آنتروپی

علی نجفی
najafi@iasbs.ac.ir

۱۸ آبان ۱۴۰۳

۱ مقدمه

معمولا ادعا می‌شود که قانون دوم ترمودینامیک و مفهوم آنتروپی یکی از مهم‌ترین و کم‌نقص‌ترین دست‌آوردهای علمی قرن نوزدهم است. اینشتن می‌گوید: "یک نظریه هرچه تاثیرگذارتر باشد، بزرگتر است، سادگی مقدمات آن است، دامنه‌ی کاربردش وسیع‌تر و انواع بیشتری از چیزها را به هم مربوط می‌کند. ترمودینامیک کلاسیک با تاثیر عمیقی که بر من گذاشت، متقاعد شده‌ام که تنها نظریه فیزیکی جهان شمولی است که در چارچوب کاربرد مفاهیم اساسی آن، هرگز از بین نخواهد رفت" [۲].

با این حال همواره در فهم شهودی، عملیاتی و محاسباتی آنتروپی به عنوان یک مفهوم ترمودینامیکی، پیچیدگی‌هایی مشاهده می‌شود. علم ترمودینامیک به عنوان یک نظریه‌ی پدیده‌شناختی که به بررسی رفتار سامانه‌های فیزیکی با نگاه بزرگ مقیاس می‌پردازد، علمی است قدیمی‌تر از مکانیک آماری و نظریه‌ی جنبشی و قاعدتا مفاهیم آن بدون توجه به رفتار ریز مقیاس درون سامانه کشف و بیان شده است. مثلا مفهوم انرژی یا کار را در نظر بگیرید. عموما به سهولت قانع می‌شویم که تصور شهودی مناسبی از این مفاهیم داریم. یک وزنه وقتی در ۲ ارتفاع متفاوت قرار گیرد، دارای ۲ انرژی متفاوت می‌شود چون اگر رها شود حرکت کرده و هر بار میزان کار متفاوتی برای ما انجام می‌دهد و این کاملا شهودی است. مفهوم آنتروپی نیز همین‌گونه است و قاعدتا بدون ارجاع به نظریه‌ی اطلاعات، بی‌نظمی و دیگر مفاهیم آماری، ساخته شده و به همان صورت هم قابل فهم است. کارنو، کلاسیوس و دیگران در دوره‌ای که ماشین‌های بخار رو به پیشرفت بودند به موضوع بهبود راندمان این ماشین‌ها با نگاهی عمیق می‌اندیشیدند. به این صورت موفق به اکتشافاتی شدند که مهم‌ترینش آنتروپی و قانون دوم است.

در بخش بعدی نشان می‌دهیم که مفهوم آنتروپی، حتی بدون ارجاع به مفاهیمی چون گرما و دما هم قابل بیان است. پیش از آن خلاصه‌ای از قانون اول و دوم را بیان می‌کنیم [۱].

توجه شود که در ترمودینامیک تعادلی، به حالتهای تعادلی، یعنی حالتهایی که هیچ نوع حرکت بزرگ مقیاسی در آنها مشاهده نمی‌شود، فکر می‌کنیم. هر سامانه می‌تواند حالت‌های تعادلی بی‌شماری داشته باشد. حالت‌های تعادلی با تعداد محدودی پارامتر، مثلا تعداد مول‌های ماده و چند متغیر انگشت‌شمار دیگر برچسب می‌خورند.

قانون اول، قانون پایستگی انرژی در سامانه‌های ترمودینامیکی (ماکروسکوپیک) است. انرژی درونی یک مختصه‌ی ترمودینامیکی است که به هر حالت تعادلی سامانه نسبت داده می‌شود. در واقع، حالت‌های تعادلی با انرژی درونی‌شان نیز برچسب می‌خورند. انرژی درونی پایسته است مگر اینکه روی سامانه کار انجام شود یا تبادل گرما صورت گیرد. اگر وجود دیواره‌های بی‌دررو را بپذیریم، قانون اول در واقع به نوعی گرما را نیز تعریف می‌کند. موضوع این است که اگر بتوانیم از حالت تعادل اولیه ۱ به حالت تعادل نهایی ۲ با دو روش، یکی فقط با انجام کار و دیگری بدون انجام کار (فقط با تبادل گرما) برسیم، در واقع گرما را با معادل کار آن جایگزین کرده‌ایم.

قانون دوم: هر حالت تعادلی سامانه با برچسبی بنام آنتروپی مشخص می‌شود که: تابعی فزونور و صعودی از انرژی درونی است و اگر بتوانیم بصورت بی‌دررو از حالت تعادلی ۱ به حالت تعادلی ۲ برسیم، در اینصورت آنتروپی حالت ۲ بزرگتر مساوی آنتروپی حالت ۱ است.

۲ آنتروپی

آنتروپی، واژه‌ی ابداعی کلاوسیوس، مشتق‌شده از کلمات یونامی ان + تروپ (درون + تبدیل) برای نشان دادن قابلیت تبدیل پذیری هر حالت تعادلی یک سامانه‌ی بزرگ مقیاس است. به هر حالت تعادلی یک سامانه‌ی ترمودینامیکی یک عدد به نام آنتروپی نسبت داده می‌شود که از دید کلاوسیوس، این عدد به نوعی استعداد آن حالت برای اینکه بتواند به دیگر حالتها تبدیل شود یا نشود را نشان می‌دهد. برای فهم این موضوع لازم است فقط به این فکر کنیم که آیا حالت‌های تعادلی یک سامانه به یکدیگر قابل تبدیل هستند یا خیر؟ منظورمان از تبدیل این است که سامانه‌ی مورد نظرمان را بتوانیم تحت شرایط بی‌دررو (تنها با انجام کار) از یک حالت تعادل به یک حالت تعادل دیگر ببریم. توجه‌مان به مفهوم دست‌رسی بی‌دررو هر حالت از حالت‌های دیگر است. از یک حالت تعادلی خاص لزوما به تمام حالت‌های دیگر دست‌رسی بی‌دررو نداریم.

یک آزمایش ذهنی به این صورت در نظر بگیرید که سامانه‌ی مورد نظر ما در اختیار کلاوسیوس است و ایشان این قدرت را دارند که تنها با انجام کار مکانیکی (مغناطیسی یا شیمیایی، مثبت یا منفی) هر تبدیلی را به سامانه اعمال کنند. گرچه تنها حالتهای تعادلی مورد نظر است، با این حال لزومی ندارد تبدیلات آهسته یا کوچک باشند، می‌توانند هر چقدر هم ویرانگر باشند. کلاوسیوس، قاعدتا با انجام تمام تبدیلات، در نهایت می‌تواند لیستی از تمام زوج‌حالتهایی که به یکدیگر قابل تبدیل هستند یا نیستند را تهیه کند. بنابراین، در نهایت می‌توانیم لیستی منظم از تمام حالتهای تعادلی سامانه تهیه کنیم که با یک برچسب یکتای S منظم شده‌اند. در این لیست منظم شده‌ی حالتها، حالت B از حالت A بصورت بی‌دررو قابل دسترسی است اگر $S(B) \geq S(A)$. آنتروپی برچسب یا متغیری است که با آن، حالت‌ها را مرتب می‌کنیم. جزییات بیشتر ریاضیاتی این روش منظم‌سازی را می‌توانید در مرجع [۲] ببینید.

برچسب آنتروپی که با روش منظم‌سازی بالا به هر حالت تعادلی نسبت داده می‌شود، یکتا (با آزادی یک ضریب عددی) و جمع‌پذیر است. جمع پذیری خاصیت بسیار عجیب و غیر بدیهی است. به این صورت که فرض کنید یک حالت تعادلی سامانه ۱ دارای آنتروپی ۱۲ و یک حالت تعادلی یک سامانه‌ی دیگر که مستقل از اولی است دارای آنتروپی ۱۳ است. در این صورت، آنتروپی سامانه‌ی کلی برابر با ۲۵ است. این عدد ۲۵ به استعداد تبدیل‌پذیری سامانه‌ی کلی مربوط می‌شود. اگر یک حالت تعادلی A را به کلاوسیوس بدهیم، با انجام کار می‌تواند آن را به دو زیر سامانه با نسبت‌های λ و $\lambda - ۱$ تفکیک کند. یعنی مثلا حجم، تعداد مول و انرژی را به آن نسبت تفکیک می‌کند. از حالت اولیه به حالت‌های تفکیک شده به صورت بی‌دررو دست‌رسی داریم. حالت‌های بازترکیبی هم از حالت‌های تفکیک شده بصورت بی‌دررو در دست‌رس اند.

مثال دیگر ۱ مول گاز است که ۱ میلی‌ژول انرژی دارد و در نیمه‌ی راست یک مخزن بی‌دررو در حجم ۱ لیتر در حالت تعادل است. اگر دیواره‌ی وسط مخزن را برداریم، به وضعیت تعادلی جدید با ۱ مول گاز ، ۱ میلی‌ژول انرژی و حجم ۲ لیتر می‌رسیم. توجه کنید چون نیمه‌ی سمت چپ خالی بوده، حرکت دیواره بدون انجام کار و تغییر انرژی درونی صورت می‌گیرد. در این صورت می‌گوییم حالت (۱mJ, ۲lit, ۱mole) از حالت (۱mJ, ۱lit, ۱mole) قابل دست‌رس است. در این مثال حالت ۱lit از حالت ۲lit بصورت بی‌دررو قابل حصول نمی‌باشد. برای تجمیع ذرات در نیمه‌ی سمت راست، حتما باید کار انجام شود که با افزایش انرژی درونی همراه است و ما را از حالت مورد نظر دور می‌کند.

مثال گاز ایده‌ال را در نظر بگیرید، حالت‌های تعادلی، بی‌شمار حالت‌هایی هستند که با تغییر حجم، تعداد مول و تغییر میزان انرژی بدست می‌آیند. در آزمایش ذهنی ما، کلاسیوس می‌تواند با حرکت دادن پیستون، کاهش و افزایش میزان مول‌های گاز، تفکیک به چند زیرسامانه و بازترکیب زیرسامانه‌ها به حالت‌های مختلف دست‌رسی پیدا کرده و مرتب‌سازی مورد نظر را انجام دهد. می‌دانیم که آنتروپی با شکلی به صورت

$$S(E,V,n) = n \ln \left(\frac{V}{n} \times (\frac{E}{n})^{\frac{۳}{۲}} \right),$$

برچسب مناسبی برای دسته‌بندی حالت‌های تعادلی گاز ایده‌ال با معیار دست‌رسی‌پذیری بی‌دررو است. خواننده‌ی کوشا آگاه است که تمثیل استفاده شده در این نوشتار برای انبساط مفهومی موضوع است. تجربه‌گران راستین شگردهای دیگری را در بوته‌های آزمایشگاه آزموده‌اند تا به کشف این رابطه نایل آیند.

مراجع

[1] Callen, Herbert B. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. John wiley and sons, 1991.

[2] Lieb, Elliott H., and Jakob Yngvason. "A fresh look at entropy and the second law of thermodynamics." Physics Today 53.4 (2000): 32-37.