

A TERMODINAMIKA MIKROSZKOPIKUS ÉRTELMEZÉSE: A STATISZTIKUS TERMODINAMIKA ALAPJAI

BEVEZETÉS

Alkotórészek: molekuláris modell + statisztika

Miért kell a statisztika?

Mert 10^{23} nagyságrendű mikroszkopikus változója van a rendszernek, mi ezzel szemben csak néhány makroszkopikus változót ismerünk! Ezek a makroszkopikus változók a mikroszkopikus változók valamely átlagolódása révén öltenek testet. Az átlagok kezeléséhez kell a statisztika!

Ha már átlagolunk, milyen átlagolást használjunk?

- időbeli átlagolás: ha egy rendszer tulajdonságait elég hosszú időn keresztül követjük (a rendszer trajektóriája mentén), azok egy átlagos, időtől független értékhez tartanak majd. Például híg gázokra, a molekulák sebesség eloszlása egy időtől független értékhez tart ... : ez az ergodikus hipotézis
- Gibbs (Einstein) ötlete: cseréljük ki a mechanikai rendszert (amit figyelemmel kísérünk) és az időbeli átlagolást egy ekvivalens átlagolási módra, a sokaságok átlagolására.

Sokaságok

Az, hogy csak kis számú makroszkopikus változó jellemzi a rendszerünk sejteti, hogy sokféle mikroszkopikus elrendeződés lesz konzisztens a makroszkopikus változók értékével.

Gibbs javaslata: cseréljük ki a vizsgált aktuális (és valós) rendszerünk olyan rendszerek sokaságára, melyek tartalmazzák a molekuláris változók összes lehetséges eloszlását, úgy, hogy a makroszkopikus változók értékével konzisztens legyen. Ez egy mentális alkotás. Neve sokaság.

Az átlagolást a sokaságokra végezzük.

Posztuláljuk, hogy az aktuális fizikai rendszerre végzett időátlag egyenlő a sokaság átlaggal.

MATEMATIKAI EMLÉKEZTETŐ: SOKASÁG ÁTLAGOK SZÁMÍTÁSA

Valószínűségi változó: az elemi események halmazán (eseménytéren) értelmezett függvény, melynél minden egyes elemi eseményhez hozzárendelünk egy valós számot. A valószínűségi változók lehetnek diszkrét és folytonosak is.

Diszkrét változók

1. Annak a valószínűsége, hogy egy tulajdonság (valószínűségi változó) egy adott értéket felvesz a sokaságban:

$$P_i = \frac{n_i}{n}$$

ahol n a sokaság elemeinek száma, n_i pedig azon elemek száma, amelyek felveszik a megkívánt értéket.

2. P_i tulajdonságai : $0 \leq P_i \leq 1$

3. Egymást kölcsönösen kizáró tulajdonságok: $P_{i_vagy_j} = P_i + P_j$

4. Normalizáció: ha $P_i \propto f(i)$, azaz $P_i = af(i)$, akkor

$$\sum_i P_i = \sum_i af(i) = a \sum_i f(i) = 1$$

Ebből következik:

$$P_i = \frac{f(i)}{\sum_i f(i)}$$

5. Csatolt valószínűségek, $P_{i,j}$

6. Korrelált és nem-korrelált mennyiségek. Korrelált két mennyiség, ha az egyik valószínűsége befolyásolja a másikat. Ellenkező esetben nem-korrelált mennyiségekről beszélünk.

7. Sokaság átlagok

$$\langle g \rangle = \frac{1}{n} \sum_{tagok} g_i$$

(szummázás a sokaság minden tagjára)

$$\langle g \rangle = \frac{1}{n} \sum_i n_i g_i \quad \text{vagy} \quad \langle g \rangle = \sum_i P_i g_i$$

(szummázás a sokaság minden azonos eredményt adó tagjára)

Variancia:

$$\langle \delta g^2 \rangle = \sum_i P_i (g_i - \langle g \rangle)^2 = \langle g^2 \rangle - \langle g \rangle^2$$

Folytonos változók

1. Annak a valószínűsége, hogy egy tulajdonság (valószínűségi változó), mely folytonos értékeket vehet fel, egy x és $x+dx$ infinitezimális intervallumba eső értéket vesz fel a sokaságban:

$$P(x, x + dx) = f(x)dx$$

Az $f(x)$ függvényt a tulajdonság (valószínűségi változó) valószínűségi sűrűségfüggvényének nevezzük.

2. Annak a valószínűsége, hogy egy tulajdonság (valószínűségi változó), mely folytonos értékeket vehet fel, egy x_1 és x_2 véges intervallumba eső értéket felvesz a sokaságban:

$$P(x_1, x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx$$

3. Normalizáció:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx = 1$$

4. Sokaság átlagok $g(x)$ tulajdonságra

$$\langle g \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} g(x) f(x)dx$$

Ha $g(x) = x$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x)dx$$

AZ ELSZIGETELT RENDSZER SOKASÁGA: MIKROKANONIKUS SOKASÁG

Makroszkopikus ismeretek a rendszerről: N , V , E állandó

Első feladat: N és V ismeretében a rendszer Schrödinger egyenletének megoldása E_i értékeket szolgáltat.

Ismeretünk a rendszerről: $E_{\text{rendszer}} = \text{konstans}$

Tehát: a sokaság minden tagjának olyan állapotban kell lennie, amelyre:

$$E_i = E_{\text{rendszer}}$$

Hogyan súlyozzuk a sokaság tagjait:

$$P_i = P_i(E_i)$$

A rendszer megvalósulásának valószínűsége csak az energiájától függjön, azonos energiához azonos valószínűség tartozzon!

A sokaság tagjai olyan kvantumállapotban vannak, melyek azonos energiájúak, degeneráltak. Ha az állapot degeneráltsága W , akkor ez a W darab állapot reprezentálja a mikrokanonikus sokaságot úgy, hogy minden állapotnak azonos a valószínűsége.

$$P_i = a$$

$$\sum_{i=1}^W P_i = \sum_{i=1}^W a = Wa = 1$$

Azaz:

$$a = 1/W$$

A mikrokanonikus sokaság valószínűség eloszlása és a degeneráció energiatfüggése

ÁBRA: Andrews

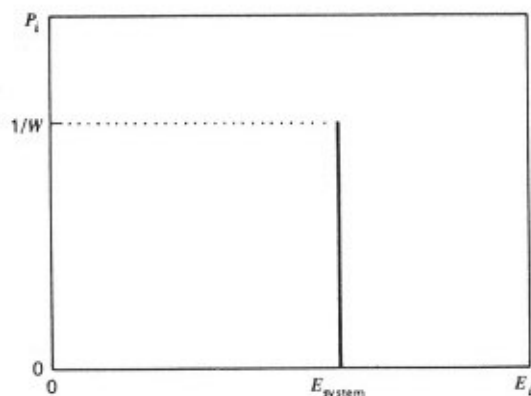


Fig. 4-1. Probability of N -particle quantum state i as function of energy E_i of state i for an isolated equilibrium system. The microcanonical distribution.

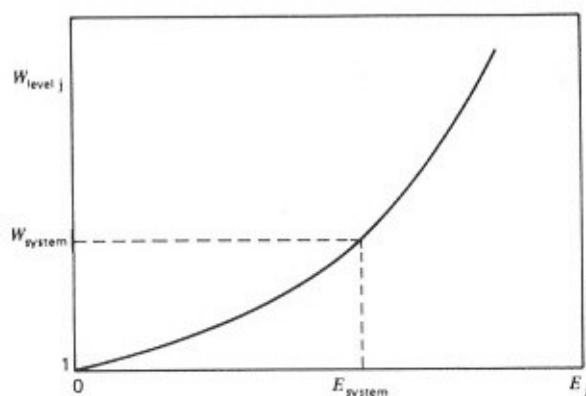


Fig. 4-2. Typical plot of degeneracy W_j of the j th energy level as a function of energy E_j . There are W_j different N -particle quantum states having the same energy E_j . This plot drastically underrepresents both the slope and the rate of increase of the slope of such curves.

TERMIKUS EGYENSÚLYI RENDSZER SOKASÁGA: KANONIKUS SOKASÁG

Makroszkopikus ismeretek a rendszerről: N, V, T állandó

A vizsgált objektum: zárt termodinamikai rendszer termikus egyensúlyban (diatermikus fal) egy hőtartállyal.

Fontos: a rendszer energiája nem állandó, hőtartálytól vehet fel, és a hőtartálynak adhat át energiát. A rendszer energiájának várható értéke lesz állandó, e körül fog fluktuálni az energia!

Tovább használjuk a mikrokanonikus sokaságnál megsejtett alapvető posztulátumunkat:

$$P_i = P_i(E_i)$$

A rendszer (és így a sokaság minden elemének) energiája felírható kicsiny energia hozzájárulások összegeként:

$$E_i = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots = \sum_j \varepsilon_j$$

Ebből a valószínűség:

$$P_i = P_i(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots)$$

Hogyan egyszerűsíthető a kifejezés? Korreláltak a valószínűségi változók, vagy függetlenek? Ez utóbbi esetben:

$$P_i = P_i(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots) = p_1(\varepsilon_1)p_2(\varepsilon_2)p_3(\varepsilon_3)\dots$$

A mikrokanonikus esetben a kicsiny energia hozzájárulások nem lehetnek függetlenek, hiszen az összenergiának változatlanoknak kellett lennie. Itt azonban nincs ilyen megkötés, igaz a fenti egyenlet!

$$\ln P_i(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots) = \ln p_1(\varepsilon_1) + \ln p_2(\varepsilon_2) + \ln p_3(\varepsilon_3) + \dots$$

Fejtsük az egyenlet bal oldalát Taylor-sorba:

$$\ln P_i(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots) = a_0 + a_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots) + a_2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots)^2$$

Azonban, ahhoz, hogy a valószínűségek szétessenek individuális valószínűségek szorzatára, az kell, hogy ne legyenek kereszttagok az energiában. Ezért, az előző egyenletben a négyzetes és magasabb rendű tagok koefficienseinek nullának kell lennie!

$$\ln P_i = a_0 + a_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots)$$

Vagyis:

$$P_i = e^{[a_0 + a_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots)]} = e^{a_0} e^{a_1 E_i}$$

Vagy tömörítve:

$$P_i = a e^{-\beta E_i},$$

$$\text{ahol } a = e^{a_0} \text{ és } \beta = -a_1$$

A normalizáció:

$$\sum_i P_i = 1 = a \sum_i e^{-\beta E_i}$$

$$a = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{1}{Q}$$

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q}$$

Ez utóbbi egyenletek adják a kanonikus sokaság valószínűség eloszlását. A $e^{-\beta E_i}$ tagok összege a sokaság elemeire adja Q -t, amit a sokaság *állapotösszegének* (*partíciós függvényének*) nevezünk.

Mi a β ? Kis türelem!

A kanonikus sokaság valószínűség eloszlása:

ÁBRA: Andrews

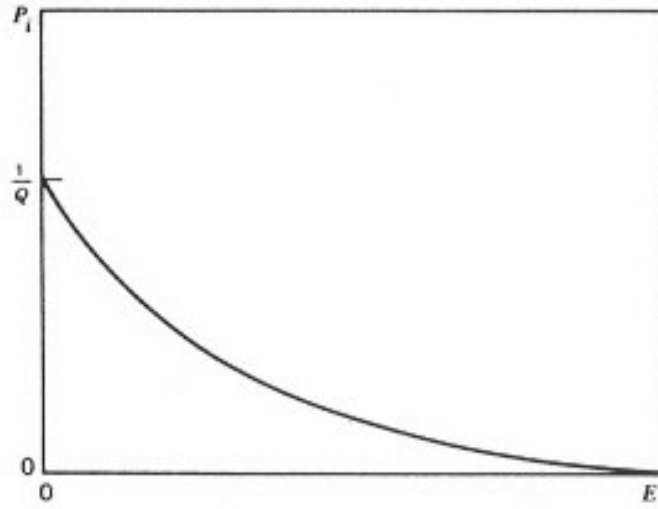


Fig. 5-2. Probability of N -particle quantum state i as function of energy E_i of state i for a system in equilibrium with a heat bath. The canonical distribution.

Mi lesz az energia várható értéke? A valószínűség eloszlásból könnyű megadni:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i e^{-\beta E_i} E_i}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

Könnyen belátható, hogy ez egy differenciálhányadossal is kifejezhető:

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{V,N}$$

Adott E_i energiával rendelkező állapotok eloszlása nagyon élesen az energia várható értékének környékére esik!

ÁBRA: Andrews

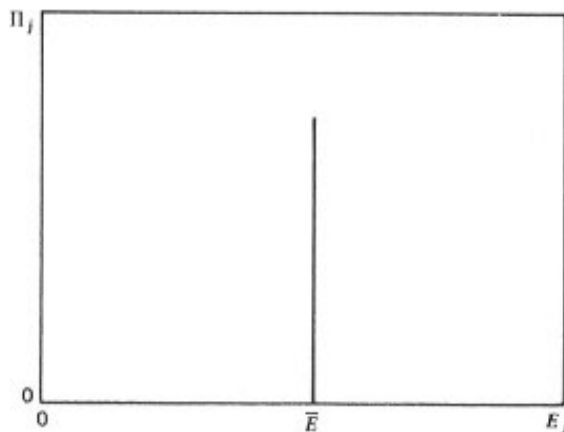


Fig. 5-3. Typical plot of probability Π_j that the system will have a particular energy as a function of energy E_j . This function is the product of the functions shown in Figs. 5-2 and 4-2. The total area under the curve is unity. For a macroscopic system of 10^{22} particles, the width of the peak is perhaps 10^{-11} times the distance of \bar{E} from the origin.

Oka a kvantumállapotok degenerációja!

AZ ENTRÓPIA STATISZTIKUS TERMODINAMIKAI INTERPRETÁCIÓJA

Termodinamika I. főtétele:

$$dU = dq + dw$$

Vizsgáljuk meg a munka hatását a sokaság egy elemén, mely E_i kvantumállapotban van:

$$dw = dE_i$$

Az infinitezimális munka lehet valamely kényszer, például az állandó térfogat, kicsiny (de a sokaság minden elemére azonos) megváltoztatása.

A sokaság elemeire, természetesen dw és így dE_i más és más lesz. Az átlag azonban számítható:

$$\langle dw \rangle = \sum_i P_i dE_i$$

Azt is tudjuk, hogy az átlagenergia

$$\langle E \rangle = \sum_i P_i E_i,$$

kis megváltozása

$$d\langle E \rangle = \sum_i P_i dE_i + \sum_i E_i dP_i .$$

Mivel az átlagos energia kis megváltozását az I. főtétel belső energiájának megváltozásával azonosíthatjuk

$$\langle dq \rangle = \sum_i E_i dP_i$$

Hogy közelebb jussunk az entrópiához egy kis matek: vizsgáljuk meg a $\sum_i P_i \ln P_i$ kifejezés (állapotfüggvény, csak N , V és T függvénye) infinitezimális megváltozását:

$$d\left(\sum_i P_i \ln P_i\right) = \sum_i \ln P_i dP_i + \sum_i dP_i$$

Mivel a jobb oldal utolsó tagja nulla

$$d\left(\sum_i P_i \ln P_i\right) = \sum_i \ln P_i dP_i .$$

Egyensúlyi rendszereket feltételezve

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} ,$$

ezért

$$\ln P_i = -\beta E_i - \ln Q .$$

Ez utóbbi egyenletet használva

$$d\left(\sum_i P_i \ln P_i\right) = -\beta \sum_i E_i dP_i - \ln Q \sum_i dP_i ,$$

azaz

$$d\left(\sum_i P_i \ln P_i\right) = -\beta \sum_i E_i dP_i$$

Ebből kapjuk az infinitezimális kis hőre vonatkozó összefüggést:

$$-\frac{1}{\beta} d\left(\sum_i P_i \ln P_i\right) = \sum_i E_i dP_i = \langle dq \rangle .$$

Egyenletünk azt jelzi, hogy a $\beta \langle dq \rangle$ mennyiség állapotfüggvény kis megváltozása!

Reverzibilis folyamatokra a TD II. főtétele szerint:

$$dS = \frac{dq}{T}$$

Ezért β -nak fordítottan arányosnak kell lennie a TD-i hőmérséklettel, az arányossági tényező k , a Boltzmann-állandó:

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

Az összefüggés segítségével definiáljuk a statisztikus mechanikai entrópia megváltozását:

$$d\langle S \rangle = -k d \left(\sum_i P_i \ln P_i \right)$$

Így a statisztikus mechanikai entrópia:

$$\langle S \rangle = -k \sum_i P_i \ln P_i = -k \langle \ln P \rangle$$

Mind a mikrokanonikus, mind a kanonikus sokaságra láttuk, hogy

$$P_i \approx \frac{1}{W},$$

ahol W a degeneráltság foka a mikrokanonikus sokaságban, az állapotok száma a kanonikus sokaságban, melyek gyakorlatilag mindegyike az átlagenergia körül csoportosul. Ezért

$$\langle S \rangle = -k \sum_i \frac{1}{W} \ln \frac{1}{W} = -kW \left(\frac{1}{W} \ln \frac{1}{W} \right) = -k \ln \frac{1}{W}.$$

Ezzel eljutottunk az entrópia Boltzmann-féle statisztikus mechanikai interpretációjához:

$$\langle S \rangle = k \ln W$$

Szavakban: az állandó N, V, E , vagy N, V, T állapotjelzőkkel jellemzett makroszkopikus állapotok (makroállapotok) entrópiája a fenti makroszkopikus állapotokkal konzisztens mikroszkopikus állapotok (mikroállapotok) számával, W , hozható kapcsolatba a Boltzmann-féle értelmezés szerint.

A STATISZTIKUS TERMODINAMIKAI ENTRÓPIA TULAJDONSÁGAI

Termikus entrópia vs. konfigurációs entrópia

A rendszer által elérhető mikroállapotok számának növelése növeli a rendszer entrópiáját.

Két esetet szokás praktikusán megkülönböztetni:

1. A rendszer energiájának (hőmérsékletének) növelésével nő a hozzáférhető állapotok száma, nő az entrópia. Ez a termikus entrópia.
2. A rendszer térfogatának megnövelésével (állandó energia, vagy hőmérséklet mellett), szintén nő a hozzáférhető állapotok száma, hiszen új állapotok válnak hozzáférhetővé, az eredeti kisebb térfogat állapotaihoz képest. Ez a konfigurációs entrópia.

Makroszkopikus példa: az entrópia megváltozása ideális gáz esetén $(T_1, V_1) \rightarrow (T_2, V_2)$ változásra (házi feladat volt):

$$S(T_2, V_2) = S(T_1, V_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = S(T_1, V_1) + C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Az entrópia megváltozásáért felelős első jobb oldali tag a termikus entrópia megváltozása, az utolsó tag a konfigurációs entrópia változása.

Az entrópia: a rendezetlenség mértéke

Mivel a hozzáférhető mikroállapotok számának növelését plauzibilis a rendszer rendezetlenségének növelésével összekapcsolni, az entrópiát gyakran a rendezetlenség mértékeként szokás interpretálni.

Ez az interpretáció gyakran segít fizikai folyamatok entrópia változása előjelének megállapításában. Vegyük példaként a fázisátalakulásokat (fagyás, párolgás, szublimáció):

Fagyás	→	rendezetlenség csökken	→ $\Delta_{\text{trs}}S = S_{\text{m,szilárd}} - S_{\text{m,folyékony}} < 0$
Olvasás	→	rendezetlenség nő	→ $\Delta_{\text{trs}}S > 0$
Párolgás	→	rendezetlenség nő	→ $\Delta_{\text{trs}}S > 0$

Az entrópia megváltozásáért a fenti fázisátalakulásokban a konfigurációs rész megváltozása a felelős.

A fázisátalakulási hőmérsékleten a fázisátalakulás reverzibilis folyamat, így a folyamatot kísérő moláris entrópia változás:

$$\Delta_{\text{trs}}S = \Delta_{\text{trs}}H / T_{\text{trs}}.$$

Most már statisztikus termodinamikai megfontolások alapján is beláthatjuk, hogy a fagyás, kondenzálódás exoterm folyamatok, az olvasás, párolgás endoterm folyamatok.

A rendezetlenség fogalmának használatával a Trouton szabály (számos folyadékra a standard párolgási entrópia változások közel azonosak) eredete is érthetőbbé válik. Párolgáskor sok folyadék esetén közel azonos mértékű rendezetlenség növekedés következik be. Ennek oka, hogy hasonló jellegű folyadékok és gőzök entrópiája hasonló. A Trouton szabálytól azok a folyadékok mutatnak jelentős eltérést, melyek valamely rendezettséget biztosító kölcsönhatás jóvoltából alacsonyabb entrópiával rendelkeznek folyadékfázisban, azokhoz a folyadékokhoz képest, melyekben gyengék az ilyen kölcsönhatások. Így például a víz párolgási entrópiája hidrogénkötéses rendszere miatt jóval magasabb ($\sim 109 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) a Trouton szabály által jósolt értéktől ($\sim 85 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Az entrópia: a TD. III főtétele.

Tökéletes kristályokra, kvantummechanikai modell számítások alapján 0 °K-en, $W=1$. A Boltzmann-féle statisztikus értelmezés szerint, ezért az entrópia 0 °K-en, $S(0^\circ\text{K})$, nulla tökéletes kristályokra.

Nézzük meg a problémát a mérések pontosságának oldaláról: milyen „tökéletlenséget” észlelünk kísérletileg? Legyen az entrópia mérésének pontatlansága $10^{-5} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

$$10^{-5} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = k \ln W = \frac{2.303R \log W}{N_0}$$

$$\log W = \frac{(10^{-5} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})(6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{2.303 \cdot (8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})} \approx 10^{18}$$

Ebből $W \approx 10^{10^{18}}$! Iszonytatóan nagy számú elérhető állapotot jelent!

Mit jelent? Nem is feltétlenül szükséges elérni a tökéletes kristály állapotot ahhoz, hogy nulla entrópiát mérjünk 0 °K-en! A legtöbb kristályra a 0 °K megközelítésével elérhető energiaállapotok degenerációjának foka jóval alacsonyabb a fenti számnál. Ezért kijelenthetjük a Planck-féle hőtétel finomított formáját:

Ahogy $T \rightarrow 0$, bármely reverzibilis folyamat entrópia változása zérushoz tart, amennyiben a kiindulási anyagok és a végtermékek kristályok, amelyek degenerációjának foka kisebb mint $W \approx 10^{10^{18}}$!

Az entrópia és az irreverzibilitás

Legyen t_0 időpillanatban rendszerünk W_0 lehetséges mikroszkopikus állapottal jellemezhető, melyek konzisztensek a rendszerről ismert makroszkopikus információkkal. Ilyen kiindulási állapot például: N darab A atom egy V térfogatú, elszigetelt edény fele térfogatát tölti be (elválasztva egy diabatikus fallal a légüres térfogattól). Ezzel a makroállapottal W_0 mikroállapot konzisztens.

A kényszer eltávolítása után a hozzáférhető állapotok száma megnő, a gáz kitölti a teljes edényt.

Irreverzibilis folyamatban általában:

$$W_{\text{kiindulási}} < W_{\text{végső}},$$

azaz a rendszer által hozzáférhető állapotok száma irreverzibilis esetben nő.

Reverzibilis változás esetén:

$$W_{\text{kiindulási}} = W_{\text{végső}},$$

Irreverzibilis (spontán lejátszódó) folyamatok megfordítottja:

$$W_{\text{kiindulási}} > W_{\text{végső}}.$$

Ez azonban nem jelenti ezen folyamatok lejátszódásának abszolút lehetetlenségét, ugyanis a fluktuációk elvben visszafordíthatják a spontán lejátszódó folyamatokat. Ennek valószínűsége azonban elenyészően csekély, gyakorlatilag nulla!

Az entrópia: alacsony hőmérsékletek elérése

A technika neve: adiabatikus demágnesezés. Paramágneses anyagoknak azon tulajdonságát használja ki, hogy mágneses térben a spinek rendezettebbek, a rendszer entrópiája csökken. Részletek: Atkins.

Entrópia: gondolatébresztő gondolatok P. W. Atkins: Teremtés, Gondolat, 1987

A változás oka: az entrópia irreverzibilis növekedése

A célirányos, szervezett változást – például a megélhetést, termelést vagy véleményalkotást – ugyanazon tendencia hívja létre, mint ami leállítja a pattogó labdát vagy megolvasztja a jeget. Azt kívánom igazolni, hogy minden változás alapja ugyanaz: összeomlás a zűrzavarba. Látni fogjuk, hogy amit célnak vagy oknak gondolunk, az visszavezethető a cél és ok nélküli szétesésre. A hanyatlás táplálja a vágyat és a beteljesülését is.

A változás mély oka a romlás. Az energiának nem a mennyisége, a *minősége* romlik. Meg fogom magyarázni, mit értek jó minőségű energián; egyelőre képzeljük azt, hogy a jó minőségű energia helyhez kötött, és képes változást előidézni. Miközben változást okoz, összeomló kártyavárhoz hasonlóan szétszóródik, kusza részekre bomlik, eközben elveszti kezdeti hatóképességét. A kavardásban való szétfoslás által az energia minősége romlik, nem a mennyisége.

Az entrópia növekedésének statisztikus értelmezése

Tegyük fel, hogy egy test sokkal több lehetőséget biztosít az energia felhalmozására, mint bármely másik. Ennek következtében ebben a testben lesz a leggyakoribb az ütközés és tolongás. Ha kezdetben máshol volt is az energia csomópontja, az energia később olyan tárgyban fog felgyűlni, amely erre a nyüzsgésre a legsűrűbben talál lehetőséget. Az alkalmi megfigyelő, azon csodálkozván, miért választotta az energia azt a tárgyat, arra a következtetésre juthat, hogy ezzel valami célja van, és megpróbálja a célt kideríteni. Mi azonban már látjuk, hogy az odajutás nem tévesztendő össze az odajutni akarással.

Kémiai reakció

A kémiai reakció lényegében atomok átrendeződése. Az atomok egy elrendeződése egyfajta molekulát alkot, egy másik – esetleg némi kiegészítéssel vagy néhány atom elhagyásával – egy másikat. Vannak folyamatok, melyekben a molekula csupán formáját változtatja; olyanok is, ahol egy molekula magához húzza, magába olvasztja egy másik molekula egyes atomjait, így bonyolultabb szerkezetűvé válik. Más esetekben részben vagy egészben magát az összetett molekulát falják föl, így az mások számára válik atomok forrásává.

Kémiai reakció és az entrópia

Kölcsönhatás okozta változás akkor fog bekövetkezni, ha ennek eredményeként az energia szétszórtabb, zavarosabb formába süllyedhet. Minden atomos szerkezet, minden molekula szüntelen ki van téve annak, hogy az általános irányzatnak megfelelően energiát veszítsen, amit környezetébe továbbít az ütközés. Ha atomok egy csoportja véletlenül egy új molekulának megfelelő szerkezetbe rázódik, akkor ez az átmeneti elrendeződés a kibocsátott energia elillanásával hirtelen véglegessé fagyhat. A kémiai reakciók tehát a balszerencse gyümölcsei.

Az anyag önszerveződése és az entrópia

A fejlődés csábítás okozta reakció. A bonyolult molekulák fokozatosan nagyobb bonyolultságra tehetnek szert anélkül, hogy valaha is egyszeri nagy kalandba bocsátkoznának. Egy molekula átjátszhat néhány atomot egy megfelelő társának, másutt felszedhet néhány másikat, alkalmas időben rendeltetési helyére is rábukkanhat. Minden lépésben csak kis átalakuláson ment át, így mind-egyikben csak kicsit kellett lazítania. Mivel kis energia véletlen beáramlása és túlcsoportulása sokkal valószínűbb, mint nagy energia összpontosulása, a teljes átalakulás összetett folyamatként sokkal gyorsabban mehet végbe, mintha arra kellene várni, hogy elegendő energia érkezzék egyetlen egyszeri teljes átalakuláshoz. A többszörös véletlenek sorozataként lezajló folyamat olyan, mint amikor egy test lejtőn csúszik le. Csak kellő utánpótlás kérdése (az ételben kellő időben jelenlévő apró molekulákon múlik), hogy a jelenségsor folytatódik-e.

A molekulák nem replikálódni akartak, egyszerűen belebotlottak ebbe a lehetőségbe. A bonyolultság növekedése során egy molakulaszerkezet elvetődött addig a pontig, mikor az energia szétszóródásának alkalmi kényszere olyan folyamatokba vezette, hogy véletlenül önmagáról másolat keletkezett. A másolat természetesen ugyanilyen replikációs képességgel rendelkezett, ezért az első molekula akár meg is szűnhetett egy pocsolya kiszáradása folytán; utódja folytatni tudta a sort. A másolás minden fokán

Az érzékelés és az entrópia

Mivel a reakciók a zűrzavar felé vezetnek, végső soron az érzékelés, gondolkodás és döntés motorja is a zűrzavar felé irányuló törekvés. A tudatosság látszólag bonyolult mivolta a hanyatlás felé vezető folyamatok bonyolult összjátékának a következménye; nem kell azt egy lélekkel felcicomázott benső bonyolultságnak tekinteni. A viselkedés egyszerű folyamatok bonyolult szerveződése; az agy összetett szerkezete az a bonyolult áttétel, amely egyszerű dolgokat látszólag komplexsége rendez. Az agy sejtjeiben zajló egyszerű kémiai folyamatokat az agy szerkezete olyan komplikálttá szervezi, hogy azok tulajdonságokban bővelkedjenek, és eléggé szeszélyesen viselkedjenek ahhoz, hogy a képzelet és találményszerűség is beléjük férjen.

Nézzük az érzékelést! Lényege az értesülések szerzése az agy számára a külvilág és nemcsak a külvilág (például a fájdalom) eseményeiről. A test antennákkal – idegvégződésekkel – rendelkezik, amelyek adatokat fognak fel a környezetből. A csoportba szerveződött érzékelőmolekulák (például a szem) jeleket küldenek az agyba. A látás során például a fény meglöki a szem egy molekuláját, az szétgöngyölödik, és nem fér be eredeti nyílásába. A fény által hozott energia ily módon fellazítja az atomokat. Az atomok elkóborolnak, kalandozásuk során lökdösődve elvesztik energiájukat. A molekula új és már nem illeszkedő formába merevedik. A molekula kiszorulása egy másik molekula alakváltozását teszi lehetővé, s ez további folyamatot kelt. Az újabb reakció áramlökést indít az ideg mentén az agy felé. Az ideg elágazik; az agyban az áramlökés a sejtek sokaságába oszlik szét, megérkezése mind-egyikben kémiai változást idéz elő. A sejt alkata határozza meg,

hogy egy következő áramlökés milyen hatást vált ki belőle, és hogy melyik csatornán küld tovább egy új jelet. Ezután alkalmas időben – talán nem kell rá egy évtizedet várni – az esemény észlelése kivált valami cselekedetet.

Ebben a láncban minden hatás fokról fokra a zűrzavaros szóródás céltalan működésével terjed. A fény fellazítja a molekulát, amely aztán véletlenül széttekeredik. Mivel szabad kóborlása közben elveszítheti az imént szerzett energiáját, a megnyúlva ledermedt molekula kiszorul eredeti helyéből. Ez akkor következik be, ha a molekula eltávozása lehetővé teszi, hogy a visszamaradt atomok új rendszerbe szerveződjenek. Az elektromos lökés reakciók sorozatával halad végig az idegen, minden molekulát a szomszédja gerjeszti, és mindegyik gerjesztés lehetővé teszi, hogy egy molekula új alakba szerveződjék. Hasonló jelenségsor váltja ki az agy idegsejtjeinek elágazásaiban végbemenő kémiai folyamatokat, illetve az agyban éveken át keringve állandósuló áramköröket. Ezt cselekvés követheti. Eddig, és ezen túl is a folyamatsor minden láncszemét a folyamat során szabadjára eresztett káosz viszi előre. Ezáltal nevetünk vagy sírunk, esetleg szeretünk, vitázunk vagy kétségbeesünk; mindez elemi események hosszú és bonyolult története, amelyek hajtóereje a szétszóródás.