

## درآمدی بر آنتروپی و قانون دوم ترمودینامیک\*

البوت لیب\* و یاکوب اونگواسون\*\*

ترجمه هادی جرثتی

قانون دوم، سه صورت رایج این قانون چنین‌اند:

کلاوسیوس: هیچ فرایندی که تنها نتیجه آن انتقال گرما از یک جسم به جسمی گرم‌تر باشد، امکان‌پذیر نیست.

کلونین (ویلانک): هیچ فرایندی که تنها نتیجه آن این باشد که جسمی خنک شود و کار انجام گیرد، امکان‌پذیر نیست.

کارائتودوری: در هر همسایگی هر حالت، حالت‌هایی وجود دارند که نمی‌توان از حالت اولیه با یک فرایند بی‌دررو به آنها رسید.

هر سه صورت باید به اصل آنتروپی (که در پایین تعریف می‌شود) منجر شوند. گام‌های مربوط را می‌توان در بسیاری از کتابها یافت و دیگر در اینجا به آنها نخواهیم پرداخت. گرچه اجازه دهید اشاره‌ای گذرا بکنم که در دو بیان نخست، مفهومی چون گرم، سرد، گرما، و سرما به کار می‌روند که مفاهیمی شهودی هستند و برای آنکه این بیانها با معنی باشند باید این مفاهیم دقیق شوند. مثلاً کسی «گرم» را ندیده است. در آخرین بیان (که در آن از اصطلاح «فرایند بی‌دررو» استفاده شده که در پایین تعریف خواهد شد) گونه‌ای پارامتری سازی حالت‌های گوناگون با نقاط  $\mathbb{R}^n$  از پیش فرض شده است و راه معمولی به دست آوردن آنتروپی از آن هم مبتنی بر نوعی مشتق‌پذیری است؛ چنین فرضیه‌ای، تا آنجا که به فهمیدن معنای آنتروپی مربوط می‌شود، حاشیه‌ای هستند.

ممکن است کسی پرسد چرا یک ریاضیدان باید به این موضوع — که از لحاظ تاریخی به تلاشهایی برای فهمیدن و بهتر کردن کارایی ماشینهای بخار مربوط بوده است — علاقه‌مند باشد؟ پاسخ، آن‌گونه که ما درمی‌یابیم، این است که این قانون در حقیقت یک قضیه جالب ریاضی است در باره یک ترتیب روی یک مجموعه که البته دارای پیامدهای ژرف فیزیکی است. اصول موضوعی که این ترتیب را می‌سازند، از دیدگاه ریاضی، تا حدی عجیب‌اند و ممکن است نتوان با تفکر تجربیدی عادی به آن رسید. این اصول، خاص

این نوشته برای خوانندگانی است که به آنها هم، همانند ما، گفته‌اند قانون دوم ترمودینامیک یکی از دستاوردهای بزرگ قرن نوزدهم است — زیرا قانونی است منطقی، کامل و نقض‌ناشدنی — ولی از «شیوه‌های استخراج» اصل آنتروپی آن‌گونه که در کتابهای درسی و نوشته‌های مردم‌پسند رایج است، راضی نبوده‌اند.

نگاهی کوتاه به کتابها خواننده را آگاه می‌سازد که این قانون «بیانهای مختلفی دارد». (که البته کمی عجیب است و به این می‌ماند که بگویند ده فرمان موسی بیانهای مختلفی دارند)، ولی البته همه آنها به وجود یک تابع آنتروپی منجر می‌شوند که فلسفه وجودیش این است که به ما بگوید کدام فرایندها انجام شدنی و کدامها انجام ناشدنی هستند. ما با کمی تسامح (یا با یک صورتبندی نو) به وجود آنتروپی، قانون دوم ترمودینامیک می‌گوییم. این بیان دست‌کم نامبهم است. آنتروپی که از آن صحبت می‌کنیم همان است که به وسیله ترمودینامیک تعریف می‌شود (و نه یک کمیت تحلیلی که معمولاً شامل عباراتی چون  $p \ln p$  است و در نظریه اطلاع‌رسانی، نظریه احتمال و در مداخلات مکانیک آماری ظاهر می‌شود).

سه قانون ترمودینامیک وجود دارند (به اضافه یکی دیگر از نرنست<sup>۱</sup> که بیشتر در فیزیک دماهای پایین به کار برده می‌شود و برخلاف دیگر قانونهای ترمودینامیک تغییرناپذیر نیست). این قانونها به صورت خلاصه چنین‌اند: قانون صفرم، که تریایی تعادل گرمایی را بیان می‌کند و معمولاً گفته می‌شود که وجود یک تابع دما برای پارامتری کردن حالت‌های تعادل از آن نتیجه می‌شود. ما این قانون را از این پس به کار خواهیم برد ولی آن را چنان صورتبندی می‌کنیم که هیچ حرفی از دما زده نشود. در حقیقت مفهوم دما در این نوشته تا تقریباً پایان نوشته ظاهر نمی‌شود.

قانون اول، یعنی بقای انرژی، مفهومی از مکانیک است و ارتباط میان مکانیک (و چیزهایی مانند وزنه‌های افتان) و ترمودینامیک را بیان می‌کند. بعداً هنگامی که سیستمهای ساده را معرفی می‌کنیم، باز در این باره بحث خواهیم کرد؛ کاربرد بسیار مهم این قانون آن است که امکان می‌دهد انرژی را به عنوان یکی از پارامترهای توصیف‌کننده سیستم به کار بریم.

1. Nernst

اگر جنبه‌های فیزیکی را کنار بگذاریم، هر فضای حالت از دید ریاضی تنها یک مجموعه عادی است که کار را با آن آغاز می‌کنیم. بعداً به نشانیدن فضاهای حالت در زیرمجموعه‌ای محدب از چیزی مثل  $\mathbb{R}^{n+1}$  توجه خواهیم کرد یعنی پای مختصات را به میان می‌کشیم. اگرچه همان‌گونه که پیشتر گفتیم با وجود اصل کارانتودوری، اصل آنتروپی مستقل از مختصات است.

۲. ترکیب و مقیاس‌بندی حالتها: ضرب دکارتی  $\Gamma_1 \times \Gamma_2$ ، متناظر با دو یا چند سیستم است که روی میز آزمایشگاه کنار هم قرار گرفته‌اند. از دید ریاضی، این تنها یک سیستم دیگر است (که یک سیستم مرکب خوانده می‌شود) و با  $\Gamma_1 \times \Gamma_2$  یکی است. نقاط  $\Gamma_1 \times \Gamma_2$  مانند همیشه با جفت‌های  $(X, Y)$  نمایش داده می‌شوند. زیرسیستم‌های یک سیستم مرکب، از نظر فیزیکی، خود سیستمهای مستقلی هستند ولی می‌توانند برای مدتی برهم‌کنش داشته باشند و بنابراین حالت همدیگر را تغییر دهند. مفهوم مقیاس‌بندی مفهومی زیربنایی است. درست همین مفهوم است که ترمودینامیک ما را برای اشیای میکروسکوپی مانند آنها یا اشیای آسمانی مانند ستارگان نامناسب می‌سازد. برای هر فضای حالت  $\Gamma$  و عدد  $\lambda > 0$  فضای حالت دیگری وجود دارد که آن را با  $\Gamma^{(\lambda)}$  و نقاط آن را با  $\lambda X$  نمایش می‌دهیم. این فضا را یک نسخه مقیاس‌دار  $\Gamma$  می‌نامیم. البته فرض می‌کنیم  $\Gamma^{(1)} = \Gamma$  و  $\lambda X = X$ . همچنین این شرط را می‌گذاریم که  $\Gamma^{(\lambda\mu)} = (\Gamma^{(\lambda)})^{(\mu)}$  و  $\mu(\lambda X) = (\mu\lambda)X$ . تعبیر فیزیکی  $\Gamma^{(\lambda)}$  در صورتی که مثلاً  $\Gamma$  فضای حالت یک گرم‌هیدروژن باشد، همان فضای حالت  $\lambda$  گرم‌هیدروژن است. و حالت  $\lambda X$  حالت  $\lambda$  گرم‌هیدروژن است با همان خواص «نافونور»<sup>۱</sup>  $X$  مانند فشار. در حالی که خواص «فزونور»<sup>۲</sup> نظیر انرژی، حجم و ... (طبق تعریف) با یک ضریب  $\lambda$  مقیاس‌بندی می‌شوند.

به ازای هر  $\Gamma$  داده شده می‌توان ضرب دکارتی فضاهای حالت از نوع  $\Gamma^{(\lambda_1)} \times \dots \times \Gamma^{(\lambda_n)}$  را ساخت. چنین چیزهایی نسخه‌های چندمقیاسی  $\Gamma$  خوانده خواهند شد.

$\Gamma^{(\lambda)}$  را باید در اینجا تنها یک نماد شمرد. ولی بعدها با نشانیدن  $\Gamma$  در  $\mathbb{R}^{n+1}$ ، این نماد نشان‌دهنده  $\{X \in \Gamma : \lambda X = \Gamma\}$  به همان مفهوم رایج خواهد بود.

۳. دسترسی بی‌دررو. اکنون به ترتیب می‌پردازیم. گوئیم  $X < Y$  (که  $X$  و  $Y$  ممکن است در فضاهای حالت متفاوت باشند) اگر یک تولید بی‌دررو موجود باشد که  $X$  را به  $Y$  تبدیل کند.

این به چه معناست؟ از نظر ریاضی تنها فهرست چند جفت  $X < Y$  به ما داده شده است. چیز بیشتری نمی‌توان گفت، جز اینکه بعدها فرض خواهیم کرد که این فهرست خواصی چند دارد که منجر به قضایایی جالب در باره فهرست، و این قضایا منجر به وجود یک تابع آنتروپی  $S$  که فهرست را مشخص می‌کند، خواهند شد.

تعبیر فیزیکی، قولهای کاملاً متفاوت است. در کتابهای درسی، یک فرایند هنگامی بی‌دررو خوانده می‌شود که در شرایط «انزوا گرمایی» انجام شود، و این بدان معنی است که «هیچ گرمایی با محیط مبادله نشود» چنین بیانیهایی را ما به اندازه کافی فراگیر یا دقیق نمی‌دانیم و برداشت خودمان را

ولی مهم هستند و با توجه به فرضیهایی در باره جهان به دست آمده‌اند و به همین دلیل هم این قدر مورد توجه و جالب هستند. شاید خواننده باهوش بتواند کاربردی از همین ساختار منطقی را در رشته‌های دیگر از علم بیابد.

موضوع اصلی در تحلیل ما نوعی ویژه از ترتیب است که با  $<$  (بخوانید «مقدم است بر») نشان داده می‌شود و طبق اصول موضوع الف ۱ و الف ۲ که در زیر می‌آیند تریا و بازتابی است. ولی از  $X < Y$  و  $Y < X$  نتیجه نمی‌شود  $X = Y$ . پس این رابطه یک پیش‌ترتیب<sup>۱</sup> است. پرسش مهم این است که آیا می‌توان به  $<$  یک تابع عادی حقیقی که با  $S$  نمایش داده می‌شود نسبت داد به گونه‌ای که وقتی  $X$  و  $Y$  با  $<$  به هم مربوط باشند آنگاه  $S(X) \leq S(Y)$  اگر و تنها اگر  $X < Y$ ؟  $X$  تابع  $S$  باید همچنین جمعی و گسترشی باشد به معنایی که در پایین خواهد آمد.

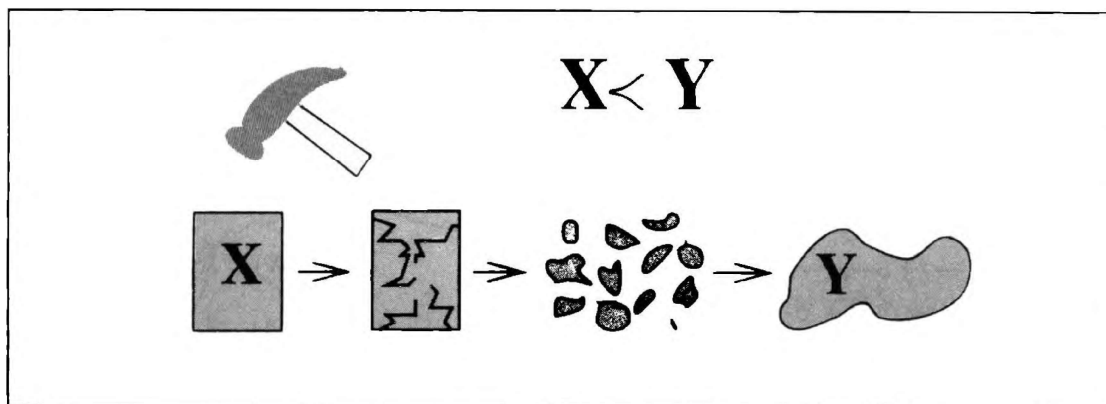
در اینجا طرح پرسشی مشابه پرسش بالا سودمند است: چه هنگام می‌توان به میدان برداری  $\vec{V}(x)$  روی  $\mathbb{R}^3$  یک تابع عادی  $f(x)$  نسبت داد که گرادین آن  $\vec{V}$  باشد؟ پاسخ همان‌طور که می‌دانید این است که شرط لازم و کافی برای این امر آن است که  $\text{curl } \vec{V} = 0$ . اگر  $\vec{V}$  این خاصیت را داشته باشد یک موضوع، روشن و مهم می‌شود: برای آنکه بتوانید انتگرال  $\vec{V}$  را روی هر خمی به‌دست آورید تنها لازم است انتگرال آن را روی بعضی از خمها حساب کنید. پس این نسبت‌دادن، توانایی پیشگویی زیادی در باره طبیعت اندازه‌گیری‌های آینده از  $\vec{V}$  به ما خواهد داد. به همین ترتیب آگاهی از تابع  $S$  قدرت پیشگویی زیادی در اختیار شیمی‌دانها، مهندسان و دیگرانی می‌گذارد که با مسائل جهان فیزیکی سروکار دارند.

دلمشغولی ما از این پس این خواهد بود که از چند اصل موضوع طبیعی در باره رابطه  $<$  به وجود و خواصی برای  $S$  برسیم. ما نتایج را بدون اثبات بیان می‌کنیم و خواننده می‌تواند برای ملاحظه تفصیل موضوع و همچنین بحثی در باره کارهای مربوط که پیشتر در زمینه مبانی ترمودینامیک انجام گرفته‌اند به [۷] مراجعه کند. منابع زیادی در این زمینه وجود دارند و نمی‌توان حتی شرح خلاصه‌ای از آنها را در اینجا آورد. تنها اشاره می‌کنیم که از میان آثار پیشین، نزدیکترین اثر به کار ما، منابع [۲] و [۶] اند [۴]، [۵] و [۹] را هم ببینید) این رهیافت‌های دیگر هم بر پایه بررسی رابطه  $<$  قرار دارند. ولی با کار ما اشتراک چندانی ندارند. در حقیقت، بخش عمده‌ای از کار ما به دست آوردن یک خاصیت ویژه است («فرض مقایسه» در زیر) که در رهیافت‌های دیگر آن را به عنوان اصل موضوع می‌پذیرند. دستاوردی قابل ملاحظه و تقریباً فراموش شده از جایز [۶]، پی بردن به قدرت کامل این خاصیت است. بگذارید داستان را با معرفی چند مفهوم پایه‌ای آغاز کنیم.

۱. سیستم ترمودینامیک: از نظر فیزیکی متشکل از مقادیری مشخص از چند نوع ماده است، مثلاً یک گرم هیدروژن در یک ظرف با پیستون، یا یک گرم هیدروژن و یک گرم اکسیژن در دو ظرف مجزا یا یک گرم هیدروژن و دو گرم هیدروژن در دو ظرف مجزا. سیستم می‌تواند در حالت‌های مختلفی که از نظر فیزیکی حالت‌های تعادل هستند قرار داشته باشد. فضای حالت‌های سیستم را معمولاً با حرفی چون  $\Gamma$  نمایش می‌دهند و حالت‌های درون  $\Gamma$  را با  $X$  و  $Y$  و  $Z$  و ... .

1. intensive 2. extensive

1. preorder



شکل ۱ یک فرایند بی‌دررو شد که حالت‌های تعادل  $X$  و  $Y$  را به هم مربوط می‌سازد.

فرایند را (با دقتی به اندازه دلخواه) معکوس کنیم به این طریق که مقداری ناچیز سربار به وزنه اضافه می‌کنیم که به آرامی پیستون را عقب خواهد راند. بنابراین دست‌کم عالی‌الصول می‌توانیم داشته باشیم  $X < Y$  و  $Y < X$  و چنین فرایندی را یک فرایند بی‌دررو برگشت‌پذیر می‌خوانیم.

اگر  $X < Y$  ولی  $Y \not\leq X$  می‌نویسیم  $Y < X$ . در این صورت می‌گوییم از  $X$  با یک فرایند بی‌دررو برگشت‌ناپذیر می‌توان به  $Y$  رسید. اگر  $Y < X$  و  $X < Y$  (یعنی  $X$  و  $Y$  با یک فرایند بی‌دررو برگشت‌پذیر به هم مربوط باشند) می‌گوییم  $X$  و  $Y$  به صورت بی‌دررو هم‌ارزند و می‌نویسیم:  $X \sim Y$ . رده‌های هم‌ارزی  $\sim$  را رده‌های هم‌ارزی بی‌دررو می‌نامیم.

۴. مقایسه‌پذیری: اگر دو حالت  $X$  و  $Y$  در دو فضای حالت (یکسان یا متفاوت) داده شده باشند، گوییم آنها مقایسه‌پذیرند اگر  $X < Y$  یا  $Y < X$  (یا هر دو). خواهیم دید که این مفهوم، مفهومی زیربنایی است. دو حالت همواره مقایسه‌پذیر نیستند. یک شرط لازم برای این امر آن است که هر دو مقدار یکسانی از مواد شیمیایی یکسان داشته باشند. مثال: از آنجا که آب همان  $H_2O$  است و وزن اتمی هیدروژن و اکسیژن به ترتیب ۱ و ۱۶ است، حالت مخلوط ۲ گرم هیدروژن و ۱۶ گرم اکسیژن با حالت ۱۸ گرم آب مقایسه‌پذیر است (ولی نه با ۱۱ گرم آب یا ۱۸ گرم اکسیژن). در حقیقت طبقه‌بندی حالت‌ها به فضاهای حالت گوناگون عمدتاً برای سهولت فهم مطلب انجام می‌شود. قانون دوم تنها با حالت‌ها سروکار دارد و تنها چیزی که در باره هر جفت از حالت‌ها باید بدانیم این است که مقایسه‌پذیر هستند یا خیر. با مفروض بودن رابطه  $<$  برای تمام حالت‌های ممکن تمام سیستم‌های ممکن، می‌توانیم بپرسیم آیا می‌توان یک تابع آنتروپی به این رابطه نسبت داد یا نه.

اصل آنتروپی: تابعی حقیقی-مقدار روی تمام حالت‌های تمام سیستم‌ها (از جمله سیستم‌های مرکب) وجود دارد که آن را آنتروپی می‌گوییم و با  $S$  نمایش می‌دهیم و این تابع

الف) یکتاوست: اگر  $X$  و  $Y$  حالت‌های مقایسه‌پذیر باشند آنگاه

$$S(X) \leq S(Y) \quad \text{اگر و تنها اگر} \quad X < Y \quad (۱)$$

ب) جمعی و گسترشی است: اگر  $X$  و  $Y$  حالت‌های دو سیستم (متفاوت یا یکسان) باشند و  $(X, Y)$  حالت نظیر سیستم مرکب باشد، آنگاه آنتروپی

(که سازگار با قانون دوم به بیان پلانک است [۸]) ترجیح می‌دهیم. این برداشت (همان‌طور که پلانک کشف کرد) این برتری را دارد که بین کار و گرما تفاوتی قایل نمی‌شود — و حتی از تعریف گرما می‌پرهیزد. ولی تأکید می‌کنیم که لازم نیست قضایا سازگار با تعریف فیزیکی ما از فرایند بی‌دررو باشند. تعریف‌های دیگری هم ممکن‌اند.

حالت  $Y$  از حالت  $X$  به‌طور بی‌دررو دسترس‌پذیر است،  $X < Y$ ، اگر بتوان حالت را از طریق برهم‌کنش با یک وسیله که خود از سیستمی کمکی و یک وزنه تشکیل شده است، از  $X$  به  $Y$  تغییر داد چنانکه سیستم کمکی در پایان فرایند به حالت آغازین خود برگردد در حالی که وزنه ممکن است سقوط یا صعود کرده باشد.

نقش «وزنه» در این تعریف تنها این است که یک چشمه (یا چاه) ساده انرژی مکانیکی را مشخص کند. توجه کنید که فرایند بی‌دررو از نظر فیزیکی لازم نیست به آرامی انجام شود یا «استاتیکی» باشد با هیچ فرض دیگری از این دست. می‌تواند به دلخواه تند باشد (شکل ۱ را ببینید).

ممکن است یک مثال در اینجا راهگشا باشد. یک یون هیدروژن را در یک ظرف با یک پیستون قرار دهید. حالت‌ها را می‌توان با دو عدد توصیف کرد: انرژی و حجم، که دومی با مکان پیستون تعیین می‌شود. با آغاز کردن از حالت  $X$  می‌توانیم دستانمان را از روی پیستون برداریم و اجازه دهیم حجم ناگهان افزایش یابد. بعد از اینکه همه چیز آرام شد، حالت تعادل جدید را  $Y$  می‌نامیم؛ در این صورت  $X < Y$ . پرسش: آیا  $Y < X$  هم درست است؟ پاسخ: خیر. برای رفتن از  $Y$  به  $X$  مجبور به استفاده از یک عامل کمکی و یک وزنه هستیم به طوری که در پایان کار، آن عامل به حالت آغازین خود برگردد و این کار امکان‌پذیر نیست. البته می‌توانیم با استفاده از یک وزنه گاز را تا حجم اولیه‌اش متراکم کنیم ولی در آن صورت انرژی بیشتر از مقدار آغازین خواهد بود.

از سوی دیگر می‌توانیم اجازه دهیم که حجم بسیار بسیار آرام افزایش یابد به این صورت که پیستون، وزنه‌ای را که وزنش را به دقت می‌توان تغییر داد بالا ببرد. هیچ وسیله دیگری به کار نخواهد رفت. در این صورت می‌توانیم

برای این حالتها جمعی است یعنی

$$S(X, Y) = S(X) + S(Y) \quad (۲)$$

همچنین  $S$  گسترشی است یعنی به ازای هر  $\lambda > 0$  و هر حالت  $X$  و نسخه مقیاس دار آن  $\lambda X \in \Gamma^{(\lambda)}$  (که در بالا در ۲ تعریف شده است) داریم

$$S(\lambda X) = \lambda S(X) \quad (۳)$$

یک فرومابندی که از نظر منطقی با (الف) معادل است اما در آن واژه «مقایسه پذیر» به کار نمی رود چنین است:

$$X \prec Y \Rightarrow S(X) < S(Y) \text{ و } X \sim Y \Rightarrow S(X) = S(Y) \quad (۴)$$

مخصوصاً سطر آخر قابل توجه است. این سطر می گوید که در یک فرایند بی دررو برگشت ناپذیر، آنتروپی باید افزایش یابد.

جمع پذیری آنتروپی در سیستمهای مرکب معمولاً بدیهی فرض می شود؛ ولی یکی از نتایج شگفت انگیز ترمودینامیک است. اولاً محتوای این جمع پذیری (۲) بسیار بیشتر از آن است که از ظاهر ساده آن برمی آید. چهار حالت را در نظر بگیریم:  $X, X', Y, Y'$ ، و فرض کنید  $X \prec Y$  و  $X' \prec Y'$ . در این صورت یکی از اصل موضوعهای ما، الف ۳، این خواهد بود که  $(Y, Y') \prec (X, X')$ ، و (۲) چیزی تازه با هیجان انگیز در بر نخواهد داشت. از سوی دیگر سیستم مرکب هم می تواند فرومابندی بی دررو داشته باشد که در آن  $(Y, Y') \prec (X, Y)$  ولی  $X \not\prec Y$ ، در این صورت (۲) اطلاعات زیادی به ما می دهد. در حقیقت بنا بر یکتوایی، حالت های زیادی از این گونه وجود خواهند داشت. زیرا نابرابری  $S(X) + S(X') \leq S(Y) + S(Y')$  مسلماً نتیجه نمی دهد که  $S(X) \leq S(Y)$ . این واقعیت که نابرابری  $S(X) + S(X') \leq S(Y) + S(Y')$ ، مستقل از اطلاعات تفصیلی درباره نحوه برهم کنش دو سیستم، به ما می گوید که دقیقاً کدام فرایندهای بی دررو در سیستم مرکب (در میان حالت های مقایسه پذیر) امکان پذیرند، شگفت آور است و در قلب ترمودینامیک جای دارد. دلیل دیگری برای شگفت انگیز بودن (۲) این است: بنابر (۱) به تنهایی، محدود به هر سیستمی، می توان به جای تابع  $S$  مثلاً  $29S$  را قرار داد و همچنان کارهای گذشته انجام خواهد شد. یعنی در (۱) صدق خواهد کرد. در حالی که (۲) می گوید که می توان آنتروپی همه سیستمها را چنان مقیاس بندی کرد (یعنی تمام مضارب از پیش تعیین نشده را همزمان تعیین کرد) که آنتروپی برای سیستم مرکب  $\Gamma_1 \times \Gamma_2$  چنین باشد:  $S_{1,2}(X, Y) = S_1(X) + S_2(Y)$  حتی اگر سیستمهای ۱ و ۲ کاملاً بی ربط و مجزا باشند!

اکنون آماده ایم چند پرسش اساسی را مطرح کنیم.

ب ۱: چه خواصی از رابطه  $\prec$  وجود و یکتایی (اساسی)  $S$  را تضمین می کنند؟

ب ۲: آیا این خواص را می توان از فرضهای ساده فیزیکی استنتاج کرد؟

ب ۳: چه خواصی از تحدب و همواری برای  $S$  از این فرضها نتیجه می شوند؟

ب ۴: آیا می توان دما (و بنابراین، ترتیبی برای حالتها بر حسب «گرمی» و «سردی») را بر اساس  $S$  تعریف کرد؟ خواص آن چه خواهند بود؟

پاسخ پرسش ۱ را می توان در قالب ۶ اصل موضوع داد که معقول، ساده، «بدیهی»، و بی نقص هستند. یک فرض اضافی اساسی دیگر هم مورد نیاز است. ولی ما آن را به جای اصل موضوع، فرض خواهیم نامید زیرا بعداً نشان خواهیم داد که چگونه می توان آن را از چند اصل موضوع دیگر به دست آورد، و از آنجا به پاسخ پرسش ۲ دست یافت.

الف ۱. بازتابی بودن.  $X \sim X$ .

الف ۲. تراییبی. اگر  $X \prec Y$  و  $Y \prec Z$  آنگاه  $X \prec Z$ .

الف ۳. سازگاری. اگر  $X \prec X'$  و  $Y \prec Y'$  آنگاه

$$(X, Y) \prec (X', Y')$$

الف ۴. ناوردایی تحت تغییر مقیاس. اگر  $\lambda > 0$  و  $X \prec Y$  آنگاه  $\lambda X \prec \lambda Y$ .

الف ۵. شکستن و بازپیوستن. برای هر  $0 < \lambda < 1$  داریم  $(X, (1-\lambda)X) \sim ((1-\lambda)X, \lambda X)$ . توجه کنید که فضاهای حالت در دو طرف یکسان نیستند. اگر  $X \in \Gamma$ ، آنگاه فضاهای حالت طرف راست،  $\Gamma^{(1-\lambda)} \times \Gamma^{(\lambda)}$  است.

الف ۶. پایداری. اگر برای یک  $Z_0$  و دنباله ای از  $Z_n$  که به صفر می گرایند داشته باشیم  $(Y, Z_n) \prec (X, Z_0)$  آنگاه  $X \prec Y$ . این اصل، جانشینی برای پیوستگی است که نمی توانیم آن را فرض کنیم چون هنوز توپولوژی نداریم. این اصل می گوید «ذره ای غبار نمی تواند اثری بر یک فرایند بی دررو داشته باشد».

یک ام مهم این است که از (الف ۱) - (الف ۶) قانون حذف نتیجه می شود که این قانون در بسیاری از اثباتها به کار می رود. این قانون می گوید که برای هر سه حالت  $X, Y, Z$  داریم

$$(X, Z) \prec (Y, Z) \Rightarrow X \prec Y \quad (۵)$$

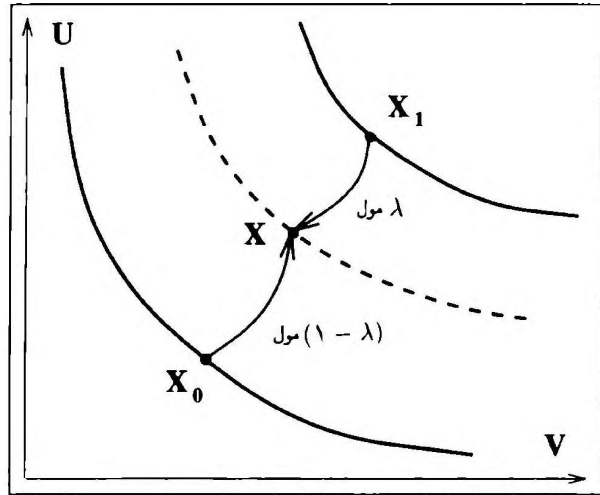
مفهوم بعدی کلیدی در بحث ما دارد.

ف. م. تعریف: می گوئیم فرض مقایسه (ف. م.) برای فضای حالت  $\Gamma$  برقرار است، اگر هر دو جفت حالت در  $\Gamma$  مقایسه پذیر باشند.

توجه کنید که الف ۳، الف ۴، و الف ۵ مقایسه پذیری را از یک حالت  $\Gamma$  به بعضی حالت های دیگر گسترش می دهند، مثلاً اگر  $X \prec Y$  و  $X \prec Z$  آنگاه برای هر  $0 \leq \lambda \leq 1$  داریم  $(Y, \lambda Z) \prec ((1-\lambda)Y, \lambda Z)$ . از سوی دیگر، تنها از مقایسه پذیری روی  $\Gamma$  نمی توانیم نتیجه بگیریم که اگر  $X \prec Y$  ولی  $X, Z \prec X, Z$  با  $(Y, \lambda Z) \prec ((1-\lambda)Y, \lambda Z)$  مقایسه پذیر است. در این حالت به ف. م. روی فضای حاصلضرب  $\Gamma^{(1-\lambda)} \times \Gamma^{(\lambda)}$  نیاز داریم که از برقراری ف. م. روی  $\Gamma$  نتیجه نمی شود.

اهمیت الف ۱ - الف ۶ و ف. م. با قضیه زیر مشخص خواهد شد.

قضیه ۱ (هم ارزی اصول موضوع الف ۱ - الف ۶ و آنتروپی با فرض ف. م. دو حکم زیر برای یک حالت  $\Gamma$  هم ارزند.



شکل ۲ آنتروپی  $X$  به وسیله بزرگترین مقدار  $X_1$  که به طوری در قابل تبدیل به  $X$  است، به کمک  $X_0$ ، تعیین می‌شود.

مشخص روی  $\Gamma$  به مفهوم قضیه ۱ می‌گیریم. در این صورت نایبهای  $a_\Gamma$  و  $B(\Gamma)$  وجود دارند به طوری که تابع  $S$  که روی تمام سیستمها برای  $X \in \Gamma$  به شکل

$$S(X) = a_\Gamma S_\Gamma(X) + B(\Gamma) \quad (10)$$

تعریف می‌شود، در شرایط جمع‌پذیری (۲) و گسترش‌پذیری (۳) و یکنوایی (۱) صدق می‌کند. به این مفهوم که هرگاه  $X$  و  $Y$  در یک فضای حالت باشند، آنگاه

$$S(X) \leq S(Y) \text{ اگر و تنها اگر } X \prec Y \quad (11)$$

قضیه ۲ همان چیزی است که به آن نیاز داریم، البته جز در مورد مسأله مخلوط شدن و واکنش شیمیایی که در پایان به آنها خواهیم پرداخت و می‌توان در مطالعه اولیه آنها را کنار گذاشت. به بیان دیگر، تا هنگامی که فرایندهای بی‌دری را که در آنها سیستمها به هم تبدیل می‌شوند (مثلاً سیستمی مرکب از یک ظرف هیدروژن و یک ظرف اکسیژن که به ظرفی حاوی آب تبدیل می‌شوند) به حساب نمی‌آوریم، اصل آنتروپی برقرار است. اگر چنین باشد، خواننده حق دارد پرسد که دیگر چه کاری مانده است تا انجام شود. پاسخ دو جنبه دارد. اول آنکه در قضیه ۲ لازم است ف. م. برای همه سیستمها برقرار باشد و ما میل نداریم این را به عنوان اصل موضوع بپذیریم. دوم اینکه مفاهیم مهم ترمودینامیک مانند «تبادل گرمایی» (که نهایتاً به تعریف دقیقی از دما منجر خواهد شد) تاکنون رخ ننموده‌اند. خواهیم دید که این دو مطلب (یعنی تبادل گرمایی و ف. م.) به هم بی‌ربط نیستند.

در باره ف. م. اشاره می‌کنیم که نویسندگان دیگر — [۲] و [۴] و [۶] و [۹] — برقراری آن را برای همه سیستمها می‌پذیرند، به این طریق که، به عنوان اصل موضوع، قبول می‌کنند حالت‌های مقایسه‌پذیر در یک رده هم‌ارزی قرار می‌گیرند (یعنی آنکه از شرایط  $X \prec Z$  و  $Z \prec Y$  همواره نتیجه

(i) رابطه  $\prec$  بین حالتها در نسخه‌های چندمقیاسی (احتمالاً متفاوت) از  $\Gamma$  یعنی  $\Gamma^{(\lambda_1)} \times \dots \times \Gamma^{(\lambda_n)}$  به وسیله یک تابع آنتروپی  $S$  روی  $\Gamma$  مشخص می‌شود به این مفهوم که

$$(\lambda_1 X_1, \lambda_2 X_2, \dots) \prec (\lambda'_1 X'_1, \lambda'_2 X'_2, \dots) \quad (6)$$

هم‌ارز است یا شرط

$$\sum_i \lambda_i S(X_i) \leq \sum_j \lambda'_j S(X'_j) \quad (7)$$

هرگاه

$$\sum_i \lambda_i = \sum_j \lambda'_j \quad (8)$$

(ii) رابطه  $\prec$  در شرطهای (الف ۱) — (الف ۶) صدق می‌کند. ف. م. برای هر نسخه چند مقیاسی از  $\Gamma$  برقرار است.

این تابع آنتروپی روی  $\Gamma$  در حد یک هم‌ارزی آفین یکناست یعنی  $S(X) \rightarrow aS(X) + B$  که  $a > 0$ .

اینکه  $(ii) \Rightarrow (i)$ ، واضح است. اثبات  $(i) \Rightarrow (ii)$  با ساختن صریح تابع آنتروپی روی  $\Gamma$  انجام می‌گیرد که یادآور تعریف قدیمی لاپلاس و لاوازیه از گرماس است برحسب مقدار یخی که یک جسم می‌تواند ذوب کند.

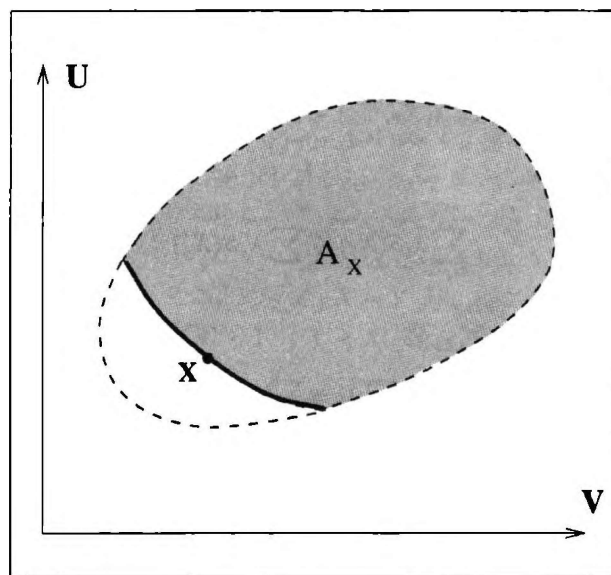
ساختن مقدماتی  $S$  (شکل ۲): دو نقطه مرجع  $X_0$  و  $X_1$  را در  $\Gamma$  برگزینید که  $X_0 \prec X_1$ . (اگر چنین نقاطی موجود نباشند،  $S$  تابع ثابت است). حال به ازای  $X \in \Gamma$  تعریف می‌کنیم

$$S(X) := \sup\{\lambda : ((1-\lambda)X_0, \lambda X_1) \prec X\} \quad (9)$$

یادآوری. در (۹) نیز همانند اصل موضوع الف ۵ دو فضای حالت آمده‌اند. طبق اصل موضوع الف ۵،  $((1-\lambda)X, \lambda X) \prec X$  و بنابراین، طبق ف. م. در فضای  $\Gamma^{(1-\lambda)} \times \Gamma^{(\lambda)}$  یا  $((1-\lambda)X_0, \lambda X_1)$  با  $X$  مقایسه‌پذیر است. در (۹) با این قرارداد که  $Z \prec (X, -Y)$  به معنی  $(X, -Y) = X \prec (Y, Z)$  است، جایز می‌دانیم که  $\lambda \leq 1$  و برای  $\lambda \geq 1$  تنها نیاز داریم که بدانیم ف. م. برای حاصلضربهای دو مقیاسی از  $\Gamma$  با خودش برقرار است. در آن صورت ف. م. خود به خود برای همه حاصلضربها درست خواهد بود. در (۹) نقاط مرجع  $X_0$  و  $X_1$  ثابت هستند و سوپریم روی  $\lambda$  گرفته می‌شود. ممکن است پرسید اگر دو نقطه  $X_0$  و  $X_1$  را تغییر دهیم،  $S$  چگونه تغییر خواهد کرد. پاسخ این است که تغییر آفین است، یعنی  $S(X) \rightarrow aS(X) + B$  که  $a > 0$ .

قضیه ۱ به حاصلضرب نسخه‌های چند مقیاسی از سیستمهای مختلف یعنی به سیستمهای مرکب کلی تعمیم می‌یابد. این تعمیم نتیجه مستقیم قضیه زیر است که با به کار بردن قضیه ۱ در باره حاصلضرب سیستم مورد بررسی با یک سیستم مرجع استاندارد به دست می‌آید.

قضیه ۲ (مقیاسهای سازگار آنتروپی). فرض کنید ف. م. برای تمام سیستمهای مرکب برقرار است. برای هر سیستم  $\Gamma$ ،  $S_\Gamma$  را یک تابع آنتروپی



شکل ۳ مؤلفه‌های  $U$  و  $V$  یک سیستم ساده. بنا به اصل موضوع الف ۷، فضای حالت (که محدود به خط چین است) و قطاع پیشرو  $A_X$  (هاشور خورده) وابسته به یک حالت  $X$ ، محدب‌اند. مرز  $A_X$  (خط پر) یک رده هم‌ارزی بی‌دررو است.

الف) وجود یک فرایند برگشت‌ناپذیر: برای هر  $X \in \Gamma$ ، یک  $Y \in \Gamma$  وجود دارد که  $Y \prec X$ .

ب) اصل کارانتودوری: در هر هم‌سایگی هر نقطه  $X \in \Gamma$  یک  $Z \in \Gamma$  وجود دارد که  $Z \not\prec X$ .

در این صورت، همیشه (الف)  $\Leftrightarrow$  (ب). اگر قطاع‌های پیشرو در  $\Gamma$  نقطه درونی داشته باشند آنگاه (ب)  $\Leftrightarrow$  (الف).

به سه اصل موضوع دیگر برای سیستم‌های ساده نیازمندیم که ما را به گشت‌وگذاری تحلیلی می‌کشانند. اولین اینها (الف) را در بالا برقرار می‌کند.

الف ۸. برگشت‌ناپذیری. برای هر  $X \in \Gamma$  نقطه‌ای چون  $Y \in \Gamma$  وجود دارد که  $Y \prec X$ . (این اصل موضوع از اصل الف ۱۴ که در پایین ذکر خواهد شد، نتیجه می‌شود ولی آن را در اینجا جداگانه بیان می‌کنیم زیرا می‌توان نتایج مهمی را فقط از همین حکم استخراج کرد.)

الف ۹. صفحه‌های مماس لیمپ‌شیتس. برای هر  $X \in \Gamma$ ، قطاع پیشرو  $A_X = \{Y \in \Gamma : X \prec Y\}$  یک صفحه انکای یکتا در  $X$  دارد. (یعنی  $A_X$  یک صفحه مماس در  $X$  دارد) صفحه مماس را یک تابع موضعاً لیمپ‌شیتس-یوسته از  $X$ ، به مفهومی که در زیر توضیح داده می‌شود، فرض می‌کنیم.

الف ۱۰. هم‌بندی مرز.  $\partial A_X$  مرز هر قطاع پیشرو  $A_X \subset \Gamma$  (نسبت به مجموعه باز  $\Gamma$ ) هم‌بند است. (این اصل تا حدی تکذیکی است و می‌توان چیز دیگری به جای آن در نظر گرفت.)

اصل موضوع الف ۸ به همراه لم ۱ تضمین می‌کند که هر  $X$  روی  $\partial A_X$ ، مرز قطاع پیشرو خودش، قرار دارد. اگرچه اصل موضوع الف ۹ تنها وجود یک

می‌شود  $X$  و  $Y$  مقایسه‌پذیر هستند، و همین‌طور از شرایط  $X \prec Z$  و  $Z \prec Y$ . در این صورت، با مشخص کردن یک فضای حالت با یک رده هم‌ارزی، فرض مقایسه در این رهیافت‌های دیگر بنا به فرض برقرار است. ولی ما ترجیح می‌دهیم ف. م. را از چیزی که به نظرمان بنیادتر است به دست آوریم. در اینجا دو جزء مورد نیازند: بررسی چند سیستم خاص ولی دم‌دست که آنها را «سیستم‌های ساده» می‌نامیم، و چند فرض در باره تماس گرمایی («قانون صفرم») که مانند نوعی چسب عمل خواهند کرد که بخش‌های گوناگون یک سیستم مرکب را در هماهنگی با هم نگه می‌دارند. سیستم‌های ساده سنگ بنای ترمودینامیک هستند؛ تمام سیستم‌هایی که بررسی می‌کنیم، ترکیه‌هایی از آنها هستند.

### سیستم‌های ساده

سیستم ساده سیستمی است که فضای حالتش را بتوان با یک زیرمجموعه باز و محدب از  $\mathbb{R}^{n+1}$  مشخص کرد که دارای یک مؤلفه خاص  $U$  موسوم به انرژی و مختصات اضافی  $V \in \mathbb{R}^n$  به نام مؤلفه‌های کار است. مؤلفه انرژی، وسیله ارتباط ترمودینامیک با مکانیک است که مفهوم انرژی در آنجا مطرح و به‌دقت تعریف می‌شود. این حقیقت که مقدار انرژی در یک حالت، مستقل از این است که سیستم چگونه به آن حالت رسیده است، مضمون قانون اول ترمودینامیک است. یک مؤلفه نوعی کار (که بیشتر اوقات تنها مؤلفه هم هست) حجم یک سیال یا گاز است (که با یک پیستون کنترل می‌شود)، مثال‌های دیگر عبارت‌اند از مختصات تغییر شکل یک جسم جامد یا مغناطیده شدن یک جسم پارامگناطیس.

هدف ما این است که با اضافه کردن چند اصل موضوع دیگر نشان دهیم که ف. م. برای سیستم‌های ساده و حاصلضریب‌های مقیاس‌دار آنها برقرار است. در این فرایند، ساختار مورد بحث را گسترش می‌دهیم تا مفاهیم شهودی ترمودینامیک را دربر بگیرد. یکی از این مفاهیم، تعادل گرمایی است.

نخست، اصل موضوعی در باره تحدب:

الف ۷. ترکیب محدب. اگر  $X$  و  $Y$  حالت‌های یک سیستم ساده باشند و  $t \in [0, 1]$  آنگاه

$$(tX, (1-t)Y) \prec tX + (1-t)Y$$

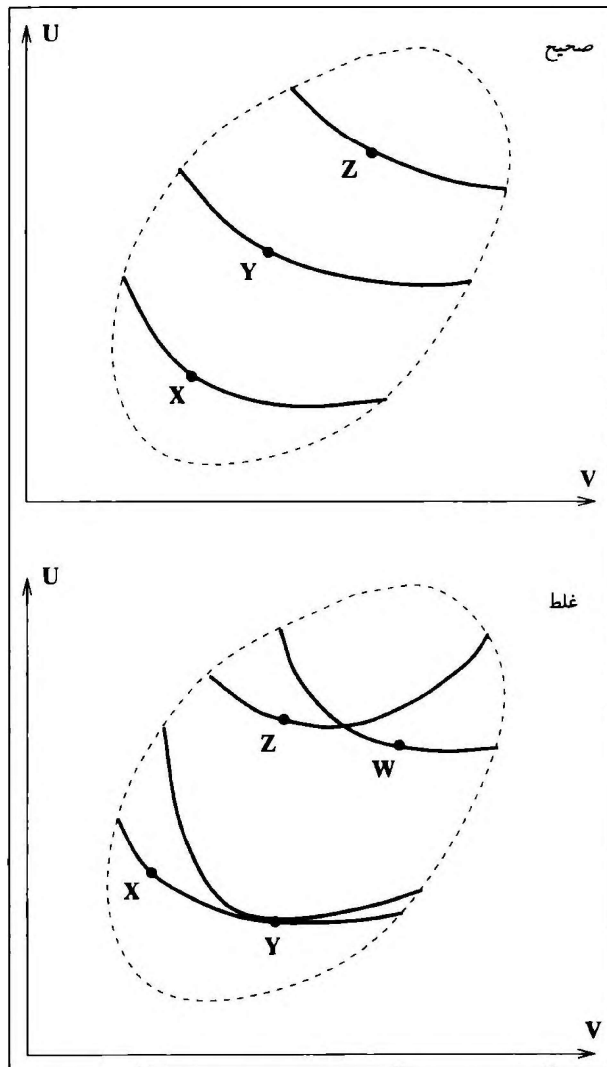
که در اینجا جمع محدب عادی نقاط  $\mathbb{R}^{n+1}$  موردنظر است. یک نتیجه سراسر است این اصل موضوع (و الف ۵) این است که قطاع‌های پیشرو وابسته به حالت‌های  $X$  در یک سیستم ساده  $\Gamma$  (شکل ۳):

$$A_X := \{Y \in \Gamma : X \prec Y\} \quad (12)$$

مجموعه‌هایی محدب‌اند.

یک نتیجه دیگر ارتباطی است میان وجود یک فرایند برگشت‌ناپذیر و اصل کارانتودوری (۱ و ۳) که در بالا به آن اشاره شد.

لم ۱. فرض کنید (الف ۱) - (الف ۷) برای  $\Gamma \subset \mathbb{R}^{n+1}$  برقرارند و ادعاهای زیر را در نظر بگیرید



شکل ۴: قطاعهای پیشرو یک سیستم ساده، تودرتو هستند. شکل پایینی، اشکالی را که علی‌الاصول ممکن است پیش بیاید ولی عملاً نمی‌آید، نشان می‌دهد.

### تماس گرمایی

تماس گرمایی و قانون صفرم مستلزم فرضیهایی بسیار خاص دربارهٔ  $\prec$  هستند که بیشتر به آنها اشاره کردیم. این امر به ما امکان می‌دهد که برقراری  $F, M$  را برای حاصلضرب چند سیستم نشان دهیم و بنابراین از طریق قضیهٔ ۲ نشان دهیم که آنتروپی وجود دارد و جمعی است. اگرچه برقراری  $F, M$  را تاکنون برای یک سیستم ساده مانند  $\Gamma$ ، نشان داده‌ایم، ولی تا به حال آن را حتی برای حاصلضرب دو نسخه از  $\Gamma$  هم ثابت نکرده‌ایم. این موضوع در تعریف  $S$  که در (۹) داده شده است مورد نیاز است.  $S$  در (۹) در حد یک انتقال آفین معین می‌شود و ما می‌خواهیم آنتروپی‌ها را برای همهٔ سیستمها چنان مقیاس‌بندی کنیم (یعنی ضرایب جمعی و ضربی را تنظیم کنیم) که همراه با هم منجر به یک  $S$  سرتاسری شوند که در اصل آنتروپی صدق کند. ما به پنج اصل موضوع دیگر نیاز داریم. ممکن است این اصول کمی مجرب

مماس واقعی در  $X$  را برای مجموعهٔ محدب  $A_X$  تضمین می‌کند، نتیجه‌ای ساده از اصل الف ۲ این است که  $A_X$  در هر نقطه از مرزش مماسی واقعی دارد. اینکه بگوییم این صفحهٔ مماس موضعاً لیپ‌شیتس-پیوسته است به این معناست که اگر  $X = (U^*, V^*)$  آنگاه این صفحه چنین است:

$$U - U^* + \sum_{i=1}^n P_i(X)(V_i - V_i^*) = 0 \quad (۱۳)$$

که  $P_i$ ها توابع موضعاً لیپ‌شیتس-پیوسته هستند. تابع  $P_i$  فشار تعمیم‌یافتهٔ مزدوج با مؤلفهٔ کار  $V_i$  نامیده می‌شود. (اگر  $V_i$  حجم باشد،  $P_i$  همان فشار عادی است.)

می‌دانیم که ایپ‌شیتس-پیوستگی و همبندی تضمین می‌کنند که معادلات دیفرانسیل جفت‌شده

$$\frac{\partial U}{\partial V_j}(V) = -P_j(U(V), V) \quad j = 1, \dots, n \quad (۱۴)$$

نه تنها جواب دارند (چون می‌دانیم رویهٔ  $\partial A_X$  موجود است) بلکه این جواب یکتا هم هست. بنابراین اگر  $Y \in \partial A_X$ ، آنگاه  $X \in \partial A_Y$ . کوتاه سخن اینکه رویه‌های  $\partial A_X$  فضای حالت  $\Gamma$  را برگ‌بندی می‌کنند. مطالبی که کمتر واضح است ولی چون بلافاصله فرض مقایسه روی  $\Gamma$  را به ما می‌دهد بسیار مهم است، این است:

قضیهٔ ۳: (قطاعهای پیشرو تودرتو هستند). اگر  $A_X$  و  $A_Y$  دو قطاع پیشرو در  $\Gamma$  فضای حالت یک سیستم ساده، باشند آنگاه درست یکی از احکام زیر درست است.

- الف)  $A_X = A_Y$  یعنی  $X \hat{=} Y$ .
- ب)  $A_X \subset \text{Int}(A_Y)$  یعنی  $Y \prec\prec X$ .
- پ)  $A_Y \subset \text{Int}(A_X)$  یعنی  $X \prec\prec Y$ .

با استفاده از اصل موضوعهای ما همچنین می‌توان نشان داد که جهت قطاعهای پیشرو نسبت به محور انرژی برای همهٔ سیستمهای ساده یکی است. بنا به قرارداد، آن جهتی را برای محور انرژی برمی‌گزینیم که در فرایندهای بی‌دررو با مؤلفه‌های ثابت کار، انرژی همواره افزایش یابد. بعداً هنگامی که دما تعریف می‌شود، این فرض ما این نتیجه را خواهد داشت که دما همواره مثبت است.

از قضیهٔ ۳ نتیجه می‌شود که  $Y$  روی مرز  $A_X$  است اگر و تنها اگر  $X$  در مرز  $A_Y$  باشد. بنابراین رده‌های هم‌ارزی رابطهٔ  $\hat{=}$  از این مرزها تشکیل شده‌اند.

پیش از آنکه موضوع سیستمهای ساده را رها کنیم، رابطهٔ آن را با ریافت کارانتودوری شرح می‌دهیم. نقطهٔ ارتباط، این حقیقت است که  $X \in \partial A_X$ . فرض می‌کنیم  $A_X$  محدب است و از ترایایی و ایپ‌شیتس-پیوستگی استفاده می‌کنیم تا نهایتاً به قضیهٔ ۳ برسیم. کارانتودوری از قضیهٔ فروبنیوس و همچنین فرضیهایی در بارهٔ دیفرانسیل پذیری استفاده می‌کند تا وجود موضعی رویه‌ای شامل  $X$  را نتیجه بگیرد. اطلاعات مهم سراسری مانند قضیهٔ ۳ را در این صورت نمی‌توان به‌سادگی بدون فرضهای دیگر، آنگونه که مثلاً در [۱] بحث شده است، به دست آورد (شکل ۴).

الف ۱۱ و الف ۱۲ به همراه هم بیان می‌کنند که مؤلفه‌های کار را هر طور که انتخاب کنیم، راهی برای تقسیم انرژی  $U$  بین دو سیستم به صورت پایدار وجود دارد. الف ۱۲ بیان پایداری است زیرا می‌گوید که متصل کردن، برگشت‌پذیر است. یعنی وقتی حالت تعادل برقرار شد، می‌توان سیم مسی را برید و سیستم‌ها را به حالت اول بازگرداند ولی با بک تقسیم خاص از انرژی‌ها. این برگشت‌پذیری به ما امکان می‌دهد که به پیوند گرمایی که خود یک سیستم ساده است مانند یک زیرمجموعه ویژه از  $\Gamma_1 \times \Gamma_2$  بنگریم که آن را قطر گرمایی خواهیم نامید. به خصوص الف ۱۲ به ما امکان می‌دهد که به راحتی ثابت کنیم به ازای هر  $X$  و هر  $\lambda > 0$   $X \sim^\lambda X$ .

الف ۱۳ همان قانون صفرم مشهور است که می‌گوید: تعادل گرمایی تراباست و بنابراین رابطه‌ای هم‌ارزی است. بسیاری از اوقات این اصل به این معنی گرفته می‌شود که می‌توان رده‌های هم‌ارزی را با یک دمای «تجربی» برجسته‌گذاری کرد. ولی در اینجا به هیچ وجه نمی‌خواهیم به دما اشاره بکنیم. دما بعدها مطرح خواهد شد.

به دو اصل موضوع دیگر هم نیاز داریم.

الف ۱۴ مستلزم این است که برای هر رده هم‌ارزی  $A$  دستکم یک تکدما یعنی رده هم‌ارزی  $T$  موجود باشد که نقاطی از هر دو سوی رده هم‌ارزی  $A$  را در برداشته باشد. توجه کنید که برای هر  $X$  داده شده، تنها دو نقطه در تمام فضای حالت  $\Gamma$  لازم است که این خاصیت را داشته باشند. این فرض اساساً از اینکه یک فضای حالت به دو جزء شکسته شود که با هم ارتباطی ندارند، جلوگیری می‌کند. بدون آن، می‌توان مثالهای ناقصی برای ف. م. در مورد سیستم‌های مرکب آورد. الف ۱۴، اصل الف ۸ را نتیجه می‌دهد ولی الف ۸ را جداگانه بیان کردیم که بحث سیستم‌های ساده را با بحث تعادل گرمایی خلط نکنیم.

الف ۱۵ مطالبی فنی است و شاید بتوان آن را حذف کرد. خاستگاه فیزیکی این واقعیت است که یک نسخه به اندازه کافی بزرگ از یک سیستم می‌تواند مانند یک حمام گرما برای سیستم‌های دیگر عمل کند. بعدها وقتی دما را معرفی می‌کنیم، الف ۱۵ این معنا را خواهد داشت که تمام سیستم‌ها مقیاس دمایی یکسانی دارند. اگر بخواهیم که بین هر سیستمی با هر سیستم دیگر تعادل گرمایی ایجاد کنیم، به این اصل نیاز داریم.

الف ۱۴. تقاطع. اگر فضای حالت یک سیستم ساده باشد و  $X \in \Gamma$ ، آنگاه حالت‌های  $X \sim^\lambda X$  وجود دارند که  $X \sim X$ .

الف ۱۵. مقیاس جهانی دما. اگر  $\Gamma_1$  و  $\Gamma_2$  فضاهای حالت سیستم‌های ساده باشند، آنگاه برای هر  $X \in \Gamma_1$  و هر  $V$  متعلق به تصویر  $\Gamma_2$  روی فضای مؤلفه‌های کار خودش، یک  $Y \in \Gamma_2$  با مؤلفه‌های کار  $V$  وجود دارد چنانکه  $X \sim Y$ .

خواننده حتماً متوجه شده است که مفهوم «تماس گرمایی» مطرح شده ولی نه دما نه سرد و گرم و نه هیچ چیز که به بیانهای کلاسیک یا کلوین-پلانک از قانون دوم شبیه باشد نیامده است. با وجود این به دستاورد اساسی این رهیافت می‌رسیم: با این اصول موضوع می‌توانیم برقراری ف. م. را برای حاصلضرب‌های سیستم‌های ساده (که همان‌طور که می‌دانیم هر یک از آنها در ف. م. صدق می‌کند) نشان دهیم. اول، پیوند گرمایی ف. م. را برای

به نظر برسند، پس چند کلمه، از باب معرفی، احتمالاً مفید خواهد بود. برای مربوط کردن سیستم‌ها به یکدیگر به امید برقراری ف. م. برای سیستم‌های مرکب و بنابراین برای ساختن یک تابع آنتروپی جمعی، باید راهی یافت که آنها را به همدیگر ربط دهد. به‌طور شهودی دو سیستم ساده (یکسان یا متفاوت) را در نظر می‌گیریم که کنار هم قرار دارند و مؤلفه‌های کار (یعنی حجم) هر یک را تثبیت می‌کنیم. آنها را با بک «سیم مسی» به هم متصل می‌کنیم و صبر می‌کنیم تا تعادل برقرار شود. انرژی کل،  $U$ ، تغییر نخواهد کرد ولی هر یک از انرژی‌های  $U_1$  و  $U_2$  با مقدارهایی که به  $U$  و به مؤلفه‌های کار بستگی دارند، تطبیق می‌یابند. این سیستم تازه (با اتصال دائمی سیم) از این پس مانند یک سیستم ساده رفتار می‌کند (با یک مؤلفه انرژی) ولی با چند مؤلفه کار (اجتماع دو مؤلفه کار). پس اگر در ابتدا با  $X_1 = (U_1, V_1)$  برای سیستم ۱ و  $X_2 = (U_2, V_2)$  برای سیستم ۲ آغاز کنیم و کار خود را با  $X = (U, V_1, V_2)$  برای سیستم تازه به پایان ببریم، می‌توانیم بگوییم که رابطه  $X \prec (X_1, X_2)$  برای هر انتخاب  $U_1, U_2$  که جمعشان  $U$  باشد برقرار است. علاوه بر آن، پس از اینکه تعادل گرمایی برقرار شد، می‌توانیم اگر بخواهیم، دو سیستم را از هم جدا کنیم تا یک بار دیگر سیستمی مرکب بسازیم؛ در این حالت می‌گوییم بخش‌ها و مؤلفه‌های سیستم در تعادل گرمایی اند. اینکه این رابطه تراباست، قانون صفرم ترمودینامیک است.

بنابراین نه تنها می‌توان سیستم‌های مرکبی ساخت که از زیرسیستم‌های مستقل تشکیل شده باشند (که با هم برهم‌کنش دارند ولی باز جدا می‌شوند) بلکه همچنین می‌توان از دو سیستم، یک سیستم ساده تازه ساخت. برای چنین کاری باید یک مؤلفه انرژی ناپدید شود و تماس گرمایی این کار را برای ما انجام می‌دهد. تمام این مطالب در ۳ اصل موضوع زیر بیان شده است. الف ۱۱. تماس گرمایی. برای هر دو سیستم ساده با فضاهای حالت  $\Gamma_1$  و  $\Gamma_2$ ، سیستم ساده دیگری وجود دارد که آن را پیوند گرمایی  $\Gamma_1$  و  $\Gamma_2$  می‌خوانیم و دارای فضای حالت

$$\Delta_{12} = \{(U, V_1, V_2) : U = U_1 + U_2, (U_1, V_1) \in \Gamma_1, (U_2, V_2) \in \Gamma_2\} \quad (15)$$

است. علاوه بر آن

$$\Gamma_1 \times \Gamma_2 \ni ((U_1, V_1), (U_2, V_2)) \prec (U_1 + U_2, V_1, V_2) \in \Delta_{12} \quad (16)$$

الف ۱۲. جداسازی گرمایی. برای هر نقطه  $(U, V_1, V_2) \in \Delta_{12}$  دستکم یک جفت حالت وجود دارد،  $(U_1, V_1) \in \Gamma_1$ ،  $(U_2, V_2) \in \Gamma_2$  که  $U = U_1 + U_2$  چنانکه

$$(U_1, V_1, V_2) \sim ((U_1, V_1), (U_2, V_2)) \quad (17)$$

اگر  $((U_1, V_1), (U_2, V_2)) \sim (U, V_1, V_2)$ ، گوییم که حالت‌های  $X = (U_1, V_1)$  و  $Y = (U_2, V_2)$  در تعادل گرمایی‌اند و می‌نویسیم  $X \sim Y$ .

الف ۱۳. قانون صفرم ترمودینامیک. اگر  $X \sim Y$  و  $Y \sim Z$  آنگاه  $X \sim Z$ .

اثبات ۲ پیچیده است و در واقع تمام اصول موضوع الف ۱ تا الف ۱۴ در آن به کار می‌رود. با کمک آن به هدف اصلی‌مان یعنی ف. م. برای سیستمهای مرکب می‌رسیم.

**قضیه ۴ (اصل آنتروپی برای حاصلضربهای سیستمهای ساده).** فرض مقایسه، در حاصلضربهای مقیاس‌دار دلخواه از سیستمهای ساده برقرار است. بنابراین طبق قضیه ۲، رابطه  $\prec$  در میان حالت‌های چنین فضا‌های حالتی، با یک تابع آنتروپی  $S$  مشخص می‌شود. تابع آنتروپی در حد یک ثابت ضربی (جهانی) و یک ثابت جمعی برای هر سیستم مورد مطالعه، یکنواست.

در پایان آماده‌ایم که دما را تعریف کنیم. مقرر بودن  $S$  (که از الف ۷ نتیجه می‌شود)، ایپشیتس-پیوستگی فشار و شرط تقاطع، به همراه کمی آنالیز حقیقی، در مطالبی که در زیر می‌آیند نقش اساسی دارند. طی این مطالب به پرسشهای ب ۳ و ب ۴ که در آغاز مطرح شدند، پاسخ می‌دهیم.

**قضیه ۵ (آنتروپی، دما تعریف می‌کند).** آنتروپی،  $S$ ، تابعی مقرر و پیوسته-مشق‌پذیر روی فضای حالت یک سیستم ساده است. اگر تابع  $T$  را چنین تعریف کنیم

$$\frac{1}{T} := \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad (19)$$

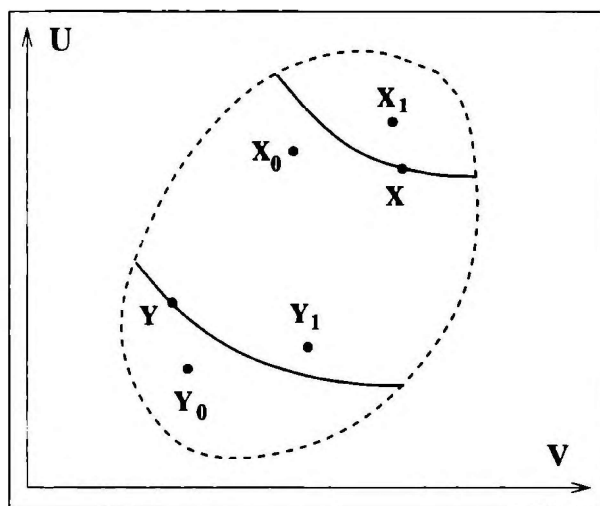
آنگاه  $T > 0$ ،  $T$  و رابطه  $T$  را مشخص می‌کند به این مفهوم که  $X \sim T Y$  اگر و تنها اگر  $T(X) = T(Y)$  است. همچنین اگر دو سیستم با مؤلفه‌های کار ثابت در تعادل گرمایی قرار گیرند آنگاه چون آنتروپی کل کاهش نمی‌یابد، انرژی از سیستم با  $T$  بالاتر به سیستم با  $T$  پایین‌تر جریان می‌یابد.

نیازی نیست که دما تابعی اکیداً یکنوا از  $U$  باشد. در حقیقت در یک «ناحیه چندحالتی» چنین نیست. از این برمی‌آید که  $T$  همواره توانایی مشخص کردن یک حالت را ندارد. این حقیقت اگر در بحث‌های معمول درباره قانون دوم مورد توجه قرار گیرد، ممکن است احساس ناخوشایندی پدید آورد ولی معمولاً چنین اتفاقی نمی‌افتد.

### مخلوط‌کردن و واکنشهای شیمیایی

اکنون نتایج اصلی تحلیل ما عرضه شده است و خوانندگانی که با اصل آنتروپی در قالب قضیه ۴ راضی می‌شوند، ممکن است بخواهند همین جا بحث را متوقف کنیم. ولی شک آزاردهنده‌ای رخ می‌نماید زیرا فرایندهای بی‌درو مهمی وجود دارند که در خلال آنها سیستمها تغییر می‌کنند و ما در این نظریه تاکنون به چنین سیستمهایی نپرداخته‌ایم. نگاهی منتقدانه به شیوه بحث کتابهای درسی رایج در این باره، خواننده را متقاعد خواهد کرد که این، موضوعی ساده نیست اما با توجه به کاربردهای گسترده و چندجانبه ترمودینامیک در شیمی و زیست‌شناسی باید تمامی داستان گفته شود و چنین فرایندهایی نادیده گرفته نشوند.

می‌توان این مسأله را در قالب تعیین ثابتهای جمعی  $B(\Gamma)$  در قضیه ۲ مطرح کرد. تا زمانی که تنها فرایندهای بی‌درو را بررسی می‌کنیم که محتویات



شکل ۵ تقاطع، الف ۱۴، مستلزم آن است که هر  $X$  نقطه‌ای در هر سوی رده هم‌ارزی بی‌درو آن داشته باشد که در تعادل گرمایی باشند.

حاصلضرب (مقیاس‌دار) یک سیستم ساده در خودش برقرار می‌سازد. ایده اساسی در اینجا این است که نقطه‌ای در حاصلضرب که روی قطر گرمایی قرار می‌گیرند، مقایسه‌پذیرند، زیرا نقاط یک سیستم ساده مقایسه‌پذیرند. به ویژه اگر  $X_0, X, X_1$  همانها باشند که در الف ۱۴ ظاهر شده‌اند، حالت‌های  $((1-\lambda)X_0, \lambda X_1)$  و  $((1-\lambda)X, \lambda X)$  را می‌توان حالت‌های یک سیستم ساده به حساب آورد؛ پس مقایسه‌پذیرند. این نکته‌ای اساسی است که برای ساختن  $S$  بنابر (۹) به آن نیاز داریم. به این ترتیب اهمیت تقاضع روشن می‌شود. با کمی کار بیشتر می‌توانیم برقراری ف. م. را برای نسخه‌های چندمقیاسی از یک سیستم ساده نشان دهیم. ما  $S$  را در چارچوب یک سیستم و نسخه‌های آن یعنی شرط (ii) قضیه ۱ ساخته‌ایم. تا هنگامی که با چنین دسته‌ای از سیستمها سروکار داریم، نمی‌توانیم ثابتهای مجهول جمعی و ضربی آنتروپی را تعیین کنیم. کار بعدی این است که نشان دهیم می‌توان ثابتهای ضربی را چنان تنظیم کرد که یک آنتروپی جهانی ارائه داد که برای نسخه‌های سیستمهای متفاوت معتبر باشد. یعنی فرضهای قضیه ۲ را برقرار کرد. این کار را چنین انجام می‌دهیم.

ام ۲ (وجود تنظیم‌کننده‌ها). اگر  $\Gamma_1$  و  $\Gamma_2$  سیستمهای ساده‌ای باشند، آنگاه حالت‌های  $X_0, X_1 \in \Gamma_1$  و  $Y_0, Y_1 \in \Gamma_2$  وجود دارند چنانکه

$$Y_0 \prec Y_1 \quad \text{و} \quad X_0 \prec X_1$$

$$(X_0, Y_0) \sim (X_1, Y_1)$$

اهمیت ام ۲ در آنجاست که به امکان می‌دهد ثابتهای ضربی را به وسیله شرط

$$S_1(X_0) + S_2(Y_1) = S_1(X_1) + S_2(Y_0) \quad (18)$$

تعیین و تثبیت کنیم.

مستلزم آن است که تمام زنجیره‌های ممکن از فرایندهای بی‌دررو را که از طریق مراحل میانی از یک فضا به فضای دیگر منجر می‌شوند، به حساب آوریم. علاوه بر آن، شرط جمع‌پذیری به ما امکان می‌دهد در فرایندها از کنش‌یار<sup>۱</sup> استفاده کنیم، یعنی از سیستم‌های کمکی که در پایان به حالت آغازین خود برمی‌گردند هر چند تغییر حالتی در درون این سیستم ممکن است صورت گیرد. با توجه به این، کمیت‌های  $F(\Gamma, \Gamma')$  را تعریف می‌کنیم که تفاوت‌های آنتروپی را در چنین زنجیره‌هایی که از  $\Gamma$  به  $\Gamma'$  می‌روند، به هم می‌افزایند. اینها را با استفاده از کمیت‌های ساده‌تر  $D(\Gamma, \Gamma')$  که تفاوت آنتروپی در فرایندهای تک مرحله‌ای در غیاب کنش‌یار را اندازه می‌گیرد، و  $E(\Gamma, \Gamma')$  می‌سازیم. تعریف‌های دقیق چنین‌اند: نخست

$$D(\Gamma, \Gamma') := \inf \{S_{\Gamma'}(Y) - S_{\Gamma}(X) : X \in \Gamma, Y \in \Gamma', X \prec Y\} \quad (24)$$

اگر هیچ فرایند بی‌درروی موجود نباشد که از  $\Gamma$  به  $\Gamma'$  برود، قرار می‌دهیم:  $D(\Gamma, \Gamma') = \infty$ . حال برای هر  $\Gamma$  و  $\Gamma'$  داده شده، تمام زنجیره‌های متناهی از فضاهای حالت  $\Gamma = \Gamma_1, \dots, \Gamma_N = \Gamma'$  را در نظر می‌گیریم که  $D(\Gamma_i, \Gamma_{i+1}) < \infty$  برای هر  $i$ . تعریف می‌کنیم

$$E(\Gamma, \Gamma') := \inf \{D(\Gamma_1, \Gamma_2) + \dots + D(\Gamma_{N-1}, \Gamma_N)\} \quad (25)$$

که  $\inf$  روی همه زنجیره‌هایی که  $\Gamma$  را به  $\Gamma'$  می‌پیوندند گرفته شده است. و سرانجام تعریف می‌کنیم

$$F(\Gamma, \Gamma') := \inf \{E(\Gamma \times \Gamma_0, \Gamma' \times \Gamma_0)\} \quad (26)$$

که  $\inf$  روی تمام فضاهای حالت  $\Gamma_0$  (کنش‌یارها) گرفته شده است. اهمیت  $F$  برای تعیین ثابت‌های جمعی با قضیه زیر روشن خواهد شد.

قضیه ۶ (تفاوت‌های ثابت آنتروپی). اگر  $\Gamma$  و  $\Gamma'$  دو فضای حالت باشند، برای هر دو حالت  $X \in \Gamma$  و  $Y \in \Gamma'$  داریم

$$X \prec Y \iff S_{\Gamma}(X) + F(\Gamma, \Gamma') \leq S_{\Gamma'}(Y) \quad (27)$$

جزء اصلی اثبات این قضیه، برابری (۲۰) است. بنابر قضیه (۶)، تعیین ثابت‌های آنتروپی به این نیاز دارد که نابرابری‌های

$$-F(\Gamma', \Gamma) \leq B(\Gamma) - B(\Gamma') \leq F(\Gamma, \Gamma') \quad (28)$$

به همراه شرط خطی بودن (۲۳) برقرار باشند. روشن است که (۲۸) تنها هنگامی با ثابت‌های متناهی  $B(\Gamma)$  و  $B(\Gamma')$  برقرار می‌شود که  $-F(\Gamma, \Gamma') > -\infty$ . برای کنار گذاشتن حالت نامعقول  $F(\Gamma', \Gamma) = -\infty$ ، اصل موضوع پابانی الف ۱۶ را معرفی می‌کنیم که بیان آن به تعریف زیر نیاز دارد.

تعریف. فضای حالت  $\Gamma$  متصل به فضای حالت دیگر  $\Gamma'$  خوانده می‌شود اگر حالت‌های  $X \in \Gamma$  و  $Y \in \Gamma'$  فضاهای حالت  $\Gamma_1, \dots, \Gamma_N$  با

۱. catalyst

سیستم‌های ساده را حفظ می‌کنند (یعنی چنان‌اند که برابری‌های (۶) و (۸) برقرار می‌مانند)، این ثابت‌ها نامعلوم‌اند. ولی اگر فرایندهای مخلوط‌کننده و واکنش‌های شیمیایی را (که البته تا آنجا که به ترمودینامیک مربوط می‌شود، تفاوت چندانی با هم ندارند) به حساب آوریم، دیگر چنین نخواهد بود. در این صورت این سؤال که آیا می‌توان ثابت‌های جمعی را چنان برگزید که اصل آنتروپی برقرار باشد، سؤالی پیش‌پا افتاده و بدیهی نخواهد بود. عجیب است که تعیین این ثابت‌ها، چه از نظر فیزیکی و چه از نظر ریاضی، بسیار پیچیده‌تر از تعیین ثابت‌های ضربی (قضیه ۲) است. در رهیافت‌های رایج، معمولاً از آزمایش‌های ذهنی<sup>۱</sup> بهره می‌جویند که در آنها اشیایی عجیب و ناموجود موسوم به «بسته‌های نیم‌تراوا» و جعبه‌های ون‌هوف<sup>۲</sup> به کار می‌روند. ما در اینجا رهیافتی کلی و دقیق ارائه می‌دهیم که به هیچ‌یک از اینها کاری ندارد.

آنچه تاکنون می‌دانیم این است که هر سیستم یک تابع خوش‌تعریف آنتروپی دارد - یعنی برای هر  $\Gamma$ ، یک  $S_{\Gamma}$  وجود دارد - و از قضیه ۲ می‌دانیم که می‌توان ثابت‌های ضربی  $a_{\Gamma}$  را چنان تعیین کرد که مجموع آنتروپی‌ها در هر فرایند بی‌دررو در هر سیستم مرکب  $\Gamma_1 \times \Gamma_2 \times \dots$  افزایش یابد. بنابراین اگر  $X_i, Y_i \in \Gamma_i$  آنگاه

$$(X_1, X_2, \dots) \prec (Y_1, Y_2, \dots) \iff \sum_i S_i(X_i) \leq \sum_j S_j(Y_j) \quad (29)$$

که  $S_{\Gamma_i}$  را برای اختصار به  $S_i$  نشان داده‌ایم. ثابت‌های جمعی آنتروپی در اینجا مهم نیستند زیرا هر تابع  $S_i$  در هر دو سوی نابرابری آمده است. باید توجه کرد که این موضوع حتی در مورد فرایندهایی که در مراحل میانی سیستمی را به سیستمی دیگر تبدیل می‌کنند، برقرار است، به شرط آنکه سیستم مرکب در آغاز و پایان فرایند یکسان باشد.

باید برای هر فضای حالت  $\Gamma$  یک ثابت  $B(\Gamma)$  چنان بیابیم که آنتروپی که با

$$X \in \Gamma \text{ برای } S(X) := S_{\Gamma}(X) + B(\Gamma) \quad (29)$$

تعریف می‌شود، در

$$S(X) \leq S(Y) \quad (22)$$

هر گاه

$$Y \in \Gamma', X \in \Gamma \text{ که } X \prec Y$$

صدق کند. علاوه بر این، این شرط را می‌گذاریم که آنتروپی تازه تعریف شده در شرط‌های مقیاس‌بندی و جمع‌پذیری تحت ترکیب صدق کند. از آنجا که آنتروپی‌های اولیه  $S_{\Gamma}(X)$  در این شرط‌ها صدق می‌کنند این شرط‌ها به صورت محدودیت‌هایی بر ثابت‌های جمعی  $B(\Gamma)$ :

$$B(\Gamma_1^{(1)} \times \Gamma_2^{(1)}) = \lambda_1 B(\Gamma_1) + \lambda_2 B(\Gamma_2) \quad (23)$$

برای همه فضاهای حالت  $\Gamma_1, \Gamma_2$  مورد نظر و  $\lambda_1, \lambda_2 > 0$  درمی‌آیند کمی تأمل به ما نشان می‌دهد که سازگاری در تعریف ثابت‌های آنتروپی  $B(\Gamma)$

۱. gedanken experiments ۲. van 't Hoff

سرچشمه احتمالی دیگر نایکتایی، یعنی شکاف نابدهی (۳۰) برای سیستمهای با ترکیب یکسان از عناصر شیمیایی، تا آنجا که ما می‌دانیم در طبیعت دیده نشده است. (توجه کنید که می‌توان این ادعا را به صورت تجربی بی‌باری جستن از پوسته‌های نیم‌تراوا آزمود.) پس همین که ثابتهای آنتروپی برای عناصر شیمیایی و یک واحد دما را برگزیدیم (برای مشخص کردن ثابتهای صفر)، آنتروپی جهانی کاملاً تثبیت شده است. در نوشتن این مقاله مرهون بسیاری کسان هستیم که گفته‌گوهای سودمندی با آنها داشته‌ایم از جمله، فرد آلمگرن، تور باکت، برنهارت باومگارتنر، پیرلویجی کوننوجی، روی جکسن، آنتونی کناپ، مارتین کروسکال، مری بت روسکایی و یان فیلیپ سولووی.

#### مراجع

1. J. B. BOYLING, *An axiomatic approach to classical thermodynamics*, Proc. Roy. Soc. London **A329** (1972), 35-70.
2. H. A. BUCHDAHL, *The concepts of classical thermodynamics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1966.
3. C. CARATHÉODORY, *Untersuchung über die Grundlagen der Thermodynamik*, Math. Ann. **67** (1909), 355-386.
4. J. L. B. COOPER, *The foundations of thermodynamics*, J. Math. Anal. Appl. **17** (1967), 172-193.
5. J. J. DUISTERMAAT, *Energy and entropy as real morphisms for addition and order*, Synthese **18** (1968), 327-393.
6. R. GILES, *Mathematical foundations of thermodynamics*, Pergamon, Oxford, 1964.
7. E. H. LIEB and J. YNGVASON, *The physics and mathematics of the second law of thermodynamics*, preprint, 1997; Phys. Rep. (to appear); Austin Math. Phys. arch. 97-457; Los Alamos arch. condmat/9708200.
8. M. PLANCK, *Über die Begründung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik*, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Phys. Math. Kl. (1926), 453-463.
9. F. S. ROBERTS and R. D. LUCE, *Axiomatic thermodynamics and extensive measurement*, Synthese **18** (1968), 311-326.

\*\*\*\*\*

- Elliott H. Lieb and Jakob Yngvason, "A guide to entropy and the second law of thermodynamics", *Notices Amer. Math. Soc.* (5) **45** (1998).

\* الیوت لیب، دانشگاه پرینستون آمریکا

Lieb@math.princeton.edu.

\*\* یاکوب اونگواسون، دانشگاه وین اتریش

yngvason@thor.thp.univie.ac.at.

حالت‌های  $i = 1, \dots, N$ ,  $X_i, Y_i \in \Gamma_i$  و فضای حالت  $\Gamma_0$  با حالت‌های  $X_0, Y_0 \in \Gamma_0$  وجود داشته باشند چنانکه

$$(X, X_0) \prec \Gamma_0 \quad X_i \prec Y_{i+1}, \quad i = 1, \dots, N-1 \\ X_N \prec (Y, Y_0)$$

الف ۱۶. نبود چاه. اگر  $\Gamma$  به  $\Gamma'$  متصل باشد،  $\Gamma'$  هم به  $\Gamma$  متصل است. این اصل موضوع، حالت  $F(\Gamma, \Gamma') = -\infty$  را طرد می‌کند. زیرا بنا به دلایلی کلی، همواره داریم

$$-F(\Gamma', \Gamma) \leq F(\Gamma, \Gamma') \quad (29)$$

پس، از  $F(\Gamma, \Gamma') = -\infty$  (که به خصوص این معنا را می‌رساند که  $\Gamma$  به  $\Gamma'$  متصل است) نتیجه خواهد شد  $F(\Gamma', \Gamma) = \infty$  یعنی هیچ راه برگشت از  $\Gamma'$  به  $\Gamma$  وجود ندارد و این بنابر اصل موضوع ۱۶ ناممکن است. که یتهای  $F(\Gamma, \Gamma')$  ویژگیهای زیرجمعی ساده‌ای دارند که به ما امکان می‌دهند قضیه هان-باناخ را به کار ببریم تا نابرابری (۲۸) با ثابتهای  $B(\Gamma)$  که، به مفهوم برابری (۲۳)، به طور خطی به  $\Gamma$  وابسته‌اند، برقرار شود. پس می‌رسیم به

قضیه ۷ (آنتروپی جهانی) ثابتهای جمعی آنتروپی تمام سیستمها را می‌توان چنان مقیاس‌بندی کرد که آنتروپی، جمعی و گسترشی باشد و از  $X \prec Y$  نتیجه شود  $S(X) \leq S(Y)$  حتی وقتی که  $X$  و  $Y$  در یک فضای حالت نباشند.

در پایان یادآوری می‌کنیم که ثابتهای  $B(\Gamma)$  یکتا نیستند. این تعیین‌ناپذیری ریشه در یکتا نبودن تابعی خطی دارد که باید بین  $F(\Gamma, \Gamma')$  و  $-F(\Gamma', \Gamma)$  قرار بگیرد و دو سرچشمه احتمالی دارد: یکی آن است که بعضی جفتهای فضاهای حالت  $\Gamma$  و  $\Gamma'$  ممکن است متصل نباشند. یعنی ممکن است  $F(\Gamma, \Gamma')$  نامتناهی باشد. (که در این صورت طبق اصل موضوع الف ۱۶،  $F(\Gamma', \Gamma)$  هم نامتناهی است.) دیگر آنکه ممکن است شکافی واقعی وجود داشته باشد یعنی ممکن است رابطه

$$-F(\Gamma', \Gamma) < F(\Gamma, \Gamma') \quad (30)$$

حتی اگر هر دو طرفش متناهی باشند، برای بعضی فضاهای حالت برقرار باشد. در طبیعت فقط حالت‌هایی که میزان یکسانی عناصر شیمیایی همانند داشته باشند ممکن است به یکدیگر تبدیل شوند. پس برای جفتهای بسیاری از فضاهای حالت، به خصوص آنها که مقادیر متفاوتی از یک عنصر شیمیایی دارند،  $F(\Gamma, \Gamma') = +\infty$ . بنابراین ثابتهای  $B(\Gamma)$  هیچگاه یکتا نیستند. برای هر رده هم‌ارزی از فضاهای حالت (از دید رابطه اتصال) می‌توان ثابتی پیدا کرد که جز از این لحاظ که ثابتها باید جمعی و تحت ترکیب و مقیاس‌بندی سیستمها، گسترشی باشند، دلخواه است. در جهان ما ۹۲ عنصر شیمیایی وجود دارد. (با اگر بخواهیم دقیق‌تر باشیم کمی بیشتر — مثلاً  $N$ ، چون ایزوتوپهای مختلف را در اینجا باید عناصر متفاوتی شمرد) پس دست‌کم ۹۲ ثابت آزاد داریم که هر یک مشخص‌کننده آنتروپی مثلاً یک گرم از هر یک از عناصر شیمیایی در یک حالت ویژه است.