

Entropy

کمیتی ترمودینامیکی است که درجه بی‌نظمی یا ناتوانی سامانه برای انجام کار را اندازه می‌گیرد.

اصطلاح آنتروپی را برای اولین بار، رادلف کلاسیوس (Radolf Clausius) فیزیک‌دان آلمانی در سال ۱۸۶۵م به‌کاربرد. این کلمه مرکب از دو جزء یونانی en (درون) و trope (تغییر) و به معنای تغییر درونی یا بی‌نظمی به‌وجود آمده، است [۱]. تاریخچه آنتروپی به کار لازار کارنوت (Lazare Carnot) فیزیک‌دان فرانسوی برمی‌گردد که در سال ۱۸۰۳، با کار بر روی اصول اساسی تعادل و حرکت، مفهوم آنتروپی و قانون دوم ترمودینامیک را مطرح و بیان کرد که در هر فرآیند خودبه‌خودی، تمایلی برای از بین رفتن انرژی مفید وجود دارد [۲]. بعدها دانشمندانی مانند لوودویگ بولتزمن (Ludwig Boltzmann)، جوزیا ویلاردگیبس (Josiah Willard Gibbs) و جیمز کلارک ماکسول (James Clerk Maxwell) اصول آنتروپی از منظر میکروسکوپی را بنا نهادند. امروزه مفهوم آنتروپی به حوزه‌های جدیدی از علوم از جمله کیهان‌شناسی مدرن و توصیف سیاه‌چاله (آنتروپی بکنشتاین - هاوکینگ) توسعه یافته است.

تعریف آنتروپی

دو تعریف از آنتروپی، بر مبنای ترمودینامیک کلاسیک و بر مبنای مکانیک آماری توسعه یافته است. در ترمودینامیک کلاسیک، مفهوم آنتروپی، بر مبنای توصیف ماکروسکوپی سامانه و لحاظ میانگین خواص ترمودینامیکی مانند دما و فشار ذرات میکروسکوپی سازنده آن استوار است. مطابق مواد و انرژی‌ها، این تعریف، تغییر در آنتروپی یک سامانه که نخستین بار برای یک سامانه برگشت‌پذیر (شرایط تعادل ترمودینامیکی) تعریف شد، مطابق با رابطه ۱ عبارت از انتگرال نسبت انتقال گرمای برگشت‌پذیر (dQ_{rev}) به دمای مطلق (T) است.

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (1)$$

توصیف میکروسکوپی آنتروپی، الزاماً باید ماهیتی آماری داشته باشد. در این تعریف، عموماً آنتروپی مطلق، بر پایه

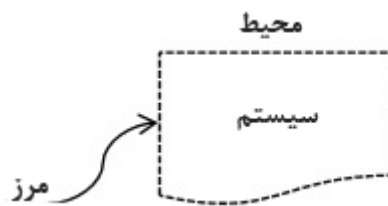
مکانیک آماری و یا قانون سوم ترمودینامیک در نظر گرفته می‌شود. رابطه ۲ که به معادله بولتزمن مشهور است، مفهوم آماری آنتروپی را نشان می‌دهد. در این معادله S معیار متوسط آماری از بی‌نظمی و یا میزان تصادفی بودن سامانه است. احتمال ترمودینامیکی به صورت تعداد راه‌هایی تعریف می‌شود که ذرات میکروسکوپی می‌توانند در میان حالات قابل دسترسی برای آنها توزیع شوند [۳]. K_B ثابت بولتزمن برابر با 1.38×10^{-23} ژول بر کلوین و p_i احتمال قرار گرفتن سامانه در i امین حالت میکروسکوپی است؛ به عبارت دیگر، آنچه از دیدگاه ترمودینامیک کلاسیک اهمیت دارد، حالت اولیه و نهایی سامانه است، اما در ترمودینامیک آماری خواص یک سامانه از تحلیل نیروهای بین مولکولی و آثار متقابل ذرات بر یکدیگر استخراج می‌شود.

$$s = -K_B \sum_i p_i \ln p_i \quad (2)$$

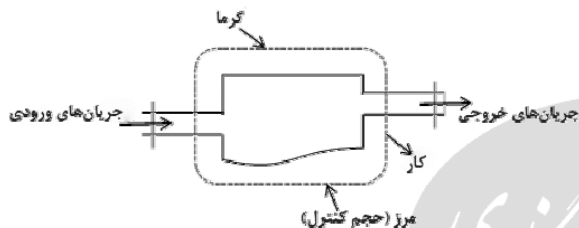
آنتروپی و برگشت‌ناپذیری

بر طبق قانون دوم ترمودینامیک، آنتروپی یک سامانه ایزوله - سامانه‌ای که هیچ ماده و انرژی بین آن و محیط پیرامون تبادل نمی‌شود - به علت انجام فرآیندهای برگشت‌ناپذیر به‌طور پیوسته افزایش می‌یابد. چنین سامانه‌ای به‌طور خودبه‌خودی، به سمت تعادل ترمودینامیکی (حالتی با حداکثر آنتروپی) پیش می‌رود. در حالت تعادل، همه فرآیندهای برگشت‌ناپذیر متوقف می‌شوند. در واقع آنتروپی یک سامانه ترمودینامیکی، شاخصی برای اندازه‌گیری میزان پیشرفت تا حالت تعادل است. سامانه‌هایی که ایزوله نیستند، ممکن است کاهش در میزان آنتروپی داشته باشند، مشروط بر آنکه آنتروپی محیط آنها حداقل به همان میزان افزایش یابد. از آنجا که آنتروپی یک تابع حالت است، تغییر در آنتروپی یک سامانه برای هر فرآیندی از حالت اولیه به نهایی - چه فرآیند برگشت‌پذیر باشد و چه برگشت‌ناپذیر - یکسان است. لیکن در فرآیندهای برگشت‌ناپذیر، مجموع آنتروپی سامانه و محیط (شکل ۱) افزایش می‌یابد [۴]. مطابق با رابطه ۳ هر قدر فرآیند به برگشت‌پذیری نزدیک‌تر شود، تغییر آنتروپی کل کمتر مثبت می‌شود و در مورد فرآیند برگشت‌پذیر، به مقدار حدی صفر می‌رسد.

محیط، برابر با نرخ جریان آنتروپی ناشی از جریان گرما \dot{Q}_j در دمای $T_{0,j}$ در مرز سامانه و \dot{s}_{gen} ، نرخ تولید آنتروپی در سامانه (حجم کنترل) است. \dot{s}_{gen} برای فرآیندهای برگشت‌ناپذیر مقداری مثبت است. این برگشت‌ناپذیری، ناشی از دو منبع داخل حجم کنترل و انتقال گرما بین سامانه و محیط در اختلاف دمای معین است [۳].



شکل ۱. سامانه ترمودینامیکی بسته (عدم تبادل جرم میان سامانه و محیط)



$$\Delta s_{\text{کل}} = \Delta s_{\text{سیستم}} + \Delta s_{\text{محیط}} \geq 0 \quad (3)$$

اتلاف ظرفیت انجام کار (W_{loss}) در هر فرآیند برگشت‌ناپذیر به کمک رابطه ۴ محاسبه می‌شود. در این رابطه، T_0 دمای مطلق محیط است. در فرآیندی واقعی، افزایش آنتروپی کل بیان‌کننده میزان هدررفت ظرفیت مجموعه سامانه و محیط برای انجام کار است. مطابق با قانون دوم ترمودینامیک، تمایلی ذاتی برای هدررفت انرژی مفید در کل فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی وجود دارد. با استفاده از کار اتلافی و کار ایدئال یا برگشت‌پذیر می‌توان بازده ترمودینامیکی فرآیندها را محاسبه کرد.

$$\left[\begin{array}{c} \text{نرخ تغییرات} \\ \text{آنتروپی جریان‌های} \\ \text{ورودی و خروجی} \\ \text{سامانه} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{نرخ} \\ \text{انباشتگی} \\ \text{آنتروپی در} \\ \text{حجم کنترل} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{نرخ تغییر} \\ \text{آنتروپی در} \\ \text{محیط} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{نرخ تولید} \\ \text{آنتروپی} \end{array} \right]$$

شکل ۲. سامانه ترمودینامیکی باز (امکان تبادل جرم و انرژی میان سامانه و محیط)

مداخل مرتبط

انرژی آزاد گیبس؛ انرژی داخلی؛ انرژی مولکولی؛ بازده قانون دوم؛ ترمودینامیک.

کتاب‌شناسی

- [1] Clausius, Rudolf. *The Mechanical Theory of Heat: with its Applications to the Steam Engine and to Physical Properties of Bodies*. London, 1867.
- [2] Muller, Ingo. *A History of Thermodynamics, the Doctrine of Energy and Entropy*. Springer, 2007.
- [3] Smith, Joseph Mauk.; Van Ness. Hendrick C.; Abbott, Michael M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 6th ed. McGraw-Hill, , 2001.
- [4] Dincer, Ibrahim.; Rosen, Mark A. *Exergy, Energy, Environment and Sustainable Development*. Elsevier, 2007.

محمدحسن پنجه‌شاهی و نسیم طاهون

$$W_{\text{loss}} = T_0 \Delta s_{\text{Total}} \quad (4)$$

به جهت آنکه اطلاعات آنتروپی سامانه، به تنهایی برای محاسبات میزان برگشت‌ناپذیری فرآیندها کافی نیست، کمیت ترمودینامیکی به نام اکسرژی معرفی شده است که تنها برای سامانه محاسبه می‌شود و مقدار آن به تنهایی، میزان برگشت‌ناپذیری را معین می‌کند (← اکسرژی، تحلیل). در یک سامانه ترمودینامیکی باز مانند شکل ۲، موازنه آنتروپی به صورت معادله ۵ نوشته می‌شود.

$$\sum_k \dot{m}_k \hat{s}_k + \left(\frac{ds}{dt} \right)_{cv} - \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{0,j}} = \dot{s}_{gen} \geq 0 \quad (5)$$

در این رابطه، $\sum \dot{m} \hat{s}$ نرخ جریان آنتروپی ناشی از جریان جرم ورودی و خروجی از سامانه (حجم کنترل) است (\hat{s} = آنتروپی بر واحد جرم). $\sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{0,i}}$ ، نرخ تغییر آنتروپی در