

آنتروپی

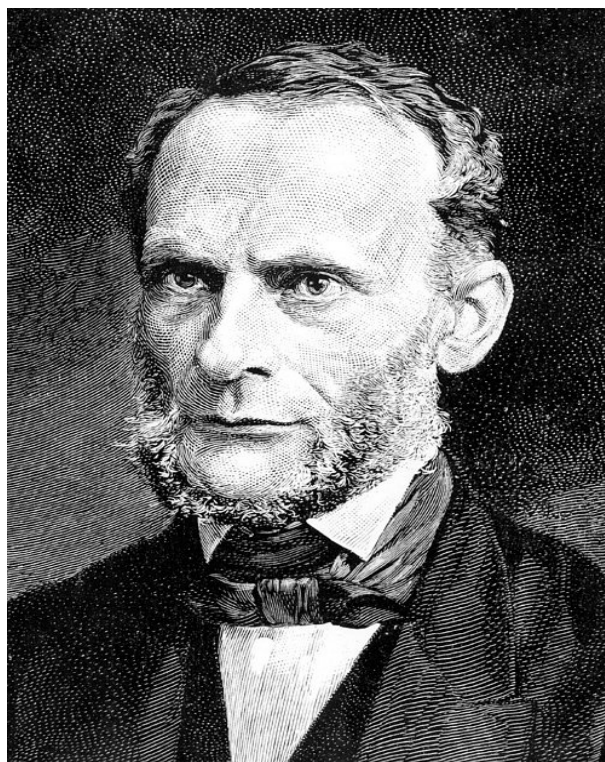
وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۳ مهر ۱۳۹۸

۱ مقدمه

کلمه انترپوی امروزه در همه بحث های فیزیک و حتی در گفتگوهای غیرتخصصی نیز شنیده می شود. از انترپوی سیاه چاله ها گرفته تا انترپوی اتاقی که به هم ریخته شده همه جا به این کلمه جادویی بر می خوریم. می شنویم که انترپوی همان بی نظمی است و انترپوی جهان همیشه در حال افزایش است، می شنویم که انترپوی جهت زمان را تعیین می کند، یا اینکه انترپوی با اطلاعات هم ارز است. از انترپوی کوانتومی نیز صحبت می شود و یا انترپوی در هم تنیدگی که یک موضوع پژوهشی روز است. انترپوی با نام های دانشمندان قرن بیستم نیز پیوند خورده است چرا که از انترپوی شانون^۱ که مهندس مخابرات بود و انترپوی فون نویمان^۲ صحبت می کنیم. با این همه مفهوم انترپوی نخستین بار در نیمه قرن نوزدهم یعنی بیش از یکصد و پنجاه سال پیش در ترمودینامیک معرفی شده است. این به این معنی است که در ابتدای زندگی خود این مفهوم یک مفهوم کاملا ماکروسکوپی بوده و سپس به تدریج و با معرفی مکانیک آماری معنایی نظیر بی نظمی و نظایر آن را پیدا کرده است. به این ترتیب مطالعه انترپوی و این که این مفهوم ترمودینامیکی چگونه سر از نظریه اطلاعات و مکانیک کوانتومی و سیاهچاله ها در آورده است باید مطالعه ای جذاب و هیجان انگیز باشد. این آن چیزی است که در این فصل و فصل های آینده به آن می پردازیم.

^۱ Shannon Entropy
^۲ von Neumann Entropy



شکل ۱: رودولف کلازیوس:

۲ قضیه کلازیوس

همه چیز از قضیه کلازیوس شروع شد. قضیه ای کلی که در باره هر نوع فرایندی صادق است و درست به دلیل کلیت اش اهمیت دارد. اما قبل از اینکه به بیان و اثبات این قضیه بپردازیم باید یک لم یا قضیه کوچک تر را بیان کنیم. شکل (؟؟) را در نظر بگیرید که تحول برگشت پذیر یک دستگاه ترمودینامیکی را در مختصات تعمیم یافته (X, Y) نشان می دهد. این دستگاه از نقطه i به f یک مسیر برگشت پذیر را طی می کند. کاری که در این مسیر انجام می دهد برابر است با:

$$W_{i \rightarrow f} = \int Y dX. \quad (1)$$

در این مسیر دستگاه از نقاط مختلفی عبور می کند که دماهای مختلف دارند و در هر نقطه این مسیر نیز این دستگاه با محیط اطراف خود گرما مبادله می کند. حال نشان می دهیم که همواره می توان این مسیر را با یک مسیر دیگر مثل $f \rightarrow b \rightarrow a \rightarrow i$ جایگزین کرد به نحوی که مطابق

شکل دو قطعه از مسیر کاملاً بی در رو و یک قطعه از مسیر نیز کاملاً همدم باشد. این تغییر شکل چنانکه بعداً خواهیم دید در اثبات قضیه کلازیوس اهمیت خواهد یافت. اما برای اثبات خود این لم به ترتیب زیر عمل می‌کنیم. منحنی ab را چنان رسم می‌کنیم که از نقاط هم‌دما بگذرد و مساحت زیر این منحنی با مساحت زیر منحنی $iabf$ برابر باشد. بنابراین داریم:

$$W_{i \rightarrow f} = W_{i \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow f}. \quad (2)$$

از قانون اول ترمودینامیک می‌دانیم:

$$\begin{aligned} Q_{i \rightarrow f} &= U_f - U_i - W_{i \rightarrow f} \\ Q_{i \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow f} &= U_f - U_i - W_{i \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow f}. \end{aligned} \quad (3)$$

بنابراین با توجه به رابطه (۲) نتیجه می‌گیریم که

$$Q_{i \rightarrow f} = Q_{i \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow f}. \quad (4)$$

از آنجا که در مراحل $i \rightarrow a$ و $b \rightarrow f$ هیچ گرمایی مبادله نمی‌شود، نتیجه می‌گیریم که

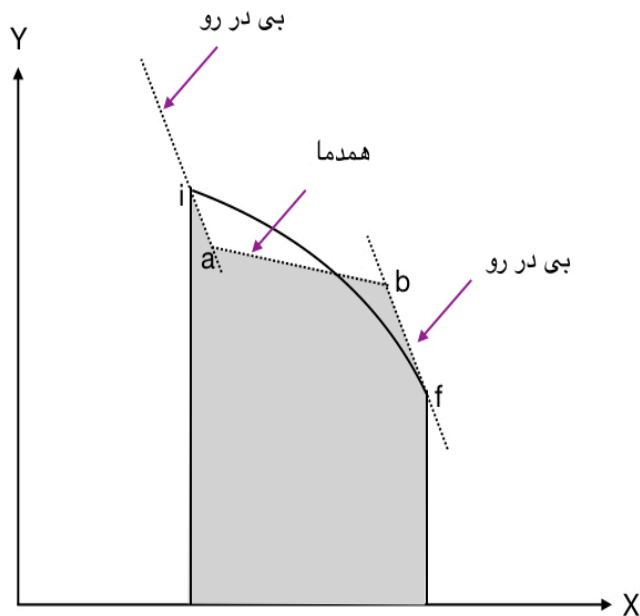
$$Q_{i \rightarrow f} = Q_{a \rightarrow b}. \quad (5)$$

فرض کنید که یک دستگاه ترمودینامیکی یک فرایند برگشت پذیر را از

سیستمی را در نظر بگیرید مثل S در شکل (۲) که یک فرایند دلخواه را طی می‌کند. این فرایند می‌تواند ایستاوار باشد یا نباشد. می‌تواند برگشت پذیر باشد یا نباشد. هیچ گونه قیدی برای این فرایند نیست. فرض کنید که سیستم در این فرایند یک چرخه را طی می‌کند. در این صورت قضیه کلازیوس بیان می‌کند که

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (6)$$

در این عبارت dQ مقدار جبری گرمایی است که در هر لحظه سیستم می‌گیرد و T دمایی است که در آن این گرما گرفته می‌شود. از آنجا که سیستم لازم نیست در این چرخه از حالت‌های تعادل عبور کند، دمای کل سیستم ممکن است که قابل تعریف نباشد، بنابراین T دمای قسمتی از سیستم است که دارد این گرما را می‌گیرد. برای اثبات آن چرخه ای را که سیستم طی می‌کند به تعداد زیادی فرایند کوچک تقسیم می‌کنیم. در هر کدام از این فرایندها سیستم مقداری جبری (مثبت یا منفی) گرمای dQ می‌گیرد و آن را به کار تبدیل می‌کند. در داخل سیستم نیز تغییراتی رخ

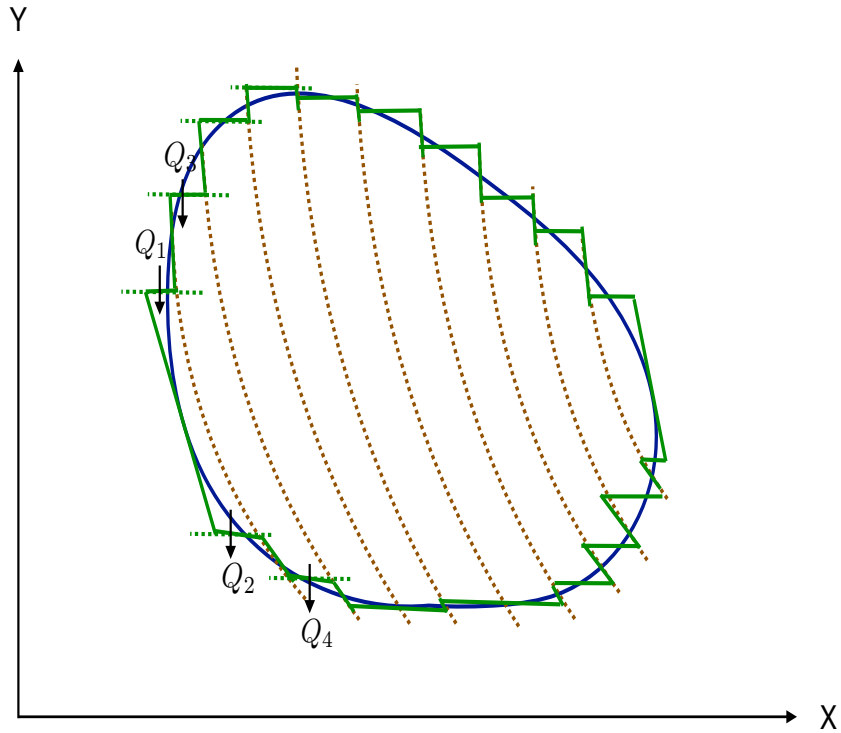


شکل ۲ :

می دهد. حال همه این گرما را که در دمای موضعی T وارد سیستم می شود از یک ماشین کارنو می گیری که یک منبع در دمای ثابت T_0 دارد. می دانیم که برای ماشین کارنو رابطه زیر برقرار است:

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dQ_R}{T_0} \quad (۷)$$

حال وقتی که سیستم یک چرخه کامل را طی می کند، کل ماشین کارنو + سیستم به حالت اولیه بر می گردند و یک چرخه کامل را طی می کنند. دقت کنید که برای کل چرخه ای که سیستم طی می کند ممکن است نیاز به تعداد زیادی ماشین کارنو داشته باشیم، زیرا dQ و T در هر لحظه از فرآیند فرق می کنند. ولی ما می توانیم یک منبع همه ماشین های کارنو را در دمای ثابت T_0 نگاه داریم. حال به چرخه ای که توسط ماشین های کارنو و سیستم طی شده است، (داخل مستطیل بزرگ) طی شده است، توجه می کنیم. تنها اثر این چرخه این است که مقدار گرمایی $Q_R = \oint dQ_R$ از یک منبع در دمای T_0 گرفته شده و همه اش تبدیل به کار $W = \oint dW + dW'$ شده است. بنابر قانون دوم ترمودینامیک



شکل ۳:

Q_R نمی تواند یک عدد مثبت باشد. بنابراین

$$Q_R = \oint dQ_R \leq 0 \rightarrow \oint T_0 \frac{dQ}{T} \leq 0 \rightarrow \oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (۸)$$

■ نتایج قضیه کلازیوس:

یک - هرگاه سیستم یک چرخه برگشت پذیر را طی کند، آنگاه $\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$.

اثبات: برای خود چرخه می دانیم که $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$. برای چرخه وارون نیز داریم

$$\oint \frac{dQ'_{rev}}{T} = - \oint \frac{dQ_{rev}}{T} \leq 0 \rightarrow \oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0. \quad (۹)$$

دو - آنتروپی: ۳

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad \rightarrow \quad \int_{A \text{ Path1}}^B \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{A \text{ Path2}}^B \frac{dQ}{T} \quad (10)$$

بنابراین کمیت $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ مستقل از مسیری است که از A به B طی می شود، در نتیجه می توانیم آن را برابر با $\int_A^B \frac{dQ}{T} := S_B - S_A$ بگیریم و کمیت S را آنتروپی بخوانیم. از این به بعد می توانیم قرار دهیم

$$\frac{dQ_{rev}}{T} = dS.$$

بنابراین، آنتروپی نیز مثل انرژی، فشار و حجم یک تابع حالت می شود.

سه - برای هر فرآیند دلخواه که یک سیستم طی می کند داریم

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S_B - S_A. \quad (11)$$

اثبات: در شکل () داریم:

مسیر ۱ = مسیری که واقعا طی شده است.

مسیر ۲ = مسیر برگشت پذیری که برای کامل کردن چرخه انتخاب کرده ایم.

بنابر نتیجه ۲ داریم:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \rightarrow \quad \int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T} \leq 0 \quad (12)$$

در نتیجه خواهیم داشت:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + S_A - S_B \leq 0 \quad (13)$$

و یا

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S_B - S_A. \quad (14)$$

چهار- بازنویسی قانون اول ترمودینامیک: دو نقطه بسیار نزدیک به هم با انرژی های داخلی E و $E + dE$ در نظر می گیریم. می توان بین این دو نقطه یک مسیر بسیار کوچک برگشت پذیر انتخاب کرد (قضیه ای موسوم به قضیه کاراتئودوری^۴ در ریاضیات تضمین می کند که چنین مسیری حتما وجود دارد). در نتیجه می توان نوشت:

$$dE = dQ + dQ \rightarrow dE = TdS + J \cdot dX \quad (15)$$

که در آن dS تغییر آنتروپی و JdX کاری است که در این مسیر انجام می شود. نکته مهم آن است که رابطه فوق مستقل از فرایند و رابطه ای است که بین متغیرها و تابع های حالت وجود دارد. از این رابطه می توان نتیجه گرفت:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_X = T, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial X}\right)_S = J, \quad (16)$$

و یا با بازنویسی آن به صورت

$$TdS = dE - J \cdot dX \quad (17)$$

خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_X = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_E = \frac{-J}{T}. \quad (18)$$

برای یک سیستم هیدرودینامیکی این روابط به شکل زیر در می آیند:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T}, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P. \quad (19)$$

پنج: محاسبه آنتروپی یک گاز:

داریم:

$$TdS = dE + PdV. \quad (20)$$

Caratheodory Theorem^۴

علی الاصول می توان در صفحه (E, V) روی هر مسیری انتگرال گرفت و تفاوت آنتروپی در نقطه را حساب کرد، مشروط بر آنکه تغییرات P و T را برحسب (E, V) بدانیم. برای گاز ایده آل این تغییرات را می دانیم، $E = \alpha nRT$ ، $P = \frac{nRT}{V}$. بهتر است بحث خود را به گاز ایده آل محدود نکنیم. در این صورت از این موضوع استفاده می کنیم که

$$dE = C_V dT$$

و یا

$$TdS = C_V dT + PdV \quad \rightarrow \quad dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV$$

به این ترتیب dS برحسب متغیرهای آشنا تر T و V نوشته می شود. در نتیجه:

$$\Delta S = \int_{any\ path} C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV \quad (21)$$

و از آنجا

$$S_B - S_A = \int_{T_0}^T C_V \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \int_{V_0}^V PdV \quad (22)$$

تغییرات C_V با دما معمولاً کم است و می توان برای تغییرات دمایی کم آن را از زیر انتگرال بیرون آورد. حال با داشتن معادله حالت می توان ΔS را حساب کرد. تا این جا این رابطه کلی است. در حالت خاص گاز ایده آل خواهیم داشت: $C_V = \alpha nR$ و $P = \frac{nRT}{V}$ و در نتیجه

$$S_B - S_A = \alpha nr \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}. \quad (23)$$