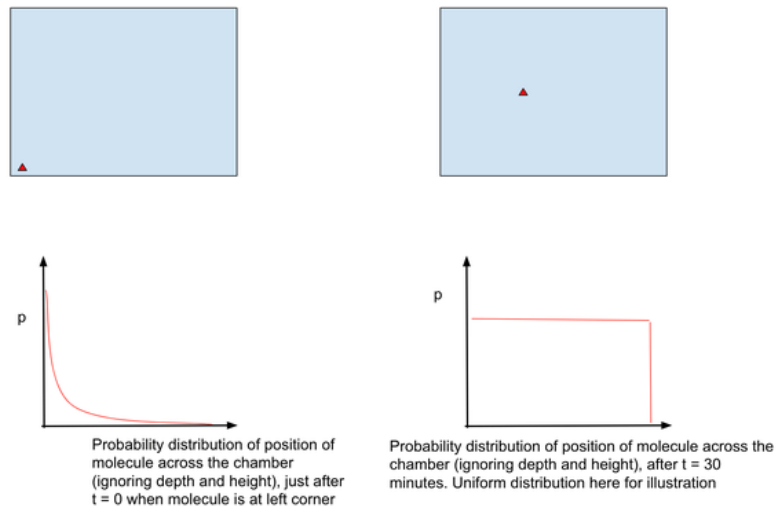
In “The Physics of Quantum Mechanics” van J. Binney en D. Skinner wordt de hoofdwet van de thermodynamica afgeleid op de manier zoals in Appendix 3. Het uitgangspunt in die afleiding is

- 1) de Shannon entropie van de “density operator” $\rho = \sum_n p_n |n\rangle\langle n|$, waarin p_n de waarschijnlijkheid is dat het systeem in de toestand $|n\rangle$ is. De Shannon entropie van deze operator is $-\sum_n p_n \ln p_n$, en is dus gelijk aan de Gibbs entropie gedeeld door de Boltzmann constante: S_{Gibbs}/k_B .
- 2) De Boltzmann verdeling. Deze verdeling volgt uit het beginsel dat een systeem in evenwicht gekenmerkt wordt door een maximale (Shannon) entropie, ofwel maximale ‘Missing Information’. Dat betekent dat we ons bij de afleiding van de verdeling strikt moeten beperken tot hetgeen wat we weten en niets daar buiten. In Appendix 4 wordt dit geïllustreerd.

Binney en Skinner leiden op deze manier de hoofdwet van de thermodynamica af. Ze concluderen dat “*This result establishes that classical thermodynamics is the result of applying quantum mechanics to systems of which we know very little*”.

2.12 Maximum Entropie principe voor evenwichtstoestanden

Een macrostate komt overeen met een groot aantal microstates. De macrostate zoals hieronder getekend kan worden beschreven als: een vierkant met 1 deeltje. We kunnen het vierkant ook verdelen in een groot aantal kleine vierkantjes. Als het deeltje zich in zo’n vierkantje bevindt noemen we dat een microstate. We laten het deeltje los in zo’n microstate (positie: de linker onderhoek en een willekeurige snelheid) en kijken er verder niet meer naar om. Als het deeltje net losgelaten is kunnen we nog zeggen dat het deeltje in de buurt van de linker hoek zal zijn, maar na enige tijd is de positie van het deeltje onbekend. De waarschijnlijkheid om een deeltje ergens aan te treffen is overal even groot geworden (zie rechter deel van de grafiek). Er is een evenwichtstoestand bereikt, d.w.z. er treedt geen verandering meer op in de macrostate. Deze evenwichtstoestand komt overeen met een maximum in het aantal microstates waarin het systeem kan zijn, ofwel met een maximum in de entropie. Het aantal mogelijke posities is maximaal en alle posities zijn even waarschijnlijk. Het systeem is geëvolueerd van een toestand waarin we nog iets konden zeggen over de positie van het deeltje naar een toestand waarin we dat niet meer kunnen. De vlakke waarschijnlijkheidsverdeling van de positie van het deeltje (rechter grafiek) komt overeen met de toestand waarin de Shannon entropie, ofwel ons gebrek aan informatie over de positie van het deeltje, maximaal is geworden.



Eenzelfde situatie doet zich voor wanneer we het volume van een hoeveelheid gas plotseling 2x zo groot maken zoals in de figuur hieronder. Na enige tijd ontstaat er een nieuwe evenwichtssituatie die gekenmerkt wordt door een nieuwe grotere waarde van de entropie. Het aantal mogelijke posities (microstates) wordt 2x zo groot. De toename in Shannon entropie is dan $\Delta S_{Shannon} = N \ln 2$.



Niet alle posities hoeven even waarschijnlijk te zijn. De posities (of energieën) kunnen een gemiddelde waarde hebben (zoals de energieverdeling van de Boltzmann verdeling). Ook dan kunnen we spreken van een evenwichtssituatie als het aantal mogelijke verdelingen dat hiermee overeenkomt maximaal is. Het systeem is in evenwicht als de verdelingsfunctie voldoet aan de eis dat het aantal mogelijkheden om de deeltjes volgens die functie te verdelen maximaal is. Iedere verdeling waarvoor dat niet geldt heeft extra eigenschappen en zou dus informatie bevatten die we niet kennen. Zo'n verdeling zou geen recht doen aan ons gebrek aan kennis. We kunnen evenwichtsverdelingen bepalen die overeenkomen met ons gebrek aan kennis van de toestand door te eisen dat de Shannon entropie van de verdeling maximaal is. In Appendix 4 wordt dit principe toegepast om de Boltzmann (en Gauss) verdeling af te leiden.

2.13 Entropie en het leven op aarde.

Entropie wordt vaak vergeleken met chaos, ongeordendheid. Een gebouw kan instorten, maar zal niet spontaan uit een stofwolk ontstaan. Dat is inderdaad een gevolg van de tweede hoofdwet van de thermodynamica, maar we kunnen entropie niet zo maar gelijkstellen met chaos, of ongeordendheid. Planten, dieren en wijzelf zijn uiterst complexe verschijnselen met een hoge mate van geordendheid. Dat is niet in strijd met de tweede hoofdwet, omdat de aarde niet een afgesloten, geïsoleerd systeem is. Wij vangen energie op van de zon met een lage entropiewaarde. Een klein deel van die hoogwaardige energie wordt (via fotosynthese) gebruikt om planten te laten groeien en CO₂ om te zetten in O₂. Iedere stap in het groeiproces van levende structuren kost energie waarbij hoogwaardige energie (lage entropie) wordt omgezet in laagwaardige energie (hoge entropie). Het uiteindelijke resultaat is dat levende structuren kunnen ontstaan dankzij een netto toename van de entropie. Het ontstaan van leven is dus te danken aan de lage entropie van het zonlicht. De totale productie van entropie op aarde door het opvangen van zonlicht en het uitstralen van infrarood straling is eenvoudig te schatten. De temperatuur aan het oppervlak van de aarde wordt in stand gehouden door de straling die de aarde van de zon ontvangt. Die straling heeft een temperatuur van ongeveer 6000 K. De warmte van de zon wordt gebruikt om de aarde op te warmen tot een gemiddelde temperatuur van ongeveer 15 graden (288°K). Bij die temperatuur treedt er evenwicht op en zendt de aarde net zo veel warmte uit als ze ontvangt. De verandering van entropie wordt gegeven door $dS = dQ/T$. De toename van entropie door de warmte die we ontvangen is $dS_{in} = dQ_{in}/T_{in}$ en de afname van entropie als gevolg van uitstraling $dS_{uit} = dQ_{uit}/T_{uit}$. $dQ_{in} = dQ_{uit}$ en de verhouding tussen de toename en afname is dus $dS_{uit}/dS_{in} = 20$. De wet van Wien geeft het verband tussen golflengte en temperatuur:

$$\lambda_{max} = k/T$$

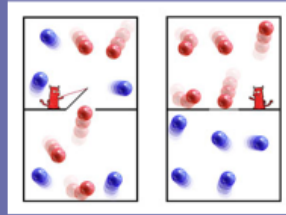
met $k = 2.9 \cdot 10^{-6} K$. De straling die we van de zon ontvangen heeft golflengte $\sim 0,6 \text{ nm}$ en de straling die we uitzenden heeft een golflengte die een factor 20 groter is. De energie van een lichtdeeltje (foton) wordt gegeven door $E = h\nu = hc/\lambda$. Dat houdt in dat we voor ieder foton dat we van de zon ontvangen 20 fotonen het heelal inzenden. Het is niet toevallig dat dit getal overeenkomt met de verhouding dS_{uit}/dS_{in} . Voor fotonen geldt dat het product van golflengte en impuls gelijk is aan h ($\lambda p = h$). Elk foton bezet dus precies 1 fundamentele cel in de faseruimte en draagt daarom 1 bit aan informatie.

Het leven op aarde is ontstaan doordat de entropie die we van de zon ontvangen een factor 20 hoger is dan de entropie die de aarde de ruimte inzendt. Die entropie toename heeft het mogelijk gemaakt dat er leven op aarde is ontstaan. Als we beter willen begrijpen waar die lage entropie vandaan komt moeten we ons richten op de kosmos.

2.14 Informatie is een fysische grootte (zie ook Appendix 8).

Informatie wordt nu als een fysische grootte gezien. De paradox die Maxwell in 1872 bedacht (Maxwell's demon) speelt hierbij een belangrijke rol. Landauer loste de paradox op en liet zien dat het opslaan en wissen van informatie samengaat met een toename van entropie. Dat leidde uiteindelijk tot Landauer's formulering van de 2^{de} hoofdwet van de thermodynamica: Het wissen van informatie gaat altijd gepaard met irreversibel energieverlies. Het wissen van 1 bit aan informatie kost $k_B T \ln 2$ aan energie.

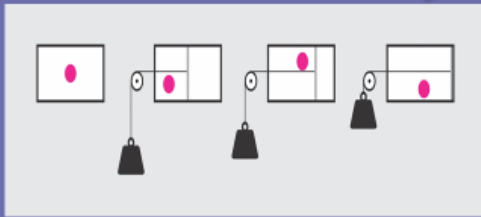
Informtie is fysisch



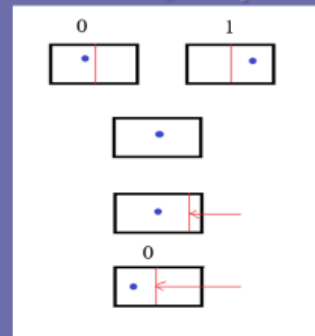
Maxwell's duiveltje

Informatie kan gebruikt worden om entropie af te laten nemen

Szilard's machine: Informatie kan gebruikt worden om warmte om te zetten in bruikbare energie.



Landauer's informatie
wisser: $E = k_B T \ln 2$ per bit



Het idee dat de wereld uit informatie bestaat werd door J.A. Wheeler (de uitvinder van de naam “black hole”) kernachtig uitgedrukt in de woorden “It from Bit”. Hij schrijft (zie ook het citaat op pagina 1):

“I, like other searchers, attempt formulation after formulation of the central issues and here present a wider overview, taking for working hypothesis the most effective one that has survived this winnowing: It from Bit. Otherwise put, every it — every particle, every field of force, even the spacetime continuum itself — derives its function, its meaning, its very existence entirely — even if in some contexts indirectly — from the apparatus-elicited answers to yes or no questions, binary choices, bits.” In 2.11 is opgemerkt dat de kwantum mechanica als de basis voor de 1^e en 2^e hoofdwet van de thermodynamica gezien kan worden. Er lijkt een nauw verband te zijn tussen kwantummechanische verstrengeling en entropie. Zwarte gaten verliezen energie door uitzending van één van de twee verstrengelde deeltjes die door paarvorming op de horizon van het gat ontstaan. Het verband tussen Entropie en informatie zijn ook actuele onderwerpen in de Black Hole information paradox. De lezer die meer te weten wil komen over deze onderwerpen raad ik aan het artikel “The Physics of Information” van Bais en Doyn Farmer te lezen (<https://arxiv.org/abs/0708.2837>)

Zie ook <https://plato.stanford.edu/entries/information-entropy/>

En Appendix 8

$$S_{\text{Shannon}} = \frac{S_{\text{thermodynamisch}}}{k_B} = \frac{\text{Action}}{h}$$

Fermat => Hamilton => Lagrangean description of physics

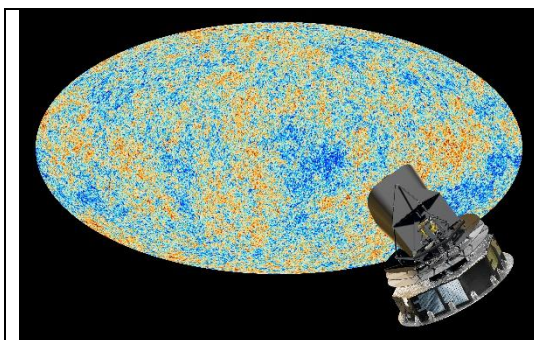
3. Entropie in de Kosmos

In de paragraaf hiervoor zagen we dat de ontwikkeling van het leven op aarde gepaard gaat een (netto) toename van entropie. Het zichtbare licht van de zon wordt door de aarde

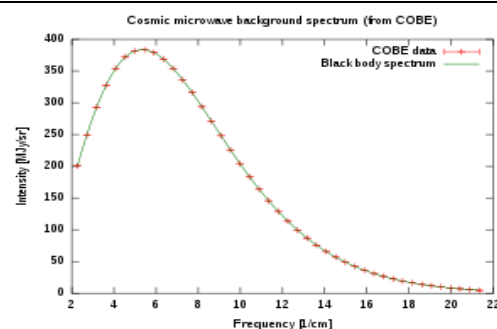
uitgezonden als infrarode straling. Alles wat op aarde gebeurt, van een kopje dat van de keukentafel valt tot een tornado in Texas staat in het teken van de tweede hoofdwet van de thermodynamica, nl dat entropie toeneemt. Die wet geldt ook buiten de aarde. Ook de verbranding van waterstof in de zon, de vorming van sterren, sterrenstelsels en clusters van sterrenstelsels zijn onderworpen aan deze wet. Alles wat we om ons heen en in de kosmos zien bewijst dat het heelal niet in evenwicht is en dat het nog geen toestand van maximale entropie bereikt heeft. Blijkbaar is het heelal begonnen in een toestand met lage entropie. Een van de grote raadsels van ons heelal is dan ook: hoe komt het dat het heelal is begonnen met een lage entropie? Op die vraag kunnen we nog geen antwoord geven. We kunnen wel vaststellen op welke manier de entropie in ons heelal toeneemt

3.1 Entropie in het vroege heelal

We weten dat het heelal is begonnen als een soort vuurbal (Hot Big Bang). In de eerste minuten van de Big Bang bestond het heelal vooral uit hete straling in thermisch evenwicht met protonen, elektronen en neutrino's en daarnaast mogelijk onbekende deeltjes die de zgn. donkere materie vertegenwoordigen. Als het heelal een paar honderd duizend jaar jong is en afgekoeld tot een temperatuur van 3000 K combineren de protonen zich met de elektronen tot waterstof waartussen de fotonen van de achtergrondstraling zich vrij bewegen. Als de achtergrondstraling bij ons aankomt heeft het nog steeds een perfect Planck spectrum. De temperatuur is door de uitdijning gedaald tot $2.72548 \pm 0.00057^\circ\text{K}$.



Figuur 1



Figuur 2 $T = 2.72548 \pm 0.00057 \text{ K}$

Zo'n Planck spectrum is het gevolg van een evenwichtstoestand waarin de entropie maximaal is. Dat lijkt ook in overeenstemming met de gladde verdeling van de materie op dat moment. Het heelal bevat nog nauwelijks enige structuur. De fluctuaties die we zien in de temperatuur van de kosmische achtergrondstraling zijn slechts $1:10^5$. Op het eerste gezicht lijkt het heelal zich in een evenwichtstoestand te bevinden waarin de entropie maximaal is. In 3.3 zien we dat het juist die kleine fluctuaties zijn die er voor zorgen dat de entropie in het heelal toeneemt.

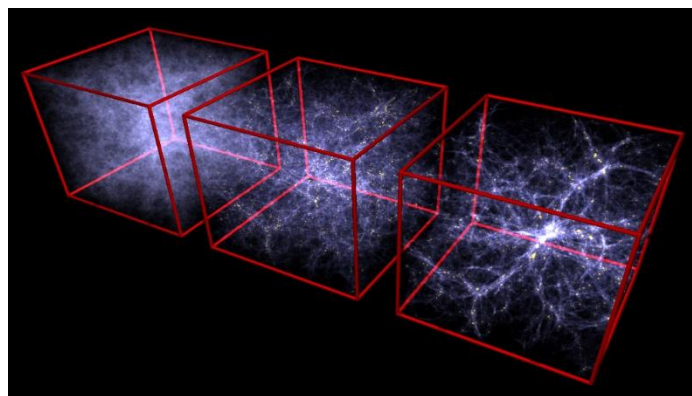
3.2 De Entropie verandert niet door de uitdijning van het heelal.

Recombinatie vond plaats ongeveer 380.000 jaar na de BB. Het heelal bestond voornamelijk uit protonen (+ elektronen en neutrino's) en fotonen. Het aantal fotonen was ruim 10^8 maal groter dan het aantal protonen. We kunnen de entropie van de materie en de fotonen in het heelal berekenen met de laatste formules van 2.6, bijv. $\mathbb{W} \propto \left(VT^{\frac{3}{2}}\right)^N$. Het aantal deeltjes N

verandert niet. Het protonen (of waterstof) gas ondergaat een adiabatische expansie waarvoor geldt dat $VT^{\frac{3}{2}}$ constant is. We kunnen dat ook als volgt inzien. Tijdens de uitdijning nemen de peculiëre snelheden v_{pec} van de protonen of waterstofatomen nemen af met R^{-1} waarin R de expansieschaal van het heelal is. De temperatuur neemt dan af met $T \propto v_{pec}^2 \propto R^{-2}$. Het volume V neemt toe met R^3 , en dus moet $VT^{\frac{3}{2}}$ constant zijn. Het aantal fotonen blijft ook constant, maar hun temperatuur (golflengte) neemt af als gevolg van de uitdijning. De entropie van een fotonengas is evenredig met $VT^3 \propto R^3 R^{-3} = \text{constant}$ (zie ook 3.5). We hadden al opgemerkt dat elk foton 1 bit aan informatie bevat, omdat $\lambda p = h$. Dat blijft zo tijdens de uitdijning van het heelal. Het heelal lijkt dus in thermisch evenwicht, met een entropie die – ondanks de uitdijning – constant blijft. In zo'n heelal kunnen geen sterren en sterrenstelsels ontstaan. Leven is er onmogelijk. Er ontbreekt nog iets in dit verhaal. Het heelal bevat kleine dichtheidsfluctuaties. De *zwaartekracht* zorgt ervoor dat deze fluctuaties gaan groeien tot structuren waarin de temperatuur weer kan toenemen. Er treden nieuwe irreversibele processen op waardoor ook de entropie in het heelal toeneemt.

3.3 Zwaartekracht in een kritisch heelal

In het standaard heelalmodel heeft het heelal een 'kritische dichtheid'. Wanneer we een bol rond een willekeurig punt in het heelal bekijken dan geldt dat de snelheid waarmee de materie in die bol uitdijt gelijk is aan de ontsnappingssnelheid, ofwel de kinetische energie van de (uniform) expanderende bol is gelijk aan de potentiële energie. We zagen hierboven dat de materie in die bol oorspronkelijk zeer gelijkmatig verdeeld was. Toch waren er zeer kleine fluctuaties in die verdeling waardoor sommige gebieden (of gebiedjes) een iets hogere of een iets lagere dichtheid hadden dan de gemiddelde dichtheid. De gebieden met een iets hogere dichtheid hebben een uitdijningssnelheid die onder de ontsnappingssnelheid ligt. Die gebieden dijen wat minder snel uit dan hun omgeving. Uiteindelijk stopt de uitdijning in zo'n gebied en vallen de deeltjes naar elkaar toe. Het is boeiend om te zien hoe dat in een computersimulatie verloopt (zie simulatie). $R = \frac{1}{2}$



Simulatie van de vorming van structuur - gebonden systemen - in een uitdijend heelal. De 2e en 3e kubus zijn resp. een factor 2 en een factor 7 groter dan de linker kubus

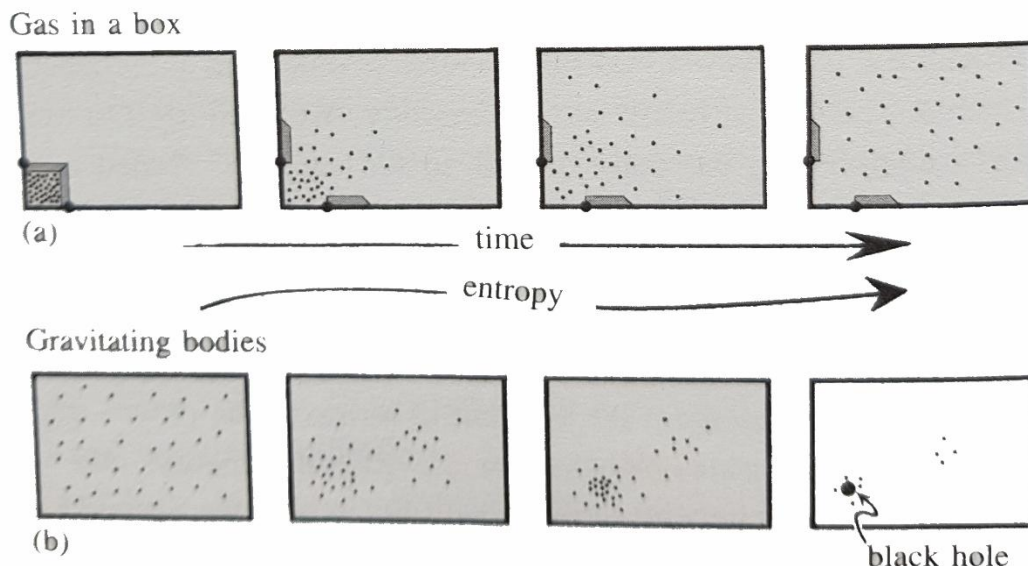
In de eerste computersimulaties van een uitdijend heelal werden deeltjes gebruikt die alleen zwaartekracht op elkaar uitoefenden, maar verder geen interacties met elkaar hebben. Zo'n simulatie kan laten zien hoe clusters van sterrenstelsels ontstaan als sterren en sterrenstelsels als eerste gevormd zijn. Dergelijke simulaties kunnen het ontstaan van sterren uit gaswolken

(voornamelijk waterstof en helium) niet simuleren. In moderne simulaties wordt geprobeerd om ook de thermodynamica van het gas mee te nemen in de simulaties. Gaswolken trekken eerst samen in een poging **viriaal evenwicht** te bereiken (zie Appendix 7). Bij de samentrekking wordt gravitatie energie omgezet in kinetische energie. De dichtheid en temperatuur stijgen en de gasdeeltjes zullen steeds meer met elkaar gaan botsen waardoor allerlei reacties op gang komen. Een deel van de energie wordt omgezet in straling die naar buiten wordt uitgestraald. Het energieverlies (dissipatie) zorgt er voor dat de gaswolk weer verder kan samentrekken. De wolk wordt steeds compacter en de evenwichtstemperatuur steeds hoger. Uiteindelijk worden de dichtheid en de temperatuur hoog genoeg om kernfusie mogelijk te maken en ontstaat er een ster. Zo'n ster kan lange tijd stabiel zijn, maar - afhankelijk van de massa van de ster - raakt opgebrand en komt uiteindelijk in een nieuwe fase zoals witte dwerg, neutronenster, zwart gat.

Samenvattend: het feit dat het heelal een kritische dichtheid heeft waarin kleine fluctuaties voorkomen betekent dat er gebonden structuren ontstaan die streven naar een evenwichtstoestand (een gebalanceerde opbouw van temperatuur, dichtheid en druk). Dat einddoel wordt bemoeilijkt doordat de temperatuur en dichtheid de neiging hebben om toe te nemen onder uitzending van energie. Die structuren worden daardoor steeds compacter en hun potentiaalput wordt steeds dieper totdat de bodem er helemaal uitvalt: er blijft een zwart gat over. We zullen zien dat vooral dat laatste proces: de vorming van zwarte gaten, een enorme toename van entropie in het heelal geeft.

3.4 De zwaartekracht en thermodynamica.

Wanneer je een hoeveelheid gas een container laat instromen zullen de gasdeeltjes zich over het volume van die container verspreiden totdat er een evenwicht bereikt is waarin de entropie maximaal is. Die toestand is bereikt wanneer het gas gelijkmatig over het volume is verspreid (de bovenste rij dozen in de figuur hieronder). Dat verandert als de deeltjes zwaartekracht op elkaar uitoefenen (de onderste rij in de figuur hieronder).



Figuur 3 (from Penrose "Cycles of Time"). Dit illustreert het verschil in het gedrag van een gas zonder en met zwaartekracht. In beide gevallen neemt de entropie toe. In a) worden gasdeeltjes losgelaten vanuit de linker onder hoek. Het gas verspreid zich over de box totdat er een evenwichtssituatie is ontstaan. In b) beginnen we met een gladde verdeling van sterren in een gebied zo groot als de Melkweg. De sterren trekken naar elkaar toe en vormen een nieuwe evenwichtstoestand (het viriaal evenwicht) waarin de centrale dichtheid groot kan worden. Als de deeltjes (sterren) in het centrum met elkaar gaan botsen kan de kern van het stelsel verder samentrekken. Dit kan uiteindelijk leiden tot de vorming van een massief zwart gat in het centrum van het stelsel. .

We nemen aan dat de deeltjes zo klein zijn (ten opzichte van hun onderlinge afstand) dat ze niet botsen. Verder nemen we het geval dat de gemiddelde kinetische energie van de deeltjes kleiner is dan de gemiddelde potentiële energie. De deeltjes zullen dan naar elkaar toe bewegen en groepjes vormen die door elkaar heen bewegen. Die groepjes zullen ook weer naar elkaar toe vallen en een grotere cluster vormen. Tijdens dat proces wordt een gravitationele potentiaalput gevormd. Dat levert energie op in de vorm van kinetische energie van de deeltjes. De *temperatuur* (en de entropie) neemt toe totdat er een nieuw evenwicht ontstaat waarin de kinetische energie van zo'n cluster gelijk is aan twee maal zijn potentiële energie. Dat evenwicht wordt het Viriaal Evenwicht genoemd. In Appendix 7 wordt afgeleid dat het viriaal evenwicht de toestand is waarin de entropie een maximum bereikt. De zwaartekracht zorgt er dus voor dat toename van de entropie gepaard gaat met de vorming van (gravitationeel gebonden) structuren. Er vindt een soort gravitationele “condensatie” van gebonden systemen op. De verdeling van materie die oorspronkelijk glad en homogeen is zal opbreken in gebonden structuren waaruit sterren en sterrenstelsels ontstaan, en zgn. “voids”, gebieden waar de dichtheid lager is dan de kritische dichtheid.

De zwaartekracht speelt nog een bijzondere rol. Wanneer een gebonden gaswolk zoals hierboven beschreven energie verliest trekt hij samen. Daarbij neemt de temperatuur toe! Energieverlies leidt dus tot toename van de temperatuur (in de thermodynamica zeggen we dat systemen die gebonden zijn door de zwaartekracht, zoals sterren en sterrenstelsels een negatieve warmtecapaciteit hebben). Zo'n wolk zal uiteindelijk (meestal) een ster worden. Die ster verliest vervolgens energie door uitzending van straling. Als het energie verlies niet langer gecompenseerd wordt door energieproductie in de ster zelf zal de ster verder krimpen waarbij de temperatuur weer toeneemt en de buitendelen van de ster soms afgestoten worden. De straling en afgestoten massa voeren entropie af. Het resterende deel van de ster wordt compacter en heter en zal zelfs een afname in entropie vertonen, maar de entropie van het heelal neemt daarbij toe! *Toen het heelal 300.000 jaar oud was waren de temperatuurverschillen erg klein (10^{-5}). De zwaartekracht zorgt er voor dat de temperatuurverschillen in het heelal daarna groter worden.* Deze eigenschap van de zwaartekracht is precies de reden waarom sterren ontstaan waarin kernfusie plaatsvindt en waarom sterren evolueren, supernovae exploderen, en uiteindelijk neutronensterren en zwarte gaten ontstaan (opmerking: het is niet uitgesloten dat massieve zwarte gaten op een andere manier zijn ontstaan).

3.5 Entropie in het vroege heelal

In het vroege heelal, tot ~ 3 minuten na de Big Bang zijn de componenten van het heelal, de neutronen, protonen, neutrino's en fotonen, nog met elkaar in thermische evenwicht. Daarna zijn de reacties tussen neutronen en protonen te langzaam om de uitdijingsnelheid van het heelal bij te houden en worden de resterende neutronen ingevangen in Helium. De temperatuur en dichtheid van het heelal zijn dan te laag om verdere kernfusie ($\text{He} \Rightarrow \text{O} \Rightarrow \text{C}$ tot aan ijzer) te bewerkstelligen. Na ongeveer 400.000 jaar combineren de protonen met de elektronen tot neutraal waterstof en bewegen de fotonen vrij door het heelal. Het heelal is dan gevuld met baryonen (voornamelijk waterstof, 25% Helium en nog wat lichte elementen), fotonen, wat neutrino's en donkere materie van onbekende aard. De fotonen hebben een Planck spectrum met een temperatuur van $\sim 10^4 \text{ K}$ en koelen verder af tijdens de uitdijing tot het CMB spectrum (2.7 K) dat we nu waarnemen. De donkere energie speelt nog geen belangrijke rol.

In het tijdperk van recombinitie lijkt het heelal in thermisch evenwicht. Het gas en de fotonen hadden dezelfde temperatuur en bovendien is de materie in het heelal vlak verdeeld. Zo'n thermisch evenwicht duidt er op dat de entropie in een maximum zat. Hoe kan die entropie dan nog toenemen? We zullen zien hoe de zwaartekracht daarbij een cruciale rol speelt. We beginnen met de vraag: Hoe groot is de entropie van de deeltjes en de fotonen in het heelal op het moment van recombinitie ($t_{un} \sim 3 \cdot 10^5$ jaar)? Het aantal baryonen is $n_{bar} \sim 10^{30} m^{-3}$ en de temperatuur $T \sim 10^4 K$. Het volume van een zichtbare deel van het heelal (ook wel de deeltjes horizon genoemd) heeft een straal van $R_{hor} \sim ct_{un}$. Het totale aantal deeltjes in de bol met straal R_{hor} is $N = n_{bar} V_{hor} = \frac{4}{3} \pi n_{bar} R_{hor}^3 \sim 10^{80}$. De entropie van de baryonen wordt dus gegeven door

$$S_{bar} = N k_B \sim 10^{80} k_B$$

De neutrino's leveren nauwelijks een extra bijdrage aan de entropie van het heelal. De fotonen doen dat wel. De energie dichtheid van een fotonen gas met temperatuur T wordt gegeven door de Stefan-Boltzmann wet en kan geschreven worden als.

$$\epsilon_{fotonen}(T) = \alpha T^4$$

waarin $\alpha = 5,67 \cdot 10^{-8} (W m^{-2} K^{-4})$. De meeste fotonen hebben een frequentie gegeven door $h\nu_{peak} = 3kT$. De fotonen dichtheid binnen R_{hor} is dan

$$n_{fotonen} = \frac{\epsilon_{fotonen}(T)}{3k_B T} = \alpha T^3 / 3k_B$$

Met een temperatuur van $T \sim 10^4 K$ vinden we $n_{fotonen} \sim 10^{38} m^{-3}$. Het aantal fotonen per m^3 is 10^8 maal zo groot als het aantal baryonen. Voor de fotonen geldt ook dat de (Shannon, of informatie) entropie per foton $s = 1$ bit is en de thermodynamische entropie $S \sim k_B$. Dat volgt bijv. uit de relatie $dS = dQ/T = V d(\alpha T^4)/T = V 4\alpha T^3 dT$, waarmee de totale entropie dichtheid in een bol gevuld met fotonengas

$$\frac{S_{fotonen}}{V} = \frac{4}{3} \alpha T^3$$

De entropie per foton is dan de entropie dichtheid van de fotonen gedeeld door de dichtheid van de fotonen: $\sim 4k_B$. Het is niet verwonderlijk dat de entropie van een foton van de orde $1k_B$ is. Voor fotonen geldt immers dat het product van golflengte en impuls gelijk is aan de Planck constante: $\lambda p = h$. Een foton bezet dus een volume in de fase ruimte ter grootte van h^3 in. Een foton draagt daarom ongeveer 1 bit aan informatie. Dat komt overeen met een entropie van $k_B \ln 2$ (zie ook 3.7).

De entropie van de baryonen binnen de horizon bedraagt $10^{80} k_B$, maar de entropie van de fotonen is 10^8 maal zo groot en de totale entropie van fotonen in het heelal (de CMB) is dus

$$S_{total} \sim k_B 10^{88}$$

Dit getal dat vaak de "entropie per baryon" genoemd wordt is belangrijk omdat het gedurende het grootste deel van de evolutie van het heelal – vanaf een paar minuten na de Big Bang tot een miljard jaar na de Big Bang - nagenoeg gelijk blijft. Dat is gemakkelijk in te zien. De entropie van de fotonen in een bol die met de uitdijning van het heelal meebeweegt kunnen we schrijven als $S_{fotonen} = \frac{4}{3} \pi R_{hor}^3 \frac{4}{3} \alpha T^3$. De Temperatuur van de fotonen daalt tijdens de uitdijning omgekeerd evenredig met de schaalfactor (of afstand tot de horizon): $T \propto R^{-1}$ (de golflengte van de fotonen is evenredig met R , de "roodverschuiving"). Daarmee blijft

$S_{fotonen}$ constant. Het aantal baryonen blijft ook behouden. De totale entropie per baryon blijft dus zo goed als constant!

We zullen straks zien dat de CMB e- tot aan de vorming van zwarte gaten in sterrenstelsels de grootste bijdrage aan de entropie en veel grotere bijdrage aan de entropie van het heelal levert dan de gewone materie in de vorm van sterren en sterrenstelsels. **Die entropie is constant ondanks de uitdijng van het heelal.**

3.6 Entropie van sterren en sterrenstelsels.

In de paragraaf hierboven beschreven we de entropie in het heelal van de eerste 3 minuten ($5.7 \cdot 10^{-6}$ jaar) tot ongeveer 10^8 jaar. Nu komen we in het tijdperk van de vorming van de eerste sterren, sterrenstelsels, clusters van sterrenstelsels en de vorming van zwarte gaten. We hebben in 3.3 opgemerkt dat de dichtheidsverdeling ten tijde van recombinatie kleine fluctuaties heeft die door de zwaartekracht versterkt worden en uiteindelijk samentrekken (condenseren) tot ze viriaal evenwicht bereiken. Zo ontstaan de eerste sterren, sterrenstelsels en clusters van sterrenstelsels. In Appendix 7 is uitgewerkt hoe de entropie tijdens de condensatie verandert. De entropie blijkt een nieuw maximum te bereiken: het viriaal evenwicht. Sterren, bolhopen en sterrenstelsels kunnen daarna verder evolueren door materie en energie te verliezen.

Laten we een schatting maken van de entropie van een sterrenstelsel. We maken gebruik van de uitdrukking voor de entropie in 2.7. We maken eerst een schatting van het volume van de fase ruimte (het product van de gewone en de snelheidsruimte) en nemen daarvoor de massa en snelheid van een ster $m = m_{star} \sim 2 \cdot 10^{30} kg$ en $v \sim 2 \cdot 10^5 m s^{-1}$ in een sterrenstelsel van $N \sim 10^{11}$ sterren en een straal $R \sim 3 \cdot 10^{20} m$. We vinden dan voor het aantal cellen in de fase ruimte

$$\Gamma = \left(\frac{mvR}{h} \right)^3 \sim 10^{267}$$

Daarmee wordt

$$S = k_B \ln W = \left(\frac{mvR}{h} \right)^3 \sim k_B N \ln \Gamma = 6 \cdot 10^{13} k_B$$

We kunnen een zelfde berekening maken voor een ster die voornamelijk bestaat uit protonen met $m = m_p \sim 1.67 \cdot 10^{-27} kg$, $v \sim 4 \cdot 10^5 m s^{-1}$, $R \sim 7 \cdot 10^8 m$ en $N \sim m_{star}/m_p \sim 10^{57}$. We vinden dan $\Gamma \sim (7 \cdot 10^{20})^3$

$$S_{star} \sim 10^{59} k_B$$

Voor een sterrenstelsel bestaande uit 10^{11} sterren is de totale entropie

$$S_{gal} \sim 10^{70} k_B$$

Een beginnend sterrenstelsel bestaat nog niet uit sterren, maar voornamelijk uit waterstofgas. In dat geval vinden we $\Gamma \sim (2 \cdot 10^{32})^3$. Het aantal waterstofatomen bedraagt: $N \sim 10^{11} \cdot 10^{57} = 10^{68}$. De entropie van zo'n sterrenstelsel is dan $S \sim 10^{70} k_B$. De entropie van een sterrenstelsel verandert dus niet veel wanneer het gas omgezet wordt in sterren zoals de zon. Je kunt zelfs laten zien dat de entropie van een ster afneemt wanneer hij energie verliest en de straal wat kleiner wordt. De instorting van een ster tot een zwart gat is echter een heel ander verhaal (zie 3.7)

We kunnen ook nog uitrekenen wat de maximale entropie is wanneer het sterrenstelsel uit heel lichte deeltjes bestaat. De minimale massa van de deeltjes wordt bepaald door de eis dat hun de Broglie golflengte niet groter mag zijn dan de straal van het sterrenstelsel

$$\lambda_{Broglie} = \frac{h}{mv} < R_{gal} \sim 100 \text{ kpc} = 3 \cdot 10^{21} \text{ m}$$

waarin $v \sim 2 \cdot 10^5 \text{ m s}^{-1}$ en m de massa is van het deeltje. Met deze eis kunnen we een bovengrens voor het aantal deeltjes in een sterrenstelsel bepalen:

$$m > \frac{h}{vR_{gal}}, \Rightarrow N = \frac{M_{gal}}{m} < \frac{M_{gal}vR_{gal}}{h} \sim 2 \cdot 10^{100}$$

Daarmee wordt $m > 10^{-59} \text{ kg}$ (dit is ook een ondergrens voor de massa van deeltjes die de Donkere Materie zouden kunnen vormen). Voor deeltjes met deze massa geldt dan

$$\Gamma = \left(\frac{mvR_{gal}}{h} \right)^3 \sim 1$$

In dit geval kunnen we zeggen dat elk deeltje 1 hokje ter grootte h^3 in de faseruimte inneemt, ofwel 1 bit aan informatie draagt. Een gebonden systeem ter grootte van een melkwegstelsel dat volledig bestaat uit deze deeltjes heeft een entropie van

$$S \sim k_B N \sim 2 \cdot 10^{100} k_B$$

We kunnen de entropie ook schrijven als

$$S \sim k_B N \sim \frac{M_{gal}vR_{gal}}{h} k_B = \frac{R_{gal}^2 c^3 v^3}{hG} k_B = \frac{1}{8\pi^2} \left(\frac{A}{l_{Pl}^2} \right) \frac{v^3}{c^3} k_B$$

Hierin is $A = 4\pi R_{gal}^2$ en l_{Pl} is de Planck lengte $l_{Pl}^2 = G\hbar/c^3 = Gh/2\pi c^3$. We zullen hieronder deze entropie vergelijken met de entropie van een zwart gat met dezelfde massa als het sterrenstelsel!

3.7 Entropie van zwarte gaten.

Stereolutie leidt tot de vorming van steeds compactere restobjecten zoals neutronensterren en zwarte gaten. Zwarte gaten zijn de meest compacte objecten in het heelal. “Compact” betekent in dit geval dat het volume van een zwart gat (de ruimte binnen de “event horizon”) de maximale hoeveelheid massa bevat. Als het zwarte gat meer massa (M_{BH}) krijgt neemt ook de afmeting van zijn event horizon (de Schwarzschild straal R_S) toe: (we beperken ons hier tot niet geladen, niet roterende gaten)

$$R_S = \frac{2GM_{BH}}{c^2}$$

Een voorwerp dat door de horizon van een zwart gat valt kan er niet meer uit ontsnappen, omdat de ontsnappingssnelheid groter is dan de lichtsnelheid. In 1972 ontdekte Bekenstein dat je ook een entropie toe kunt kennen aan een zwart gat en dat die entropie evenredig is met het oppervlak van de horizon. De hoeveelheid entropie van een zwart gat kun je als volgt schatten (zie <https://www.youtube.com/watch?reload=9&v=yMRYZMv0jRE>).

Laat het gat groeien door invangst van fotonen. Voor de golflengte van een foton geldt $\lambda = h/p$, waarin p de impuls van het foton is. Dat betekent dat elk foton 1 volume element in de fase ruimte ter grootte van h^3 draagt, immers $\lambda p = h$. Ieder foton draagt daarom 1 bit aan informatie bij aan het gat. Dat betekent wel dat het foton een golflengte moet hebben die niet kleiner is dan de straal van het gat $\lambda \sim R_S$, omdat het foton geen informatie mag dragen over de plaats waar het de horizon oversteekt. Voor de energie van het ingevangen foton geldt dus:

$$\delta E = \frac{\hbar c}{\lambda} < \frac{\hbar c}{R_S}$$

De massa van het gat neemt daarmee toen met

$$\delta M_{BH} = \frac{\delta E}{c^2} \sim \frac{\hbar}{R_S c}$$

De straal van het gat verandert dan met

$$\delta R_S = \frac{2G\delta M_{BH}}{c^2} \sim \frac{2G\hbar}{R_S c^3}$$

Dat betekent voor de verandering van het oppervlak van de horizon $A = 4\pi R_S^2$:

$$\delta A \propto R_S \delta R_S \propto \frac{G\hbar}{c^3}$$

Dit is de verandering van het oppervlak wanneer er 1 bit aan informatie aan het gat wordt toegevoegd. Merk op dat δA evenredig is met een universele constante, het kwadraat van de Planck lengte $l_P = \sqrt{G\hbar/c^3}$, en onafhankelijk is van de massa (of straal) van het gat. De verandering van de entropie bij de invangst van het foton is

$$\delta S_{BH} \propto \frac{\delta A}{l_P^2}$$

S. Hawking heeft later een nauwkeurige berekening gemaakt waaruit blijkt dat de evenredigheidsfactor 4 is. De thermodynamische entropie is de (informatie) entropie vermenigvuldigd met de Boltzmann constante:

$$S_{BH} = k_B \frac{A}{4l_P^2}$$

Vanuit de thermodynamica weten we dat entropie en temperatuur samengaan. Het product van S_{BH} en $k_B T_{BH}$ is de energie van een thermodynamisch systeem. De energie van een zwart gat wordt gegeven door $E = M_{BH} c^2$. Zo vinden we voor de temperatuur van het gat:

$$T_{BH} = \frac{M_{BH} c^2}{S_{BH}}$$

Voor M_{BH} kunnen we schrijven $M_{BH} = \frac{c^2 R_H}{2G} = \frac{c^2 A}{8\pi G R}$ waarmee we de Hawking temperatuur van een zwart gat vinden.

$$k_B T_{BH} = \frac{\hbar c^3}{8\pi G M_{BH}}$$

Een zwart gat met de massa van de zon heeft een entropie

$$S_{BH} \sim 10^{77} \left(\frac{M_{BH}}{M_{sun}} \right)^2 k_B$$

en een temperatuur van ongeveer $\sim 10^{-7} K$. De kernen van sterrenstelsels bevatten zwarte gaten met een massa van $\sim 10^6$ tot $\sim 10^{10}$ zonsmassa's. De entropie van zwarte gaten in de kernen van sterrenstelsels is dus $\sim 10^{93} k_B$ terwijl de entropie van de sterren in het sterrenstelsel $\sim 10^{70}$ is. Vrijwel alle entropie van een sterrenstelsel zit dus het massieve zwarte gat in het centrum van het stelsel. Het ziet er naar uit dat de massieve zwarte gaten in de kernen van sterrenstelsels de grootste bijdrage leveren aan de entropie van het heelal. Ons heelal bevat ongeveer 10^{11} sterrenstelsels. Als we aannemen dat de kernen van die sterrenstelsels een massief zwart gat van $10^7 M_{sun}$ hebben dan is de totale entropie

$$S_{BH}^{total} \sim 10^{102} k_B$$

3.8 De maximale entropie van het heelal

Het standaard model van ons heelal (het Λ CDM-model) heeft een zgn. Particle Horizon en een Event Horizon. De Particle Horizon is de verste afstand waarover we fotonen zouden kunnen ontvangen die vlak na de Big Bang werden uitgezonden. Die afstand bedraagt nu ~ 47 Gly. Het uitdijng van het heelal blijkt te versnellen. Daardoor heeft het heelal ook een Event Horizon, dat is maximale afstand waarvandaan we licht dat nu wordt uitgezonden zullen kunnen ontvangen. De Event Horizon ligt nu op 15.7 Gly en zal uiteindelijk ($t = \infty$) 16.4 Gly zijn. Dat houdt in dat het licht dat op dit moment wordt uitgezonden door sterrenstelsels die verder weg liggen dan ~ 16 Gly ons nooit zal bereiken.

Black holes hebben ook een Event Horizon. De entropie van een zwart gat wordt bepaald door het oppervlak van die horizon. Dat geldt ook voor de Event Horizon van het heelal. Gibbon en Hawking (1977) hebben laten zien dat de Entropie van de kosmische Event Horizon wordt gegeven door dezelfde formule als die voor een black hole:

$$S_{horizon} = k_B \frac{A}{4l_{Pl}^2} \sim 2.6 \cdot 10^{122} k_B$$

Hierin is A het oppervlak van de Event Horizon, dat is het oppervlak van de bol op ~ 16 miljard lichtjaar van ons vandaan. Het is niet duidelijk wat de relatie is tussen de toename van entropie in het heelal en de entropie van de horizon.

Hieronder staat een overzicht van de entropie bijdrage van verschillende componenten in het heelal (uit een artikel van Lineweaver en Egan). Als we ons beperken tot de inhoud van het heelal dan lijken Supermassive Black Holes (SMBHs) de belangrijkste dragers van entropie in het heelal.

Cosmic Event Horizon	$2.6 \pm 0.3 \times 10^{122}$
SMBHs	$1.2^{+1.1}_{-0.7} \times 10^{103}$
Stellar BHs ($2.5\text{--}15 M_{\odot}$)	$2.2 \times 10^{96+0.6}_{-1.2}$
Photons	$2.03 \pm 0.15 \times 10^{88}$
Relic Neutrinos	$1.93 \pm 0.15 \times 10^{88}$
WIMP Dark Matter	$6 \times 10^{86 \pm 1}$
Relic Gravitons	$2.3 \times 10^{86+0.2}_{-3.1}$
ISM and IGM	$2.7 \pm 2.1 \times 10^{80}$
Stars	$3.5 \pm 1.7 \times 10^{78}$
Total	$2.6 \pm 0.3 \times 10^{122}$
Tentative Components:	
Massive Halo BHs ($10^5 M_{\odot}$)	10^{104}
Stellar BHs ($42\text{--}140 M_{\odot}$)	$1.2 \times 10^{98+0.8}_{-1.6}$

Figuur 4 Lineweaver & Egan "Dark Energy and the Entropy of the Universe

3.9 De temperatuur van de Horizon en de versnelde uitdijing van het heelal

Bij de hierboven gegeven entropie van de horizon hoort ook een temperatuur (<https://arxiv.org/pdf/1002.4278.pdf>). Die temperatuur wordt gegeven door

$$T = \frac{E_{universe}}{S_{horizon}} = \frac{M_{universe}c^2}{S_{horizon}} = \frac{\frac{4}{3}\pi\rho_{crit}R_{universe}^3 c^2}{S_{horizon}}$$

Invullen van $\rho_{crit} = 3H^2/8\pi G$ en de formule voor $S_{horizon}$ uit de vorige paragraaf levert dan (met $H \sim c/R_{universe}$)

$$T = H \frac{\hbar}{2\pi k_B} \sim 3 \cdot 10^{-30} K$$

Unruh heeft een relatie gevonden tussen versnelling en temperatuur:

$$a = k_B T \frac{2\pi c}{\hbar}$$

Vullen we hier de temperatuur van de horizon in dan vinden we

$$a = cH \sim 10^{-9} m s^{-2}$$

Deze versnelling komt goed overeen met de huidige versnelling van het heelal. De versnelling van het heelal wordt dan geïnterpreteerd als een entropische kracht die uitgeoefend wordt door de horizon van het heelal. Er lijkt dus een verband tussen Donkere Energie en de Event Horizon. Er zou geen Event Horizon zijn zonder Donkere Energie, en de Event Horizon zou de versnelde uitdijing kunnen verklaren. Die verklaring zou dan wel moeten passen in een theoretisch raamwerk waarin zowel de kwantummechanica als de Algemene Relativiteitstheorie een plaats hebben.

3.10 Entropie en de richting van de tijd (The Arrow of Time).

Entropie van het heelal neemt altijd toe in irreversibele processen. Irreversibele processen zijn processen die een verwaarloosbare kans hebben om in omgekeerde richting te verlopen. Irreversibele processen zijn dus niet echt irreversibel! De kans dat een gebouw uit een stofwolk ontstaat is alleen zo klein dat je veel langer moet wachten dan de leeftijd van het

heelal om het een keer mee te maken. De toename van entropie die we om ons heen zien wijst er op dat de entropie van het heelal toeneemt. Dat roept de vraag op hoe het komt dat het heelal met een lage entropie is begonnen.

Rovelli:

“The open question about the arrow of time, therefore, is not why entropy grows: it is why entropy was low to start with”

Penrose:

“The early universe, by contrast, had low entropy. We can say this because all the processes we have figured out are entropy-increasing processes. Therefore the entropy at early times must have been smaller than it is now. And this is, furthermore, a strong statement: the entropy was very much smaller. To try to get an idea of what it means to say this, one can try to imagine the state-space of the cosmos. Then the statement is that the physical situation occupied, at early times, a tiny volume within this state-space. However I admit that I personally am not altogether sure of how one can be confident of ones reasoning here. “

4. Wat is een Entropische kracht (Entropy als potentiaal).

4.1 De dronkemansloop

In appendix 5.1 wordt de waarschijnlijkheid berekend om een dronkeman op een bepaalde afstand van de kroeg te vinden nadat hij een bepaald aantal stappen in willekeurige richting heeft gelopen. De waarschijnlijkheidsverdeling die overeen komt met de verdeling waarvoor de entropie maximaal is komt overeen met de bekende Gauss verdeling

$$p_r = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-r^2/2\sigma^2}$$

waarin p_r de kans is om hem op een afstand k van de kroeg (op $r = 0$) aan te treffen en σ de spreiding is van de verdeling. De spreiding neemt toe met het aantal stappen N dat de dronkaard heeft afgelegd volgens $\sigma \propto N^2$. Dit is een diffusie proces net als de Brownse beweging. De dronkaard zal steeds verder van de kroeg aangetroffen worden, ook al is de kans dat hij vlak bij de kroeg komt niet gelijk aan 0. Die kans wordt echter wel steeds kleiner. Je kunt dit proces ook vanuit de thermodynamica beschrijven. De snelheid waarmee de dronkaard in willekeurige richtingen beweegt is een soort temperatuur. De entropie komt overeen met het aantal mogelijke posities waar hij zich kan bevinden. De entropie neemt toe. Het lijkt alsof de dronkaard door een “entropische” kracht steeds verder van de kroeg weg wordt gedreven. Een “entropische” kracht F_{ent} levert een energie $dE = F_{ent}dr$. Als we die gelijk stellen aan TdS , dan vinden we een uitdrukking voor een entropische kracht

$$F_{ent} = T \frac{dS}{dr}$$

In het geval van de Brownse beweging kunnen we deze kracht gelijk stellen aan de remmende kracht die het Brownse deeltje in een vloeistof ondervindt en zo de bekende Einstein relatie tussen de σ en de diffusie coëfficiënt D afleiden: $\sigma^2(t) = 2Dt$ (<https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1310/1310.4139.pdf>).

4.2 De wet van Hooke

Een vaker gebruikt voorbeeld van een entropische kracht is de kracht van een uitgerekt elastiek. Een geïdealiseerd elastiek is een ketting die bestaat uit een aantal gekoppelde staafjes. De staafjes ondergaan random (temperatuur) bewegingen die proberen hun positie en stand te veranderen. De ketting kan verschillende configuraties hebben zoals hieronder geschetst. De eenvoudigste configuratie is die waarbij de staafjes in elkaars verlengde liggen. De ketting heeft dan de maximale lengte. Deze configuratie kun je maar op 1 manier maken. Je kunt laten inzien dat hoe korter de ketting des te groter het aantal mogelijke configuraties van de ketting is. Het aantal mogelijke configuraties is een maat voor de entropie. De entropische kracht wordt dan weer gedefinieerd als

$$F_{ent} = T \frac{dS}{dr}$$

Dit is een model voor de wet van Hooke die zegt dat de kracht van een elastiek toeneemt met de lengte.

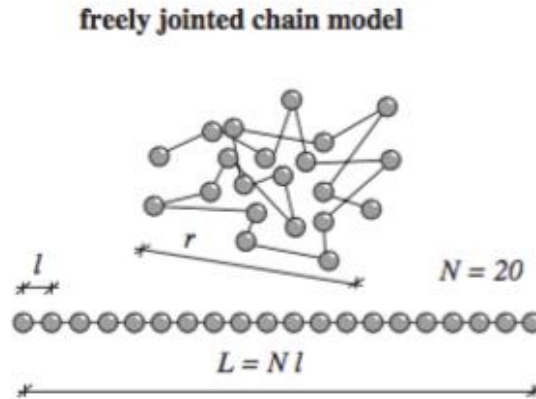


Figure 2.1: Schematic representation of the FJC, for $N=20$, taken from [18]

Het elastiek streeft er naar om het aantal mogelijke configuraties zo groot mogelijk te maken. Dat aantal neemt toe als de ketting korter wordt. De entropische kracht zorgt er voor dat de ketting (het elastiek) korter wordt. De temperatuur bepaalt de snelheid van de random bewegingen en daarmee ook de sterkte van de kracht.

4.3 Zwaartekracht als Entropische kracht.

We hebben in 3.7 gezien dat zwarte gaten entropie en temperatuur hebben. Zwaartekracht wordt daarom wel beschreven als een thermodynamisch verschijnsel. E. Verlinde's bijdrage is daar een voorbeeld van (<https://arxiv.org/abs/1001.0785>). Hij introduceert in zijn artikel eerst een uitdrukking voor de entropie van een deeltje met massa m dat een massa M nadert. Eerst postuleert hij de verandering van entropie met de afstand tot een (holografische) scherm op een afstand R van M als

$$dS = 2\pi k_B \frac{mc}{\hbar} dx$$

En constateert dat dit Newton's wet $F = T \frac{dS}{dx} = ma$ oplevert als voor T de Unruh versnelling gebruikt wordt:

$$a = k_B T \frac{2\pi c}{\hbar}$$

Vervolgens neemt hij voor de temperatuur T op een afstand R van M de formule $\frac{1}{2} N k_B T = M c^2$ met N het aantal Planck oppervlakjes op de bol met straal R : $N = 4\pi R^2 / l_{Pl}^2$ en vindt dan de Newton's gravitatiewet.

$$F_{ent} = T \frac{dS}{dx} = \frac{GMm}{R^2}$$

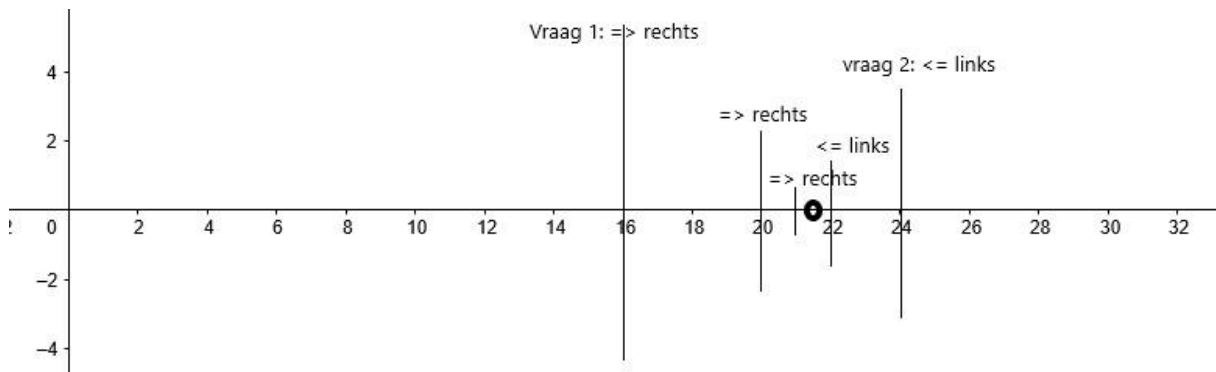
4.4 De Donkere energie als Entropische kracht

[1003.1528] Entropic Inflation

In dit artikel wordt een poging gedaan om de Donkere Energie te verklaren als een entropische kracht.

Appendix 1: Informatie $\propto \ln W$

Het eenvoudigste antwoord op een vraag is ja of nee (0/1, links/rechts, of boven /onder kan ook). Zo'n antwoord komt overeen met 1 bit aan informatie. Hoeveel ja/nee vragen moet je stellen om de positie van een deeltje te bepalen. Dat hangt natuurlijk af van de nauwkeurigheid waarmee je de positie wilt weten. Stel dat je de positie wilt weten tot op $1/32^{\text{ste}}$ van je totale lengte waar het deeltje zich kan bevinden.



Je verdeelt die afstand dan in 32 gelijke delen en de eerste vraag luidt: zit het deeltje links op rechts van het midden. Het deeltje blijkt in de rechter helft te zitten. De volgende vraag is: zit het links of rechts van de rechter helft, en zo verder. Je hebt dan 5 vragen nodig om vast te stellen dat het deeltje in het 22^{ste} vakje zit. Met ieder vraag halveer je het aantal mogelijke posities waarin het deeltje kan zijn. Je hebt dus 5 vragen nodig, omdat $2^5 = 32$. Je kunt dan zeggen dat de informatie over de positie 5 bits $= \log_2 32$ bedraagt. In dit geval noemen we 2 het grondtal van de logaritme.

$\log_2 32$ betekent niets anders dan “de macht waartoe je 2 moet verheffen om 32 te krijgen”. $\log_{10} 10000$ is dus 4, omdat $10^4 = 10000$ en $\log_{10} 10^{12} = 12$. Het is gebruikelijk om $\log$ te schrijven voor de logaritme met grondtal 10. We schrijven dan bijv. $\log 1000 = 3$. Verder wordt heel vaak het grondtal $e = 2.71828..$ gebruikt. We noemen de logaritme dan de “natuurlijke logaritme die wordt geschreven als $\ln$, bijv. $\ln e^3 = \log_e e^3 = 3$. Je kunt de verschillende logaritmen in elkaar omzetten met

$$\ln x = \frac{\log_{10} x}{\log_{10} e} = \frac{\log_2 x}{\log_2 e} \quad \text{of} \quad \log_r x = \frac{\log_p x}{\log_p r}$$

Het grondtal en het argument moeten groter zijn dan 0 (en grondtal ongelijk aan 1). Een belangrijke eigenschap van de logaritmische functie is dat

$$\log ab = \log a + \log b \Rightarrow \log a^n b^m = n \log a + m \log b$$

We gaan nog een stap verder. Het deeltje ligt op een rechthoek met 32 posities in de x-richting en 64 posities in de y-richting. Het totale aantal posities is dan $32 \times 64 = 2048$. Hoeveel vragen moeten we nu stellen om de positie te bepalen? Dat zijn er 11, nl. 5 voor de x-richting en 6 voor de y-richting, ofwel $\log_2 2048 = \log_2 32 \times 64 = \log_2 32 + \log_2 64 = 5 + 6 = 11$. Dit illustreert de belangrijke eigenschap van de logaritmische functie dat $\log ab = \log a + \log b$. Samenvattend: als W het aantal mogelijke posities is van een deeltje dan is de

hoeveelheid informatie (het aantal bits) die we nodig hebben om die positie te bepalen gelijk is aan

$$\mathbb{I} = \log_2 \mathbb{W}$$

Zolang we de precieze positie niet kennen is $\mathbb{I}$ gelijk aan ons “gebrek aan informatie” (het begrip “Missing Information” wordt hier vaak gebruikt) over de positie van het deeltje. Hier zien we het verband met Boltzmann’s wet waarin $\mathbb{W}$ het aantal microstates is die overeenkomen met één (thermodynamische) macrostate. Entropie heeft blijkbaar te maken met ons gebrek aan kennis over het aantal mogelijke microtoestanden die overeenkomen met een bepaalde toestand op grotere schaal.

Het is niet moeilijk om dit idee uit te breiden naar de verdeling van N deeltjes over n posities. We gaan er van uit dat de deeltjes allemaal verschillend (onderscheidbaar) zijn. Het totale aantal mogelijke posities voor N deeltjes wordt dan $\mathbb{W} = n^N$. Dat komt overeen met een hoeveelheid (aantal bits) aan informatie $\mathbb{I} = \log_2 \mathbb{W} = N \log_2 n$. De hoeveelheid informatie is evenredig met het aantal deeltjes.

In de moderne (kwantum)fysica zijn deeltjes die dezelfde eigenschappen hebben niet van elkaar te onderscheiden. Daardoor neemt het aantal mogelijke posities af (zie Appendix 2). Dit verschijnsel is de verklaring voor de Gibbs paradox (zie 2.7). De niet-onderscheidbaarheid van gelijke deeltjes in de moderne fysica lost deze paradox op.

Appendix 2. Onderscheidbaarheid van deeltjes.

In de klassieke fysica kunnen deeltjes allerlei eigenschappen hebben, maar hebben ze ook hun eigen identiteit. Als je 2 knikkers in je broekzakken hebt zijn er 4 mogelijkheden: je kunt de ene in je linker zak en de ander in je rechter zak hebben (geval 1), of andersom (geval 2), en je kunt ze beide in je linker zak of beide in je rechter zak hebben (geval 3 en 4). Geval 1 en 2 zijn verschillend omdat de deeltjes behalve hun positie ook nog hun eigen identiteit hebben. In de moderne fysica bestaat niet langer zoiets als eigen identiteit. Deeltjes worden volledig gekarakteriseerd door hun kwantumtoestand uitgedrukt in kwantumgetallen. Een elektron heeft massa, lading, spin, een magnetisch moment, positie en impuls. Als 2 deeltjes identiek zijn dan maakt het niet uit of je ze van plaats verwisseld. De deeltjes zijn niet langer “onderscheidbaar”; ze zijn onderling verwisselbaar. Geval 1 en 2 zijn niet langer verschillend en tellen als slechts 1 geval. In de moderne fysica zijn er dus niet 4 maar 3 mogelijkheden om de twee deeltjes over je linker en rechter broekzak te verdelen.

In Appendix 1 constateerden we al dat er n^N manieren zijn om N deeltjes over n posities te verdelen. Er zijn $N!$ manieren om de deeltjes onderling van positie te laten wisselen. Als de deeltjes identiek (ongelabeld, niet onderscheidbaar) zijn wordt het aantal mogelijke posities $\mathbb{W} = n^N/N!$. De Shannon entropie is dan $s_{Shannon} = \ln \mathbb{W} = \ln n^N/N!$. Als we het aantal compartimenten vergroten van n naar $2n$ wordt de entropie groter, maar het verschil in entropie voor die 2 gevallen is $N \ln 2$ en is dus onafhankelijk van het aantal compartimenten. Dit geldt zowel voor gelabelde ($\mathbb{W} = n^N$) als voor ongelabelde ($\mathbb{W} = n^N/N!$) deeltjes.

Appendix 3. Gibbs'entropie en de entropie van Clausius

De afleiding hieronder is afkomstig van “The Physics of Quantum Mechanics” van J. Binney en D. Skinner. Een kleine verandering in de Gibbs entropie wordt gegeven door

$$dS = -k \sum_{i=1}^n dp_i (\ln p_i + 1)$$

De tweede term ($\sum dp_i$) is gelijk aan nul vanwege behoud van waarschijnlijkheid. Invullen van de Boltzmann vergelijking voor p_i (zie Appendix 4)

$$p_i = \frac{e^{-E_i/\text{const}}}{Z}$$

levert dan

$$dS = -k \sum_{i=1}^n dp_i \left(-\frac{E_i}{kT} - \ln Z\right) = \sum_{i=1}^n E_i dp_i / T$$

Hierbij hebben we opnieuw gebruikt dat $\sum dp_i = 0$ (behoud van waarschijnlijkheid). De interne energie is $U = \sum_i E_i p_i$. Een kleine verandering van de interne energie wordt gegeven door

$$dU = \sum_i (E_i dp_i + p_i dE_i) = \delta q - \delta w$$

De eerste term is de verandering van de hoeveelheid warmte met gelijk blijvende energie niveaus. Deze term komt overeen met een kleine verandering in de hoeveelheid warmte van het systeem: δq . De tweede term komt overeen met een adiabatische verandering van het volume, ofwel een hoeveelheid arbeid die op het systeem wordt uitgeoefend: δw . De verandering van entropie wordt dan

$$dS = \sum_{i=1}^n E_i dp_i / T = \frac{dU + \delta w}{T} = \frac{\delta q}{T}$$

Als we dit combineren met de vorige vergelijking dan vinden we de eerste hoofdwet van de thermodynamica:

$$dU = TdS - PdV$$

waarbij dS overeenkomt met de entropie van Clausius: $dS = \delta q/T$

Appendix 4: Boltzmann en Gauss verdeling afgeleid uit het maximum entropie principe

Het Maximum Entropie Principe (MEP) zegt dat systemen streven naar een (evenwichts)toestand waarin de entropie maximaal is. In de thermodynamica is dat de (macro)toestand die overeenkomt met het grootste aantal microtoestanden die overeenkomen met die macrotoestand. Je kunt het principe algemener maken door te eisen dat de mathematische beschrijving van een toestand niet meer informatie mag bevatten dan de informatie die je concreet hebt.

Het voorbeeld van de dronkaard die de kroeg verlaat is hierbij illustratief (zie 5.1). De dronkaard is volledig de weg kwijt en doet stappen in willekeurige richtingen (in het platte vlak). We weten alleen dat de dronkaard elke seconde een stap in een willekeurige richting maakt. Wat kun je zeggen over zijn afstand tot de kroeg na 100 stappen? Kunnen we een kansverdeling berekenen voor zijn afstand tot de kroeg? De dronkaard kiest zijn richting volledig willekeurig. Gemiddeld zal zijn afstand tot de kroeg dus 0 zijn. Als $p(k)$ de kans is dat zijn afstand tot de kroeg k stappen bedraagt geldt dus $\bar{k} = \sum_k k p_k = 0$. Verder geldt ook dat de verdeling een beperkte breedte (σ) zal hebben (die toeneemt in de loop van de tijd), en dus geldt ook $\sum_k k^2 p_k = \sigma$, en natuurlijk $\sum_k p_k = 1$. Met deze 2 eisen ligt de kansverdeling vast als we de eis stellen dat de Shannon entropie van de verdeling maximaal is. De kansverdeling blijkt de bekende verdeling van Gauss te zijn:

$$p_k = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-k^2/2\sigma^2}$$

De Gauss verdeling is de verdeling die overeenkomt met ons gebrek aan kennis over een random proces.

De Gauss verdeling hierboven is berekend met behulp van de **methode van Lagrange multipliers**. Dit is een veel gebruikte methode die we nu toepassen voor een afleiding van Boltzmann's wet voor de energieverdeling van deeltjes in thermisch evenwicht. We zoeken naar een verdeling waarvoor de Shannon entropie een maximum heeft, en we stellen daarbij een voorwaarde, bijv. een bepaalde functie van $f(p_i) = 0$. We definiëren nu een nieuwe functie

$$L(p_i, E_i, \lambda) = S_{Shannon} - \lambda f(p_i) = - \sum_i p_i \log_2 p_i - \lambda f(p_i)$$

waarin λ de Lagrange multiplier is. Als we nu eisen dat $\nabla L = 0$ (dat zijn 3 vergelijkingen met 3 onbekenden) dan is aan alle eisen voldaan en kunnen we de oplossing voor p_i vinden.

Eventueel kunnen we nog meer voorwaarden – en daarmee meer multipliers – toevoegen.

In het geval van de Boltzmann verdeling stellen we de voorwaarde dat het systeem een bepaalde interne energie heeft gegeven door $U = \sum_i E_i p_i$. Deze voorwaarde schrijven we als $U - \sum_i E_i p_i = 0$. We definiëren nu een nieuwe functie

$$L(p_i, E_i, \lambda) = S_{Shannon} - \lambda (U - \sum_i E_i p_i) = - \sum_i p_i \log_2 p_i - \lambda (U - \sum_i E_i p_i)$$

We kunnen dan gemakkelijk afleiden met $\nabla L = 0$ dat de verdelingsfunctie moet voldoen aan:

$$p_i \propto e^{-E_i/\text{const}}$$

Deze verdelingsfunctie heeft dezelfde vorm als de Boltzmann vergelijking.

https://en.wikipedia.org/wiki/Maximum_entropy_probability_distribution

<http://links.uwaterloo.ca/math227docs/set5.pdf>

Boltzmann distribution

<https://sgfin.github.io/2017/03/16/Deriving-probability-distributions-using-the-Principle-of-Maximum-Entropy/>

Appendix 5. Opwarmer over Entropie en Informatie

A 5.1 De dronkemansloop

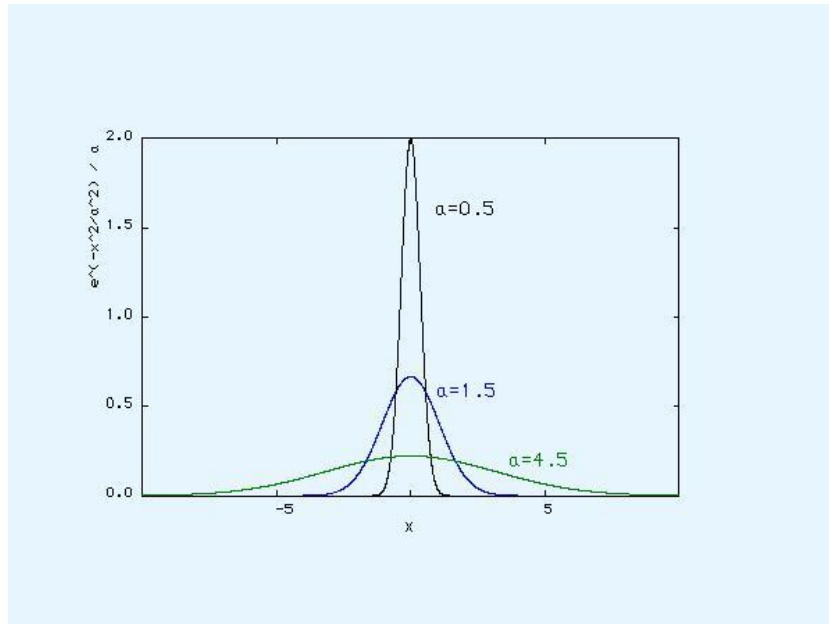
De manier waarop we een systeem beschrijven hangt af van de informatie die we over het systeem hebben. We moeten daarbij recht doen aan de specifieke informatie we hebben, bijv. de gemiddelde plaats en snelheid van een deeltje, maar ook aan de hoeveelheid informatie die we missen, zoals het volume van de ruimte waarin het deeltje zich bevindt. Entropie blijkt een maat te zijn voor de informatie die we missen.

Het voorbeeld van de dronkaard die de kroeg verlaten heeft is daarbij instructief. De dronkaard is volledig de weg kwijt en doet stappen in willekeurige richtingen (in het platte vlak). We weten dat de dronkaard elke seconde een stap in een willekeurige richting maakt. Wat kunnen we zeggen over zijn afstand tot de kroeg na 100 stappen? Kunnen we een kansverdeling berekenen voor zijn afstand tot de kroeg? We nemen aan dat de kroeg in het midden van een lange straat ligt. De dronkaard kiest zijn richting volledig willekeurig. Gemiddeld zal zijn afstand tot de kroeg dus 0 zijn. Als $p(k)$ de kans is dat zijn afstand tot de kroeg k stappen bedraagt geldt dus $\bar{k} = \sum_k k p_k = 0$.

Als hij op weg gaat weten we nog precies waar hij is. Na 10 stappen zal hij nog in de buurt van de kroeg rondbanjeren en hij kan niet verder dan 10 stappen van de kroeg verwijderd zijn. Het aantal mogelijke plaatsen waar hij zich bevindt is dan nog klein (20), en we missen dus relatief weinig informatie over zijn positie. Naarmate hij meer stappen genomen heeft wordt het aantal mogelijke plaatsen, en daarmee ons gebrek aan informatie over zijn positie groter. Als we de dronkemansloop willen beschrijven moeten we rekening houden met ons gebrek aan informatie. Hoe groter het aantal mogelijke posities van de dronkaard des te groter ons gebrek aan informatie. Als we het aantal mogelijke posities $\mathbb{W}$ noemen dan kunnen moeten we $\mathbb{I} = \log_2 \mathbb{W}$ ja/nee vragen stellen (Appendix 1) om de positie te bepalen. Dat noemen we de Shannon entropie. In onze beschrijving van de dronkemansloop mogen we deze grootte nooit kleiner maken dan hij is. Dat principe wordt wel het Maximum Entropie principe genoemd. Met behulp van dat principe kunnen we een kansverdeling voor de positie van de dronkaard (na N stappen) afleiden zelfs als we geen idee hebben waar hij zich (binnen een gebied van N stappen van de kroeg) bevindt.

Die kansverdeling vinden we als volgt: eerst stellen we vast dat er geen voorkeur is voor posities rechts of links van de kroeg. De gemiddelde afstand van de dronkaard tot de kroeg blijft dus 0, gemiddeld net zo ver links van de kroeg is. Als $p(k)$ de kans is dat zijn afstand tot de kroeg k stappen bedraagt geldt dus $\bar{k} = \sum_k k p_k = 0$. Verder geldt ook dat de verdeling een beperkte breedte (σ) zal hebben (die toeneemt in de loop van de tijd), en dus geldt ook $\sum_k k^2 p_k = \sigma$, en natuurlijk $\sum_k p_k = 1$. De kansverdeling ligt nu vast als we als eis stellen dat de Shannon entropie van de verdeling maximaal is. De kansverdeling blijkt de bekende verdeling van Gauss te zijn (zie Appendix 4):

$$p_k = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-k^2/2\sigma^2}$$



Figuur 5 Gausverdelingen voor 3 waarden van de standaardafwijking. De standaardafwijking is een maat voor het aantal genomen stappen in het random proces.

De Gauss verdeling is de verdeling die overeenkomt met ons gebrek aan kennis over een random proces. De standaardafwijking σ (α in de figuur hierboven) is een maat voor het aantal stappen dat de dronkaard heeft gedaan. Ons gebrek aan kennis (“Missing Informatie”, Shannon Entropie) neemt toe met het aantal stappen. Een gepiekte verdelingsfunctie betekent: preciese informatie over de positie, een vlakke verdeling betekent: groot gebrek aan informatie over de positie.

Tenslotte is het nog interessant om te zien wat er gebeurt als de weg op M stappen van de kroeg afgesloten is. De kansverdeling zal uiteindelijk vlak worden en niet meer veranderen. Er is een evenwichtssituatie ontstaan waarin de Entropie maximaal is. We hebben geen enkele informatie hebben over de positie van de dronkaard in de straat. Het niet moeilijk om te laten zien dat in dat geval een vlakke verdeling de enige verdeling is waarvoor Shannon’s entropie maximaal is (zie Appendix 4)

A 5.2 Deeltjes verdeeld over compartimenten

A 5.2.1 Op hoeveel manieren kun je 3 verschillende deeltjes op een rij zetten.

We geven de deeltjes de labels a, b en c. De verschillende mogelijkheden zijn dan

a b c	b a c	b c a
a c b	c a b	c b a

Dat zijn er 6. In de wiskunde wordt dit het aantal “permutaties” (= onderlinge verwisselingen van plaats) van 3 objecten genoemd. We zijn begonnen met a op de eerste plaats. Er waren 2 mogelijkheden om b en c te plaatsen. Vervolgens zetten we a op de tweede plaats, enz. Dit kunnen we ook doen met N deeltjes. In plaats van 3 groepen krijgen we dan N groepen. In elke groep moeten we dan alle mogelijkheden benutten om de overige $(N-1)$ personen te plaatsen. Het totaal aantal mogelijkheden wordt dan $N \cdot (N-1) \cdot (N-2) \cdot \dots \cdot (1)$. Een dergelijke reeks wordt in de wiskunde “ N faculteit” genoemd en aangeduid met $N!$. De definitie is

$$N! = N(N-1)(N-2)(N-3) \dots (1).$$

A 5.2.2 Op hoeveel manieren kun je 3 identieke deeltjes op een rij zetten.

In de klassieke fysica zijn objecten altijd van elkaar te onderscheiden, zelfs als al hun eigenschappen identiek zijn. In de kwantum mechanica is dat niet het geval. In de kwantum mechanica zijn deeltjes volledig bepaald door hun kwantum getallen. Als al die kwantum eigenschappen gelijk zijn noemen we deeltjes on-onderscheidbaar (“indistinguishable”). Op hoeveel manieren kun je die op een rij zetten? In het geval hierboven zou dat worden:

a a a
a a a

a a a
a a a

a a a
a a a

Alle mogelijkheden zijn identiek. In de kwantum mechanica vormen de 6 mogelijke verdelingen slechts 1 verdeling. Er is dus maar 1 manier waarop je 3 identieke deeltjes op een rij kunt zetten. Hetzelfde geldt voor N identieke deeltjes. Klassiek zijn het er $N!$, maar in de kwantum mechanica is het er maar 1. In het geval van identieke deeltjes moet je het aantal klassieke mogelijkheden dus delen door het aantal mogelijke permutaties, omdat permutaties van identieke deeltjes steeds slechts één en dezelfde toestand oplevert.

A 5.2.3 Verdeling van N ongelijke deeltjes over n bakjes.

Op hoeveel manieren kun je N deeltjes over n bakjes verdelen? Een bakje mag meer dan 1 deeltje bevatten. Voor ieder deeltje zijn er n mogelijkheden. Het totaal aantal is dus n^N .

A5.2.4 Verdeling van N identieke deeltjes over n bakjes

Dit geval is wat lastiger. Als er zoveel bakjes zijn dat er uiteindelijk niet meer dan 1 deeltje in een bakje zit ($n \gg N$) dan moeten we het totaal aantal mogelijkheden delen door het aantal mogelijke permutaties. We vinden dan dat $\mathbb{W} = n^N / N!$ Als n vergelijkbaar is met N is het wat lastiger. De truc is dan om een verdeling te maken van zowel de deeltjes als de schotten tussen de bakjes. We kunnen n bakjes opvatten als 1 bak met $n - 1$ schotten. Het aantal permutaties van de $N + n - 1$ deeltjes en schotten is dan $(N + n - 1)!$. Aangezien de deeltjes identiek zijn moeten we dit getal nu delen door het aantal permutaties van de deeltjes: $N!$, en ook door het aantal permutaties van het aantal schotten. Het uiteindelijke aantal mogelijkheden wordt dan voor dit geval:

$$\mathbb{W} = \frac{(N + n - 1)!}{N! (n - 1)!}$$

Als we dit toepassen op het voorbeeld van de 2 knikkers die we over 2 zakken verdelen vinden we inderdaad dat er 3 mogelijkheden zijn terwijl er in het klassieke geval 4 mogelijkheden zijn. In het geval dat $n \gg N$ levert de laatste formule weer $\mathbb{W} \approx n^N / N!$ op.

A5.2.5 Verdeling van deeltjes in ongelijke groepen en Shannon's formule

Shannon definieert entropie als maat voor het gebrek aan informatie over een verdeling van niet-identieke deeltjes over plaats (of energie, of anderszins). Zo'n verdelingsfunctie geeft de kans om een deeltje op een bepaald plaats (of in een bepaald bakje) aan te treffen. Laten we daarom eens zien op hoeveel manieren je N deeltjes over n bakjes kunt verdelen. De bakjes mogen meer dan 1 deeltje bevatten. We noemen N_i het aantal deeltjes in bakje i waarbij i

loopt van 1 tot en met n . Het totaal aantal mogelijke verdelingen is $N!$ Wanneer de deeltjes identiek zijn leveren verwisselingen (permutaties) van deeltjes in hetzelfde bakje één en dezelfde toestand op. Voor bakje 1 zijn dat er $N_1!$, voor bakje 2 $N_2!$, enz. Het aantal mogelijke verdelingen wordt dan

$$\mathbb{W} = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_n!}$$

Ons gebrek aan kennis over de verdeling kunnen we definiëren als het minimum aantal (ja/nee) vragen dat we moeten stellen om de verdeling te bepalen. Dat aantal is gelijk aan

$$\log_2 \mathbb{W} = \log_2 \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_n!}$$

Voor grote waarden van de N 's kunnen we Stirling's benadering toepassen:

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

($\log_2 x = (\log_2 e) \cdot \ln x = 1.44 \ln x$). Verder kunnen we N_1, N_2 , enz. vervangen door Np_1, Np_2 , enz. waarin p_i de kans is dat een deeltje in het i -de bakje terecht komt. Uitwerken levert dan

$$\ln \mathbb{W} = -N \sum_i^n p_i \ln p_i$$

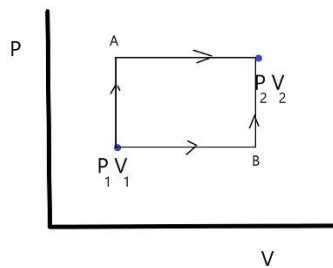
Dit sluit mooi aan bij Shannon's definitie van entropie van een verdelingsfunctie:

$$S_{Shannon} = - \sum_i^n p_i \ln p_i$$

Als we een verdelingsfunctie p_i zoeken dan geldt dat de verdelingsfunctie waarvoor $S_{Shannon}$ maximaal is overeenkomt met het maximale aantal mogelijke verdelingen gegeven ons gebrek aan kennis over die verdeling. We kunnen hiervan gebruik maken bij het vinden van de verdeling die volledig recht doet aan onze gebrekkige kennis van die verdeling. Door ons gebrek aan kennis te maximaliseren voorkomen we dat de uiteindelijke verdeling informatie bevat die we tevoren niet hadden. Dit wordt wel de Maximum Entropie methode genoemd. Op deze manier kunnen we bijv. afleiden dat een verdeling waarvan we alleen weten dat hij een gemiddelde en een zekere spreiding heeft, altijd de vorm van de normaalverdeling (Gauss verdeling) moet hebben. Ook is het niet moeilijk om te laten zien dat een energie verdeling waarvan we alleen weten dat de energie een (willekeurige) gemiddelde waarde heeft moet overeenkomen met de beroemde Boltzmann verdeling (zie Appendix 4).

Appendix 6. Toestandsvariabelen, Kringintegralen en Perfecte Differentialen

Als we een thermodynamisch systeem willen beschrijven doen we dat met “toestandsvariabelen”, dat zijn variabelen zoals de temperatuur T , of interne energie U en volume V die de toestand van het systeem beschrijven. Deze variabelen mogen niet afhangen van de manier waarop het systeem in die toestand is gekomen. Als dat wel het geval is zou de natuurkundige beschrijving niet compleet zijn. We kunnen de eerste hoofdwet van de thermodynamica als volgt schrijven: $dU = \delta Q - \delta W$, de verandering van interne energie dU is de som van de verandering van hoeveelheid warmte δQ en de hoeveelheid arbeid die is uitgeoefend door het systeem. We schrijven de veranderingen in Q en W opzettelijk met een ander symbool dan de verandering in U omdat Q en W geen toestandsvariabelen zijn. De arbeid die is uitgeoefend door het systeem kunnen we schrijven als $\delta W = PdV$ en deze grootte hangt af van de manier waarop we de druk en volume veranderen. In de figuur hieronder is dat geïllustreerd. De weg van P_1, V_1 naar P_2, V_2 via A levert een andere δW op dan de weg via B.



δW hangt van de weg af waarlangs we van P_1, V_1 naar P_2, V_2 gaan en is dus geen toestandsvariabele. Een andere manier om hetzelfde te zeggen is dat de kringintegraal van 1 naar 2 en weer terug (de som van de integraal van P_1, V_1 naar P_2, V_2 en de integraal van P_2, V_2 naar P_1, V_1) niet gelijk aan 0 is

$$\oint PdV \neq 0$$

Als W geen toestandsvariabele is dan is Q dat ook niet, omdat U wel een toestandsvariabele is en $dU = \delta Q + \delta W$. De vorm van de tweede term suggereert dat we δQ net als δW schrijven als het product van een variabele en een verandering van een toestandsvariabele: $\delta Q = FdG$. De eerste hoofdwet wordt dan $dU(G, V) = FdG - PdV$, waarin U een functie is van de toestandsvariabelen G en V . De vraag is nu wat F en G zijn.

Clausius vond toen dat er – in het geval van reversibele veranderingen – een nieuwe toestandsvariabele bestond, de entropie, waarvoor gold $dS = \delta Q/T$. Kenmerkend voor een cyclisch (reversibel) Carnot proces is dat voor iedere cyclus de totale verandering van S gelijk aan 0 is. Wiskundig kun je dat schrijven als $\oint dS = 0$ (de kringintegraal over dS is gelijk aan 0). S gedraagt zich dus wel als een echte toestandsvariabele in tegenstelling tot Q of W . Hiermee kon de 1^e wet geschreven worden als $dU(S, V) = TdS - PdV$ (in plaats van $dU = \delta Q - \delta W$) waarin de toestandsvariabele $U(S, V)$ een functie is van de toestandsvariabelen S en V .

Hoe vindt je nu zo'n toestandsvariabele waarvoor de kringintegraal gelijk aan 0 is? Wiskundig blijkt dat zo'n variabele zich moet gedragen als een "perfecte differentiaal". De differentiaal van een functie van 2 toestandsvariabelen G en V is (hieronder noemen we die x en y).

$$dU(x, y) = \left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial U}{\partial y} \right|_x dy$$

$dU(x, y) = Fdx + Pdy$ is een "perfecte differentiaal" als geldt dat $F = \left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_y$ en $P = \left. \frac{\partial U}{\partial y} \right|_x$ en daarmee ook $\left. \frac{\partial F}{\partial y} \right|_x = \left. \frac{\partial P}{\partial x} \right|_y$. Dit kunnen we bewijzen door gebruik te maken van 2 theorema's: het fundamentele theorema van de integraalrekening:

$$\int_a^b dU = \int_a^b \left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial U}{\partial y} \right|_x dy = U(x_b, y_b) - U(x_a, y_a)$$

Hieruit blijkt dat de kringintegraal van een perfecte differentiaal gelijk aan 0 moet zijn. Het theorema van Stokes zegt dat

$$\iint_a^b \nabla \wedge U \, dxdy = \oint dU$$

in het geval dat $dU(x, y) = Fdx + Pdy$ geldt ook

$$\iint_a^b \nabla \wedge U \, dxdy = \iint_a^b \left[\left. \frac{\partial F}{\partial y} \right|_x - \left. \frac{\partial P}{\partial x} \right|_y \right] dxdy$$

We zien nu dat het rechter lid gelijk aan 0 is als $\left. \frac{\partial F}{\partial y} \right|_x = \left. \frac{\partial P}{\partial x} \right|_y$. Daarmee is ook het rechterlid in de vergelijking er boven (de kringintegraal over dU) gelijk aan 0. Dan maakt het niet uit langs welke weg je van a naar b gaat. Voor een "perfecte differentiaal" geldt dus dat de kringintegraal $\oint dU$ gelijk aan 0 is. Toestandsvariabelen hangen niet af van de weg waar langs de toestand tot stand is gekomen en zijn dus "perfecte differentialen". Entropie is – in tegenstelling tot de verrichte arbeid – ook een "perfecte differentiaal", omdat $\oint dS = 0$ voor reversibele (Carnot) processen. Daarmee is het dus een toestandsvariabele. Een bekend ander voorbeeld is de potentiële energie in het zwaartekrachtsveld van de aarde. Die hangt alleen van de hoogte af. Het maakt niet welke weg een voorwerp heeft afgelegd, de potentiële energie op een bepaalde hoogte blijft hetzelfde. De potentiële energie is dus een "perfecte differentiaal" en een kringintegraal van de potentiële energie is 0.

Appendix 7. Maximale Entropie en het Viraal Evenwicht.

Wanneer we een groot aantal deeltjes met totale massa M binnen een bepaald volume, zeg een bol met straal R , homogeen verdelen en ze vervolgens loslaten met beginsnelheid 0, dan zullen ze de neiging hebben onder invloed van hun onderlinge zwaartekracht naar elkaar toe te bewegen. Daarbij neemt hun snelheid toe terwijl hun (gemiddelde) onderling afstand afneemt. We nemen aan dat de deeltjes zo klein zijn (ten opzicht van hun gemiddelde onderlinge afstand) dat ze niet met elkaar botsen. De deeltjeswolk wordt eerst kleiner waarbij potentiële energie wordt omgezet in kinetische energie totdat de deeltjes elkaar passeren en weer uit elkaar gaan bewegen. Het hele proces verloopt nogal chaotisch en uiteindelijk wordt een evenwichtssituatie bereikt waarin de totale kinetische energie half zo groot is als de potentiële energie. Dat evenwicht heet het **Viriaal Evenwicht**. We kennen dit evenwicht al voor het geval van 2 deeltjes, nl de formule voor de snelheid waarmee een planeet rond de zon draait, of een satelliet rond de aarde. Daarvoor geldt $v^2 = G M/r$, waarin M de massa van de zon (of aarde) en r de straal van de baan. Hier staat eigenlijk dat de kinetische energie gelijk is aan $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}G Mm/r$, ofwel

$$E_{kin} = -\frac{1}{2}E_{pot}$$

We kunnen laten zien dat dit evenwicht overeenkomt met een toestand van maximale entropie (Wallace, <https://arxiv.org/pdf/0907.0659.pdf>). We schrijven eerst de Sackur-Tetrode formule voor de entropie als

$$S(E, V, N) = kN \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{E_{kin}}{N} \right) + \text{constante}$$

De kinetische energie E_{kin} moeten we nu schrijven als een $E_{kin} = E_{totaal} - E_{pot} = E_{totaal} - GM^2/R$, waarin M en R de massa en straal van het gebied is dat zich los heeft gemaakt van de uitdijning en gaat samentrekken. Wanneer we nu de afgeleide $\frac{dS}{dR}$ berekenen vinden we

$$\frac{dS}{dR} = \frac{3kN}{R} \left(1 + \frac{E_{pot}}{2E_{kin}} \right)$$

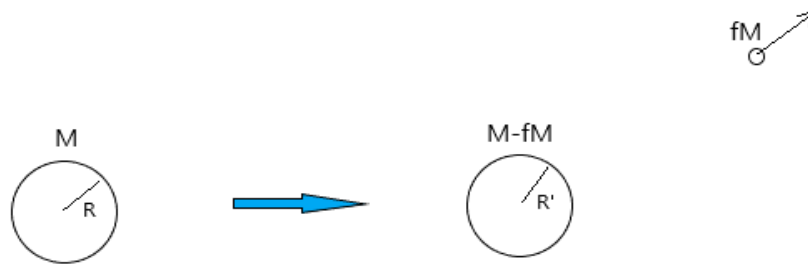
De entropie bereikt dus een maximum (de 2^e afgeleide naar R is negatief) voor

$$2E_{kin} = -E_{pot}$$

Dit is het viriaal evenwicht (zie voor andere afleidingen van het viriaal evenwicht: “Straling in het heelal en de groei van zwarte gaten”).

Wat kunnen we zeggen over de straal en de temperatuur van een gebied dat samentrekt en in viriaal evenwicht komt. De straal hangt af van de totale energie die we kunnen schrijven als $E_{totaal} = E_{kin} + E_{pot} = -E_{kin} = \frac{1}{2}E_{pot}$. Neem een gebied met massa M dat zich losmaakt van de expansie van het heelal en een uitdijningssnelheid gelijk aan 0 bereikt wanneer het een straal R_{max} heeft. De totale energie is dan gelijk aan $-GM/R_{max}$. Dat gebied zal vervolgens instorten en viriaal evenwicht bereiken wanneer de straal gelijk is aan $R_{max}/2$. Het gebied zal dus maar een factor 2 in straal kleiner geworden. Sterren en sterrenstelsels zijn ontstaan uit koel gas. Hoe kan een koele gaswolk die op die manier in viriaal evenwicht komt ooit een hete ster of sterrenstelsel worden? De gaswolk zou dan heel wat energie moeten verliezen, want energieverlies leidt tot hogere temperatuur (E_{kin}) aangezien $E_{totaal} = E_{kin} + E_{pot} = -E_{kin}$.

Samentrekkende koele gaswolken zullen eerst in viriaal evenwicht komen, maar moeten vervolgens energie verliezen om hoge temperaturen te bereiken. Op het eerste gezicht lijkt dat in strijd met de 2^e hoofdwet, omdat de entropie voor een systeem in viriaal evenwicht (met $V \propto R^3$) evenredig is met $\ln R$. Samentrekking (verkleining van R) leidt dus tot lagere entropie. *Je kunt de Sackur-Tetrode formule gebruiken in combinatie met het viriaal theorema om dat te berekenen. Je kunt het ook direct inzien door het volume van de faseruimte te berekenen. Er geldt $v^2 \propto 1/R$ en het volume in de snelheidsruimte $\propto v^3 \propto R^{-3/2}$. Het volume in de gewone ruimte is $\propto R^3$. Het volume van de faseruimte is dan $\propto R^{-3/2} R^3 \propto R^{3/2}$. De entropie is dan evenredig met $\ln R^{3/2} = \frac{3}{2} \ln R$.* Daaruit zouden we kunnen concluderen dat de entropie afneemt als het gebonden systeem energie verliest en in straal afneemt terwijl het in viriaal evenwicht blijft. We zien dan over het hoofd dat de energie ook afgevoerd moet worden door deeltjes of straling die het systeem verlaten. Daarmee gaat een entropie toename gepaard die ruimschoots hoger is dan de entropie afname van het achterblijvende systeem dat energie verliest. Dat geldt niet alleen voor stralingsverliezen, maar ook als een ster massa afstoot. Wanneer we een klein deel $m = fM$ ($f < 1$) van de massa van het gebonden systeem afhalen en wegzenden met de ontsnappingssnelheid dan verliest het achterblijvende systeem een hoeveelheid energie gelijk aan $GfM^2/2R$ (Figuur ..).



De nieuwe energie van het achterblijvende systeem wordt dan

$$E - \frac{1}{2} \frac{GfM^2}{R} = \frac{1}{2} \frac{G(1-f)M^2}{R} = \frac{1}{2} \frac{G(1-f)^2 M^2}{R'}$$

Waar R' de nieuwe straal is en $(1-f)M$ de massa van het achterblijvende systeem. Hieruit volgt dat $R' = R(1-f)$. De straal neemt dus maar een klein beetje af. De entropie van het achterblijvende systeem is evenredig met $\ln(VT^{3/2})$. Het viriaal theorema zegt dat $T \propto v^2 \propto M/R = \text{const}$, en dus neemt de entropie af, omdat $\Delta S \propto \ln R'/R \propto \ln(1-f) < 0$. De entropie van de weggezonden massa neemt echter enorm toe omdat het beschikbare ruimtelijke volume voor die massa veel groter wordt.

Conclusie: De totale entropie van sterren die straling uitzenden en/of massa uitstoten neemt toe, maar de entropie van de achterblijvende ster neemt daarbij af. Pas tijdens de ineenstorting van een ster tot neutronenster of zwart gat neemt de entropie enorm toe.

Appendix 8. Gibbs paradox en kwantum mechanica.

Gibbs bestudeerde de menging van 2 gassen en constateerde dat menging van 2 verschillende gassen “irreversibel” is, dat wil zeggen dat de entropie toeneemt en dat er energie toegevoegd moet worden om de oude situatie terug te krijgen. Het merkwaardige aan deze constatering is dat het niet uitmaakt hoe verschillend de twee gassen zijn, de entropie toename blijft hetzelfde. Wanneer je daarentegen 2 dezelfde gassen mengt is neemt de entropie helemaal niet toe.

We zullen dit probleem hieronder bespreken. De verklaring berust op een fundamentele eigenschap van de natuur die in de klassieke natuurkunde nog niet naar voren komt, maar wel in de kwantummechanica.

Note: Klassiek kunnen identieke deeltjes zich blijven onderscheiden doordat we hun baan waarnemen (denk aan bellenvat). In de kwantummechanica is niet het pad, maar de interactie centraal. Tijdens een interactie vervalt het onderscheid tussen identieke deeltjes (zie figuur ..). De kwantummechanische golf functie kan onder permutaties gelijk blijven of symmetrische zijn (bosonen) of van teken veranderen (anti-symmetrisch, fermionen) (zie ook Holland p. 283).

In de klassieke mechanica kan je een verschil tussen 2 deeltjes (bijv. de massa) zo klein maken als je maar wilt. Het blijven 2 verschillende deeltjes. In de kwantummechanica kan dat niet, omdat de eigenschap van deeltjes gekwantiseerd zijn. Je kunt aan ieder verschil in eigenschappen een eindig (kwantum)getal, ofwel een bit aan informatie toekennen. De onzekerheid in de impuls p van een deeltje dat in een kubus met volume $V = l^3$ met straal R beweegt kan volgens Heisenberg niet kleiner zijn dan $\Delta p = h/vR$ waarin h de constante van Planck is. Als je er twee dezelfde deeltjes inzet die in massa minder verschillen dan Δm dan zijn die twee deeltjes niet onderscheidbaar. In de kwantummechanica is die toestand invariant onder verwisseling van de deeltjes. Klassiek zou je de verwisseling een nieuwe toestand opleveren, maar kwantummechanisch is het één en dezelfde toestand. Dat heeft direct gevolgen voor de berekening van de entropie. De entropie is volgens Boltzmann evenredig met de logaritme van het aantal mogelijke posities (W) in de faseruimte: $S \propto \ln W$. Dat aantal is (voor 1 deeltje) evenredig met het volume van de faseruimte (het product van de gewone positie ruimte en de snelheidsruimte)

$$W \propto V_{\text{phase-space}} \propto \int dx^3 dv^3$$

Hierin loopt de integratie over het volume van de gewone ruimte en het volume van de snelheidsruimte. Voor een systeem van N deeltjes geldt $W \propto (V_{\text{phase-space}})^N$. De onzekerheidsrelatie verteld ons dat deze faseruimte verdeeld is in discrete cellen ter grootte van h^3 . De entropie is dus evenredig met $\ln \frac{V_{\text{phase-space}}}{h^3}$ en $V_{\text{phase-space}} \propto VT^{3/2}$, waarin V het volume van de gewone ruimte is en $T^{3/2}$ evenredig met het volume van de snelheidsruimte (v^3). Wanneer je N gelijke deeltjes over m posities wil verdelen kan dat klassiek op m^N manieren. Een aantal van die verdelingen kun je in elkaar laten overgaan door 2 deeltjes van positie te laten wisselen. Dat kan op $N!$ manieren (het aantal permutaties). In de kwantum mechanica zijn verdelingen die ontstaan door permutaties van 2 deeltjes identiek. Het aantal mogelijke posities in de faseruimte is daardoor een factor $N!$ lager dan in de klassieke theorie. De kwantummechanica leert ons dus dat de entropie

$$S \propto \ln \frac{(V_{\text{phasespace}})^N}{h^3 N!} \propto \ln \frac{(VT^{3/2})^N}{h^3 N!}$$

Deze formule komt overeen met de formule die Sackur en Tetrode onafhankelijk van elkaar ontwikkelden nog vóór de formulering van de kwantummechanica.

8.1 Drie manieren om gas te laten expanderen.

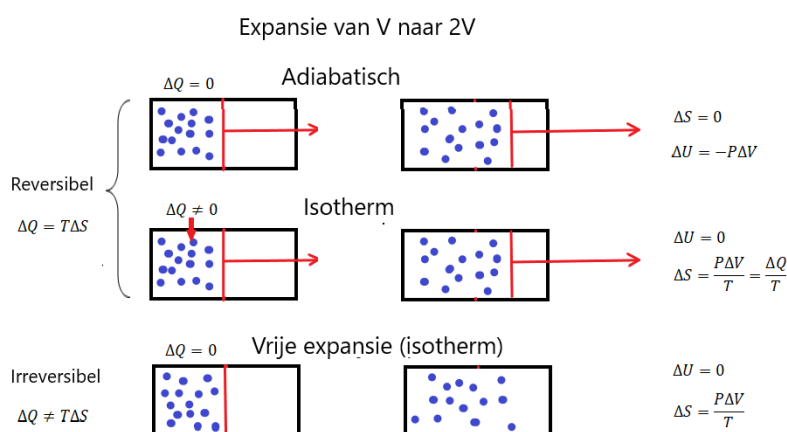
In de voorbeelden die we gebruiken in de discussie hieronder gaan we uit van een hoeveelheid gas waarvan het volume verandert van V naar $2V$. We gebruiken daarbij de eerste hoofdwet van de thermodynamica die we kunnen schrijven als

$$dU = TdS - PdV$$

Deze wordt ook wel geschreven als

$$dU = \delta Q - \delta W$$

waarin δQ de toegevoerde warmte is en δW de verrichte arbeid maar Q en W zijn geen echte toestandsvariabelen zoals U, T, S, P (dat is ook de reden waarom de aanduiding δQ in plaats van dQ wordt gebruikt). $\delta Q = TdS$ geldt bijvoorbeeld alléén voor reversibele processen.



3 Manieren om gas te laten uitdijen. Bij de eerste 2 manieren wordt de begrenzing van het gas geleidelijk aan verschoven. In het geval van vrije expansie wordt het schot verwijderd (of geopend).

De expansie van het gas kan zowel onder adiabatische (geen energie uitwisseling met de omgeving) als onder isotherme (gelijkblijvende temperatuur) condities gebeuren. Als we dat reversibel doen door middel van gelijkmatige vergroting van het volume dan geldt in het adiabatische geval $\Delta S = \Delta Q/T = 0$, en $\Delta S = \Delta Q/T = P\Delta V/T$ in het isotherme geval. In het adiabatische geval geldt

$$dU = -PdV$$

en aangezien $U = \frac{3}{2}Nk_B T$ volgt hieruit (met de gaswet van Boyle en Gay-Lussac) dat $VT^{-3/2} = \text{constant}$.

In het isotherme geval kunnen we het gas op 2 manieren laten expanderen:

- 1) Reversibele gecontroleerde uitdijning waarbij steeds warmte vanuit de omgeving toegevoerd wordt om de temperatuur op peil te houden. De verandering van entropie in het isotherme geval kunnen we uitwerken:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV = Nk_B \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = Nk_B \ln 2$$

- 2) Vrije expansie. Het schot wordt dan plotseling verwijderd en het gas zal zich spontaan gaan verspreiden over het nieuwe volume. Hierbij blijft de temperatuur gelijk (en dus $dU = 0$). Er vindt ook geen warmteoverdracht vanuit de omgeving plaats en dus is $\Delta Q = 0$. Dit geldt echter niet voor ΔS omdat $\Delta S > 0$ voor irreversibele veranderingen. De eerste hoofdwet zegt dan dat

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV = Nk_B \ln 2$$

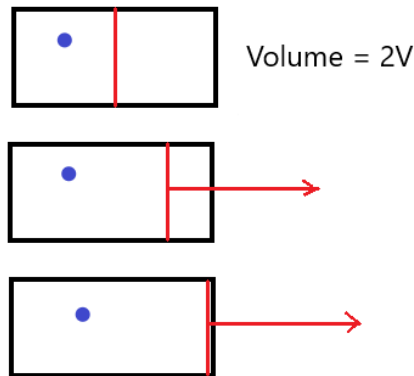
In de voorbeelden hieronder zullen we steeds te maken hebben met isotherme uitdijning. Volgens de Sackur-Tetrode formule hierboven geldt dan

$$\Delta S \propto \ln(V^N/N!)$$

8.2 Informatie is een fysische grootheid

Landauer en Szilard hebben een belangrijke bijdrage gegeven aan het begrip van de relatie tussen informatie (entropie) en energie. In de informatie theorie komt 1 bit aan informatie (het antwoord op een ja/nee vraag) overeen met een (Shannon) entropie van $\ln 2$ (1 bit komt eigenlijk overeen met $\log_2 2$ maar we gebruiken hierna steeds $\ln 2$). Landauer en Szilard laten zien dat dit overeenkomt met een energie ter grootte van $k_B T \ln 2$. Zij deden dit door gebruik te maken van systemen die slechts 1 deeltje bevatten. We kunnen iets soortgelijks doen met twee verschillende deeltjes om het Gibbs probleem beter te begrijpen, maar we beginnen met 1 deeltje.

We hebben een doos die is verdeeld in 2 compartimenten. Beide compartimenten hebben een volume V . Er zit 1 deeltje in het linker compartiment. We hebben dan 1 bit aan informatie over de positie van het deeltje, omdat er 2 mogelijkheden zijn (links of rechts, of 0 en 1).

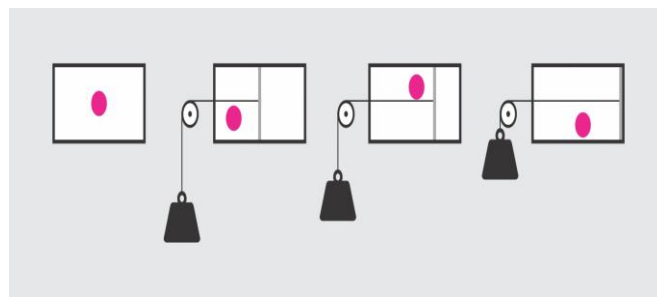


Als we het schot langzaam wegschuiven (isotherm, reversibel) verliezen we die informatie. De entropie neemt toe. Tijdens de geleidelijke vergroting van het volume neemt de energie van het deeltje af. Dat energie verlies wordt gecompenseerd door warmte toevoer vanuit de omgeving (de wand van de container wordt op een vaste temperatuur gehouden). Voor de entropie geldt: $S = k_B \ln W$, waarin W het aantal mogelijke posities in de faseruimte is. Er geldt dan $W \propto V/N! \propto V$. De entropie neemt toe van $k_B \ln V$ naar $k_B \ln 2V$. De thermodynamische entropie neemt dus toe met $\Delta S = k_B \ln 2$. De informatie (Shannon) entropie neemt toe met $\ln 2$, dat is 1 bit. Dit komt overeen met een energieverval van

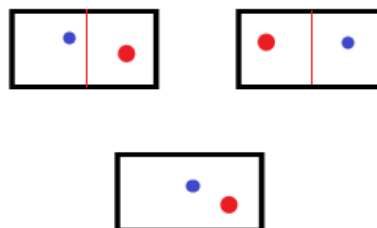
$k_B T \ln 2$. Dit is de energie die aan het deeltje toegevoegd moet worden om de temperatuur gelijk te houden tijdens de (isotherme) expansie van het volume.

Omgekeerd geldt ook dat er energie nodig is om de informatie toe te laten nemen. Als we het schot weer naar links schuiven moeten we energie toevoegen omdat het deeltje druk uitoefent tegen het schot. De energie gaat als warmte terug naar de wand om de temperatuur weer constant te houden. De toevoeging van energie levert op dat we de positie van het deeltje weer nauwkeuriger bepaald hebben.

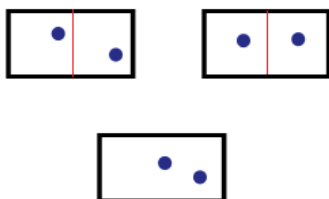
Szilard (<https://plato.stanford.edu/entries/information-entropy/#SziEng>) bedacht een soortgelijk gedachtenexperiment om te laten zien dat informatieverlies energie op kan leveren (zie hieronder). Als we weten dat het deeltje links van het schotje zit hebben we 1 bit aan informatie. We hangen dan links een gewichtje aan het schotje. Dat gewichtje zal naar boven getrokken worden doordat het deeltje vanaf links tegen het schot botst. Onder isotherme (reversibele) omstandigheden hebben we dan een hoeveelheid warmte ter grootte van $k_B T \ln 2$ omgezet in nuttige energie waarmee het gewichtje omhoog is getrokken. We hebben daarbij wel 1 bit aan informatie moeten inleveren.



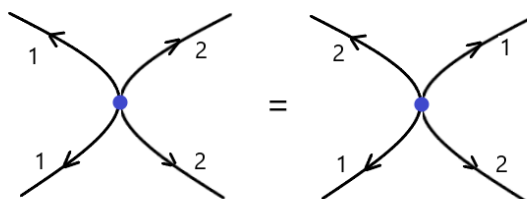
Nu gaan we naar de situatie waarin we 2 verschillende deeltjes hebben. Er zijn 2 mogelijkheden als de gassen gescheiden zijn (zie de eerste rij hieronder). Beide compartimenten hebben weer volume V . De entropie van de situatie links boven (en ook die van rechts boven) is $\ln V^2 = 2 \ln V$.



Nu halen we het schot weg. Beide deeltjes kunnen vrij expanderen in het grotere volume. Vrije expansie is een irreversibel proces waarbij geen arbeid geleverd wordt (zie hierboven). Na weghalen van het schot neemt de entropie toe met $\Delta S = 2 \ln 2$. Vervolgens kijken we naar het geval van 2 identieke gassen:



Klassiek zou dit dezelfde entropie verandering moeten opleveren als het geval hiervoor. Dat geldt niet in de kwantummechanica. In het bovenste geval (deeltjes gescheiden door een schot) zijn de deeltjes identiek, maar nog wel van elkaar te onderscheiden doordat ze in verschillende compartimenten zitten. Ze zijn intrinsiek niet verschillend, en als je de deeltjes met elkaar verwisseld is er geen enkele manier om aan te tonen dat ze verwisseld zijn. Als het schot weg is zijn de deeltjes niet meer van elkaar te onderscheiden. Hoe groot is de verandering van de entropie als we het schot weghalen? Voor het weghalen van het schot is de entropie van de situatie links boven $2 \ln V$. De entropie na weghalen van het scherm is het niet $\ln(2V)^2$, maar $\ln \frac{(2V)^2}{2!}$. We moeten het aantal mogelijke posities in de ruimte delen door het aantal manieren waarop we de deeltjes met elkaar kunnen verwisselen. Voor N deeltjes is dat $N!$. Uitwerken van het verschil levert een entropie verschil van $\Delta S = \ln 2$. In het geval van 2 ongelijke deeltjes verloren we 2 bits aan informatie ($\Delta S = 2 \ln 2$) en nu 1 bit. Hier zien we al het merkwaardige verschijnsel optreden dat vaak de Gibbs paradox wordt genoemd. Hoe ontstaat precies het verschil tussen dit geval ($\Delta S = \ln 2$) en het vorige ($\Delta S = 2 \ln 2$) waarin de deeltjes verschillend waren. Het meest verbazingwekkende hierbij is wel dat het niet uitmaakt hoe verschillend de deeltjes in het eerste geval zijn. De verklaring moeten we zoeken in de kwantummechanica. In de kwantummechanica wordt een toestand van 2 (of meer) deeltjes in eenzelfde ruimte beschreven met 1 golffunctie. Die toestand (golffunctie) mag niet veranderen onder permutaties van identieke deeltjes. Dat is begrijpelijk wanneer je een interactie tussen 2 identieke deeltjes beschrijft. In het plaatje hieronder zie je dat er voor identieke deeltjes geen manier bestaat om onderscheid te maken tussen geval a en b.

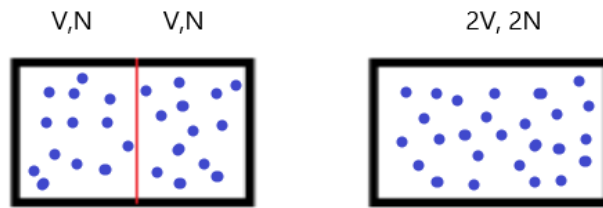


Interactie tussen identieke deeltjes.

De beschrijving van een interactie mag dus niet veranderen wanneer we de deeltjes onderling verwisselen. Dat is essentieel, want het gaat in de natuurkunde vooral om de beschrijving van interacties tussen deeltjes.

8.3 Menging van gassen. Gibbs'paradox

We zagen hierboven dat de toename van de entropie niet helemaal 0 is wanneer het schot tussen 2 identieke deeltjes wordt verwijderd. Toch wordt de toename van de entropie in een rap tempo kleiner als het aantal gasdeeltjes toeneemt. Dat kunnen we als volgt zien. In het plaatje hieronder hebben we in elk compartiment N deeltjes van een bepaald gas.



Geval I. Beide compartimenten bevatten hetzelfde gas

De entropie voor het geval met schot wordt gegeven door

$$S_{links} = \ln \left(\frac{V^N}{N!} \right)^2$$

Na weghalen van het schot vinden we

$$S_{rechts} = \ln \frac{(2V)^{2N}}{(2N)!}$$

Het verschil is

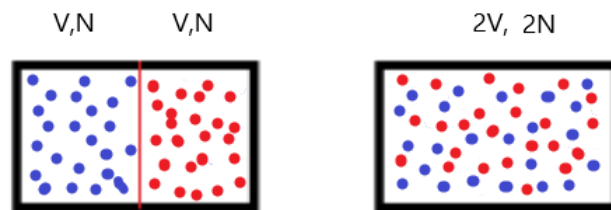
$$\Delta S = S_{rechts} - S_{links} = 2N \ln 2 - \ln(2N)! - 2 \ln N!$$

Maken we nu gebruik van Stirlings's zeer nauwkeurige benadering van $\ln N!$ voor grote N

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

Dan vinden we $\Delta S \approx 0$. Als de gassen identiek zijn maakt de aanwezigheid van het schot geen verschil. Dat is intuïtief begrijpelijk. Er gebeurt fysisch eigenlijk niets met het gas als je het schot weghaalt.

In het geval van 2 verschillende gassen (Geval II) vinden we



$$\Delta S \propto 2N \ln 2$$

Geval II. De gassen in de compartimenten zijn verschillend

$$S_{links} = \ln \left(\frac{V^N}{N!} \right)^2$$

Na weghalen van het schot vinden we

$$S_{rechts} = \ln \frac{(2V)^{2N}}{(N!)^2}$$

En

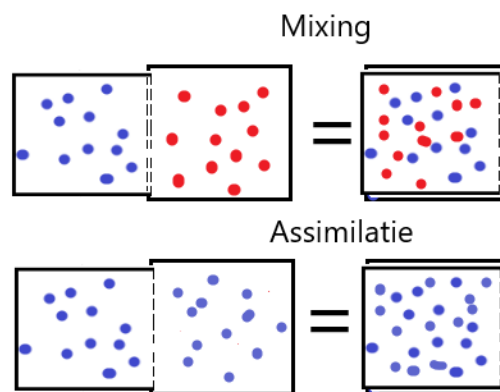
$$\Delta S = S_{rechts} - S_{links} = 2N \ln 2$$

Als we S_{links} en S_{rechts} vergelijken met Geval I dan zien we dat het verschil zit in de noemer van S_{rechts} . $(2N)!$ is groter dan $(N!)^2$ met als gevolg dat het aantal posities in de faseruimte

rechts kleiner is wanneer de gassen identiek zijn dan wanneer ze verschillend zijn. Het beschikbare volume van de faseruimte neemt dus niet toe in Geval I, maar wel in Geval II. In Geval I blijft de entropie gelijk, en in II neemt de entropie toe. Het verschil tussen Geval I en Geval II is een puur kwantummechanisch effect dat door de entropie formule van Sackur en Tetrode in de klassieke thermodynamica werd geïntroduceerd.

8.4 Nog iets over menging van 2 gassen

(Ontleend aan “Modern Thermodynamics ” van Arie Ben-Naim en Diego Casadei).
Je zou kunnen vermoeden dat de toename van de entropie in Geval II (menging) hierboven het gevolg was van menging. Dat is niet het geval. De toename is volledig het gevolg van de toename van het volume. We kunnen het effect van de volumevergroting uitschakelen zoals in de voorbeelden hieronder. Dan blijkt dat de entropie in Geval I (Mixing) niet verandert en in Geval II (Assimilatie) afneemt! Het verschil tussen I en II blijft bestaan. Dat verschil in verandering van entropie is volledig te wijten aan de noemer in het argument van de logaritme.



In het geval van Mixing verandert de totale entropie niet. Het beschikbare volume per deeltje verandert niet. Dit is dus een reversibel proces. Je kunt dat demonstreren met semi-permeabele wanden. Het linker compartiment heeft rechts een (semi-permeabele) wand die alleen de rode deeltjes doorlaat. Het rechtercompartiment heeft links een wand die alleen blauwe deeltjes doorlaat. Je kunt de compartimenten dan heen en weer schuiven. Het beschikbare volume van zowel de blauwe als de rode deeltjes verandert daarbij niet. Dat kun je niet doen wanneer je 2 identieke gassen hebt. Het samenvoegen van de compartimenten (door verschuiving van de compartimenten) komt dan overeen met compressie. Dat kan ook reversibel gebeuren onder adiabatische ($\Delta S = \Delta Q = 0$) of isotherme condities ($\Delta S = \Delta Q/T < 0$).

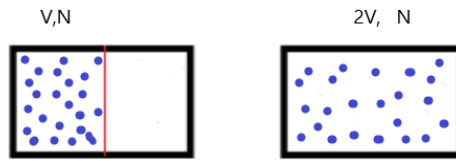
8.5 Erik's vraag

Hoe zit het thermodynamisch met de verandering van entropie $\Delta S = 2N \ln 2$ in Geval II ?

Hoort daar geen warmte uitwisseling bij ter grootte van $\Delta Q = T\Delta S$?

Een vrij uitdijende gaswolk behoudt zijn interne energie (isotherme vrije expansie). Het volume verandert wel, maar het gas heeft tijdens die volumeverandering geen interactie met een bewegende afgrenzing. Daardoor is er geen energie uitwisseling met de omgeving. De entropie hangt dan alleen af van het volume van de faseruimte. Volgens de eerste hoofdwet van de thermodynamica geldt $\Delta U = 0$ en dus $TdS = PdV$

$$T\Delta S = \int_1^2 PdV = \int_1^2 NkT \frac{dV}{V} = NkT \ln \frac{V_2}{V_1} = NkT \ln 2$$



Geval Ia

Dit is een irreversibel proces. Er wordt geen warmte uitgewisseld met de omgeving ($\Delta Q = 0$) en het verlies aan informatie (toename van de entropie) wordt uitgedrukt in een hoeveelheid energie gedeeld door de temperatuur. Om naar de oude toestand terug te keren moeten we het gas isotherm (reversibel) samendrukken tot het oude volume. Om de temperatuur tijdens dat proces op peil te houden moet er een hoeveelheid warmte aan de omgeving afgegeven worden ter grootte van $\Delta Q = NkT \ln 2$. Dat betekent dat er $\Delta S = Nk \ln 2$ aan entropie aan de omgeving wordt afgegeven.

Als we het rechter compartiment hadden gevuld met een ander soort deeltjes (Geval II) was de verandering van entropie 2x zo groot geweest, omdat beide gassen uitdijen tot hun volume 2x zo groot is. Dit is opnieuw een irreversibel proces ($\Delta S > 0$) waarbij geen warmte met de omgeving wordt uitgewisseld.

Als we het rechter compartiment hadden gevuld met hetzelfde gas (Geval I) was de entropie verandering $\Delta S = 0$ geweest zoals hierboven berekend. Het gegeven dat de entropie niet verandert in het geval dat beide compartimenten gevuld zijn met hetzelfde gas sluit bij onze intuïtie aan. Er is dan immers geen enkel verschil in de situatie voor en na het weghalen van het schot. Er is geen sprake van uitdijning. Er is geen verstoring van het evenwicht en het beschikbare volume per deeltje verandert niet. Voor iedere deeltje dat van links naar rechts (of andersom) oversteekt is er een deeltje dat van rechts naar links oversteekt. Er verandert ook niets aan de energie van het gas en dus $\Delta S = \Delta Q = 0$. In Geval II is er wel sprake van informatie verlies. Er moet een hoeveelheid warmte ter grootte van $\Delta Q = T\Delta S = 2NT \ln 2$ toegevoerd worden om (reversibel) terug te keren naar de beginsituatie *onafhankelijk van de grootte van het verschil tussen de gassen*. We zullen er aan moeten wennen dat verlies of toename van informatie (toename of afname van entropie) gepaard gaat met energieverandering. Het verschil lijkt mysterieus, maar het is een direct gevolg van de regels van de kwantummechanica. Het is net zo wonderlijk en mysterieus als de onzekerheidsrelaties van Heisenberg, het spleet experiment van Young, of verstrengeling, maar - en dat is het belangrijkste - het is in overeenstemming met de experimenten.

Appendix 9. Veel gebruikte grootheden en constanten.

Natuurconstanten:

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$k_B = 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$h = 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

$$G = 6.67 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ s}^{-2} \text{ kg}^{-1}$$

$$m_{\text{proton}} = 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}, \quad \frac{m_{\text{proton}}}{m_{\text{elektron}}} = 1836$$

Radiation density constant

$$\alpha = \frac{4\sigma}{c} = 7.5 \cdot 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-4} \quad \text{energiedichtheid fotonengas: } \alpha T^4.$$

Gegevens Universum:

1 parsec (pc) is 3.6 lichtjaar.

$$1 \text{ Mpc} = 3.1 \cdot 10^{25} \text{ m}$$

Samenstelling: baryonen: 5% Donkere materie: 27%, Donkere Energie: 68%.

CMB: $T = 2.72548 \text{ K}$

$$H_0 = 70 \text{ km s}^{-1} \text{ Mpc}^{-1} \quad 1 \text{ Mpc} = 3.1 \cdot 10^{22} \text{ m}$$

$$\rho_{\text{crit}} = 0.85 \cdot 10^{-26} \text{ kg m}^{-3}$$

$$t_{\text{un}} = 13.8 \cdot 10^9 \text{ jaar} = 4.1 \cdot 10^{17} \text{ s}$$

Particle horizon voor EdS universe: $R_{\text{un}} = 3 c t_{\text{un}} \sim 4 \cdot 10^{26} \text{ m} (\sim 14 \text{ Gpc})$.

De huidige Event Horizon is ($\sim 5 \text{ Gpc}$).

Binnen de Event Horizon geldt:

$$V_{\text{un}} \sim 4 \cdot 10^{80} \text{ m}^3$$

$$M_{\text{un}} \sim 1.5 \cdot 10^{53} \text{ kg} \sim 10^{80} \text{ protonen}$$

$$\text{Total number of galaxies: } \sim 10^{11}$$

Stars en Galaxies:

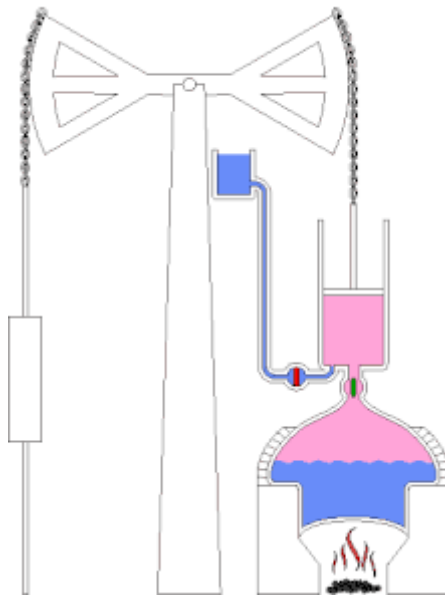
$$M_{\text{sun}} = 2 \cdot 10^{30} \text{ kg} \quad R_{\text{sun}} = 7 \cdot 10^8 \text{ m} \quad V_{\text{sun}} = 1.4 \cdot 10^{27} \text{ m}^3$$

$$R_{\text{gal}} \sim 10 \text{ kpc} = 3.1 \cdot 10^{20} \text{ m}, \text{ Donkere materie reikt tot } \sim 10 R_{\text{gal}}$$

$$M_{\text{gal}} \sim 10^{11} M_{\text{sun}} \sim 10^{42} \text{ kg} \text{ (baryonen)}. \quad \text{Massa in Donkere materie } \sim 10 M_{\text{gal}}$$

$$\sigma_{\text{gal}} \sim 200 \text{ km s}^{-1} = 2 \cdot 10^5 \text{ m s}^{-1}$$

$$\sigma_{\text{gal}} \sim 200 \text{ km s}^{-1} \left(\frac{M_{\text{gal}}}{10^{42} \text{ kg}} \right)^{1/2} \left(\frac{R_{\text{gal}}}{3 \cdot 10^{21} \text{ m}} \right)^{-1/2}$$



<https://nl.wikipedia.org/wiki/Stoommachine>

Hierboven staat een stoommachine (model Newcomen) geschetst. Het vuur onder de ketel met water zorgt voor verdamping van water tot hete stoom die de zuiger omhoogduwt. Hier wordt warmte omgezet in bewegingsenergie. Vervolgens sluit de klep bovenin de ketel en gaat de rode klep kort open waardoor waterdamp met lagere temperatuur het zuigervat instroomt en de waterdamp in het zuigervat condenseert. De druk in het zuigervat daalt en de zuiger valt naar beneden. Het water wordt in de condensor terug geperst.