

آنتروپی و بی‌نظمی

جان پ. لائو

دانشجو: استاد، صبح بخیر. من چند سؤال درباره آنتروپی داشتم. آیا برای بحث درباره آنها فرصت دارید؟
استاد: البته! بفرمایید تو. آنتروپی یکی از موضوعات مورد علاقه من است.

دانشجو: من از اشتیاقی که در درس نشان می‌دادید حدس می‌زدم. راستش این است که من خیلی سعی می‌کنم بفهمم آنتروپی واقعاً چیست؛ ولی هر وقت که فکر می‌کنم آن را به خوبی فهمیده‌ام، مثال دیگری به ذهنم خطور می‌کند که با دانسته‌های من جور در نمی‌آید.

استاد: (با خنده) راست می‌گویید، آنتروپی همین‌طور است. من هم سالها، گاه و بیگاه، درباره آن فکر کرده‌ام و هنوز هم دانسته‌های خودم را جرح و تعدیل می‌کنم. هرگز فراموش نمی‌کنم که سی سال پیش وقتی در کلاس شیمی فیزیک با موضوع آنتروپی برخورد کردم، چقدر برایم غیرقابل هضم بود. البته، این روزها شاگردانی مثل شما که شیمی فیزیک می‌خوانند معمولاً اولین بار در ابتدای درس شیمی عمومی و احتمالاً در دبیرستان با مسئله آنتروپی برخورد می‌کنند. حتی این روزها، روزنامه‌ها هم در این باره مطالبی می‌نویسند. این نشانه توسعه ارزشهای فرهنگی است.

دانشجو: بله همین‌طور است. من آن را در سال اول یاد گرفتم. اما آن موقع مطلب برایم روشنتر از حالا بود. دیروز به کتاب شیمی عمومی مراجعه کردم تا بخشی را که در کلاس شیمی داشتیم بهتر بفهمم؛ اما حقیقت قضیه این است که نمی‌فهمم این قضایا چقدر بطنی با هم دارد.

استاد: ممکن است به‌طور خلاصه اشکالی را که با آن برخورد کرده‌اید برایم بگویید؟

دانشجو: بله. در کتاب سال اول، آنتروپی به عنوان مقیاسی از کاتورگی و بی‌نظمی یک سیستم توصیف می‌شود. این مطلب به قدر کافی روشن است. مثالهایی هم درباره فرایندهای خودبه‌خود که شامل افزایش بی‌نظمی است آورده شده، مثالهایی از قبیل انبساط گاز در خلأ، آشفستگی اتاق یا آلودگی رودخانه. اما حالاً مسائلی حل می‌کنیم که در آنها تغییرات آنتروپی با این تصور جور در نمی‌آید.

استاد: چه نوع مسئله‌ای مورد نظر شماست؟
دانشجو: فرض کنید یک مول گاز نئون در یک ظرف ۲۰ لیتری

در 300 K داشته باشیم و آن را با حجم ثابت تا 400 K گرم کنیم؛ آنتروپی گاز زیاد می‌شود. این‌طور نیست؟
استاد: بله. همین‌طور است.

دانشجو: ولی به نظر من مواضع اتمهای گاز در 300 K همان بی‌نظمی را دارد که در 400 K . منظورم این است که مگر در هر دو حالت، آنها با بی‌نظمی کامل توزیع نشده‌اند؟
استاد: کاملاً حق باشماست! اما مشکل شما مربوط به محدودیت تعریف آنتروپی است؛ منظورم تعریفی است که شما در سال اول خوانده‌اید. حقیقت قضیه این است که آنتروپی به چیزهایی بیش از کاتورگی یا بی‌نظمی موضعی مربوط می‌شود و گرم کردن گاز نئون در حجم ثابت مثال بسیار خوبی برای این مطلب است.

دانشجو: پس توضیح کتاب درسی سال اول، اشتباه است؟
استاد: نه اشتباه نیست؛ ولی مطمئناً کامل نیست. منظورم این است که وقتی مطلب را زیاد ساده می‌کنیم دچار نوعی گمراهی می‌شویم. هرچند که در بسیاری از موارد پیشگویی ما درست است.
دانشجو: ولی نه همیشه؟
استاد: نه، همیشه نه.

دانشجو: من چطور می‌توانم بفهمم که چه وقت درست است؟ و وقتی درست نیست چه باید بکنم؟

استاد: بهتر است سؤال دوم شما را در نظر بگیریم. می‌دانیم که وقتی بی‌نظمی موضعی از عهده توضیح افزایش آنتروپی ناشی از گرم کردن نئون در حجم ثابت بر نمی‌آید، باید توضیح دیگری برای آن وجود داشته باشد. آیا می‌دانید که این توضیح چه می‌تواند باشد؟

دانشجو: نه، واقعاً نه. من می‌دانم که چگونه با استفاده از مقدار کل انرژی جذب شده و تقسیم آن بر دمای مطلق، ΔS را حساب کنیم؛ ولی این کار تصویری از بی‌نظمی به من نمی‌دهد.

استاد: ولی حتماً می‌دانید که وقتی اتمهای نئون گرم می‌شوند چه اتفاقی برای آنها می‌افتد؟

دانشجو: بله. با سرعت متوسط بیشتری حرکت می‌کنند و انرژی جنبشی آنها افزایش می‌یابد.

استاد: در نیم سال بعد خواهید دید که آنتروپی به تعداد راههایی که یک سیستم می‌تواند وجود داشته باشد مربوط می‌شود؛ ولی وقتی، می‌خواهیم تعداد «راههایی» را که یک سیستم می‌تواند وجود

داشته باشد بشمریم، تعداد راههایی را می‌شمریم که انرژی کل سیستم می‌تواند میان مولکولها تقسیم شود.

دانشجو: فکر می‌کنم که از فرمایش شما چیزی نمی‌فهمم. این موضوع چه اثری بر مثال نئون دارد؟

استاد: بهتر است استدلال خود را با کشاندن بحث دربارهٔ یک گاز واقعاً ایده‌آل ساده‌تر کنیم. گاز نئون در دماهای پایین مترامم شده، به مایع و سپس به جامد تبدیل می‌شود و این امر بحث ما را مشکل می‌کند.

دانشجو: بله. بهتر است.

استاد: فرض می‌کنیم گاز مورد نظر ما در ظرفی با جدارهای سخت محبوس باشد. یک مولکول می‌تواند در تمام جهات در ظرف حرکت کند؛ ولی بار دیگر از نظر سهولت بحث، من حرکتی را در نظر می‌گیرم که فقط در یک جهت، مثلاً در جهت x باشد.

دانشجو: این شبیه ذره‌ای در جعبهٔ یک بعدی است.

استاد: کجا آن را دیده‌اید؟

دانشجو: در شیمی سال اول.

استاد: (بعید نیست!) خوب، در این صورت می‌دانید که انرژیهای مجاز برای این ذره مقادیری گسسته و کوانتیده است که بستگی به عدد کوانتومی دارد.

دانشجو: بله. این حاصل جورشدن امواج دو بروی در جعبه است.

استاد: درست همین‌طور است. حالا فرض کنیم که مولکولهای گاز ایده‌آل ماکترین مقدار انرژی انتقالی x را داشته باشد.

دانشجو: یعنی صفر؟

استاد: واقعاً صفر نه. مولکولها حتی در دمای صفر مطلق، هنوز در جعبه حرکت می‌کنند. این یکی از ویژگیهای مکانیک کوانتومی است که (شکر خدا) هنوز در کتابهای سال اول نیامده است. ولی برای سهولت کار، ما می‌توانیم مقیاس انرژی خود را طوری در نظر بگیریم که این کمترین انرژی مجاز صفر باشد.

دانشجو: بنابراین، وقتی گاز ایده‌آل ما در صفر کلویین است،

تمام مولکولها دارای این انرژی «صفر» هستند؟

استاد: درست است. حالا بر مبنای این مقیاس، حالت بعدی انرژی که یک مولکول می‌تواند داشته باشد، حالتی است که سه واحد انرژی دارد.

دانشجو: چرا سه؟ اگر ما مقیاس خودمان را مشخص می‌کنیم، چرا یک نباشد؟

استاد: زیرا وقتی می‌خواهیم به حالات بعدی برسیم کسری پیدا می‌کند: حالت بعدی، حالتی را که هم‌اکنون مشخص کردیم، پنج واحد بالاتر و حالت بعدی باز هم هفت واحد بالاتر است (به شکل اشاره می‌کند).

استاد: می‌دانی که یک مول گاز تعداد فوق‌العاده زیادی مولکول دارد. اما برای اینکه بتوانیم مطلب را آسانتر دنبال کنیم، من تعداد آنها را به ۱۰ مولکول تقلیل می‌دهم.

دانشجو: فکر می‌کنم که تا اینجا گفته‌های شما را فهمیده باشم: ۱۰ مولکول در جعبه‌ای یک بعدی می‌توانند ۳، ۵، ۸ یا ۱۵ واحد انرژی انتقالی داشته باشند.

استاد: بله. درست است. همان‌طور که قبلاً گفتم، ما واقعاً با

تعداد راههایی که سیستم می‌تواند وجود داشته باشد سروکار داریم. حالا بهتر است مطلب را با ساده‌ترین حالت، حالتی که سیستم در صفر مطلق است، آغاز کنیم. در این حالت سیستم به چند طریق می‌تواند وجود داشته باشد؟

دانشجو: منظور شما این است که به چند طریق من می‌توانم انرژی صفر را میان این ده مولکول توزیع کنم؟
استاد: بله.

دانشجو: به نظر می‌رسد که فقط یک راه باشد یعنی هر مولکول را در $E = 0$ نگاه داریم.

استاد: درست است. حالا اگر انرژی بیشتر شود چطور؟ مثلاً فرض کنیم که سیستم بین ۰ و ۲ واحد انرژی بپذیرد.

دانشجو: با آن طریقی که ما انرژی را کوانتیده کردیم من راهی نمی‌بینم که سیستم ۱ یا ۲ واحد انرژی بپذیرد. بنابراین حدس می‌زنم که باز هم فقط یک راه وجود داشته باشد - هر مولکول انرژی صفر داشته باشد.

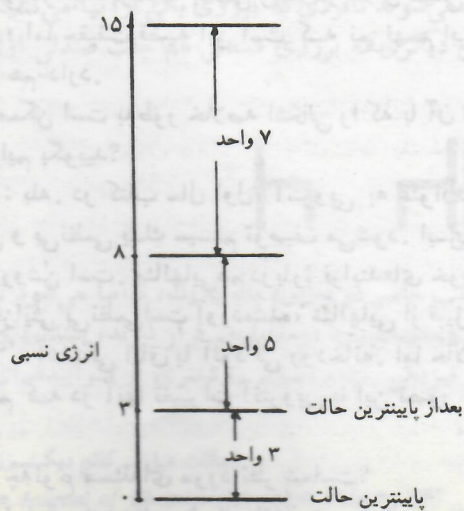
استاد: درست است. حالا فرض کن با فراهم آوردن ۳ تا ۵ واحد انرژی گاز را «گرم» کنیم. در این صورت سیستم به چند طریق می‌تواند وجود داشته باشد؟

دانشجو: اجازه بدهید فکر کنم... راهی وجود ندارد که سیستم ۴ یا ۵ واحد انرژی بپذیرد؛ ولی ۳ واحد انرژی اضافه شده می‌تواند به یک مولکول برود.
استاد: درست... .

دانشجو: ولی هر یک از ۱۰ مولکول می‌تواند این انرژی را داشته باشد، بنابراین به نظر می‌رسد که ۱۰ راه برای جاگیری انرژی وجود داشته باشد.

استاد: البته کاملاً منطقی به نظر می‌رسد؛ ولی در اینجا محظوری وجود دارد. به نظر شما راهی هست که بگوییم کدام مولکول در یک لحظه به خصوص آن انرژی را دارد؟

دانشجو: حدس می‌زنم نه. چون مولکولها شبیه یکدیگرند و من نمی‌توانم یکی را از دیگری متمایز کنم. من حتی نمی‌دانم چه اصطلاحی باید به کار ببرم که بگوییم کدام مولکول انرژی دارد. منظورم این است که نمی‌دانم اگر مثلاً بگوییم مولکول هفتم انرژی دارد، آیا شما چیزی دستگیرتان می‌شود؟



استاد: نه نمی‌شود. بهترین کاری که می‌توانید بکنید این است بگویید یکی از مولکولها تمام این انرژی را دارد.

دانشجو: پس این بدان معنی است که فقط یک راه وجود دارد. استاد: درست است.

دانشجو: بنابراین ما گاز را گرم کرده‌ایم؛ ولی در تعداد راههایی که این سیستم می‌تواند وجود داشته باشد افزایشی حاصل نشده است.

استاد: درست است. البته ما در یک مقیاس میکروسکوپی کار می‌کنیم. حالا بهتر است اضافه کردن انرژی را ادامه دهیم. فرض کنید بین ۶ و ۸ واحد انرژی بیفزاییم. در این صورت گاز به چند طریق می‌تواند وجود داشته باشد؟

دانشجو: یک امکان این است که یک مولکول هر ۸ واحد را داشته باشد، امکان دیگر آن است که یک مولکول ۳ واحد و مولکول دیگر نیز ۳ واحد داشته باشد. پس دوره وجود دارد. این طور نیست؟ استاد: خوب. حالا همین کار را در مورد ۱۵ تا ۱۷ واحد تکرار کن.

دانشجو: یک مولکول می‌تواند ۱۵ واحد داشته باشد. دو مولکول می‌تواند هشت واحد داشته باشد. یا یکی می‌تواند ۸ واحد و سه تا می‌تواند هر یک ۳ واحد داشته باشد و بالاخره پنج مولکول می‌تواند هر یک ۳ واحد داشته باشند؛ یعنی، فکر می‌کنم بر روی هم چهار راه وجود دارد.

استاد: پس می‌بینید که چه اتفاقی می‌افتد. هرچه انرژی بیشتر شود، تعداد راههایی که مولکولهای گازی می‌توانند آن انرژی را جذب کنند بیشتر خواهد بود. در این صورت انرژی جنبشی مولکولها نیز افزایش می‌یابد؛ یعنی، مثل این است که بگوییم دما افزایش یافته است. دانشجو: و به علت افزایش تعداد راهها، آنتروپی افزایش یافته است؟

استاد: بله. آنتروپی متناسب با لگاریتم تعداد راههایی است که یک سیستم می‌تواند وجود داشته باشد. البته باید توجه داشته باشید که ما از روی بعضی ظرایف و ریزه کاریهای دما و انرژی که در مفهوم جمعی آنها پیش می‌آید پریده‌ایم. اما نکته اصلی حاصل است: هرچه انرژی بیشتری موجود باشد، تعداد راههایی که سیستم می‌تواند آن را ذخیره کند بیشتر خواهد بود. به این علت است که گرم کردن یک سیستم همیشه آنتروپی را افزایش می‌دهد.

دانشجو: به نظر می‌رسد که این برداشت ربطی به بی‌نظمی موضعی نداشته باشد؟

استاد: نه. ندارد. زیرا همان طور که شما در ابتدای بحثمان اشاره کردید، بی‌نظمی توزیع فضایی گاز نئون در یک دما بیشتر از دمای دیگر نمی‌شود. در بعضی کتابهای شیمی عمومی نویسنده می‌گوید تا تصور بی‌نظمی توزیع انرژی را با تصور بی‌نظمی فضایی یکی کند، اما من فکر نمی‌کنم که این کار در بسیاری از مواقع موفقیت‌آمیز باشد.

دانشجو: فکر می‌کنم حالا موضوع گاز نئون را فهمیده باشم ولی حدس می‌زنم اصلاً برایم روشن نشده باشد که دخالت بی‌نظمی موضعی چگونه است. آیا شما مدعی هستید که بی‌نظمی موضعی اصلاً در مقدار آنتروپی دخالتی ندارد.

استاد: نه. بسیار مشکل خواهد بود. درست است که ما وقتی

آنتروپی سیستم را حساب می‌کنیم ندرتاً به وضوح بی‌نظمی موضعی را در نظر می‌گیریم؛ ولی تقریباً ۱۰۰٪ به ذخیره انرژی توجه داریم. از طرف دیگر غالباً اتفاق می‌افتد که عواملی که به تعداد راههای بیشتری برای ذخیره انرژی و در نتیجه آنتروپی بیشتر منجر می‌شوند به بی‌نظمی موضعی بیشتر خیز می‌انجامند. چون ما می‌توانیم بی‌نظمی موضعی را با سهولت بیشتر در ذهن مجسم کنیم این میل در ما به وجود می‌آید که آن را به صورت یک قاعده کلی به ظاهر صحیح به کار ببریم و بگوییم با افزایش آنتروپی بی‌نظمی موضعی بیشتر می‌شود. فرض کن که ما ناچار بودیم اندازه جعبه محتوی ۱۰ اتم نئون را کم کنیم، این امر چه اثری بر انرژیهای مجاز (یک بعدی) می‌داشت؟

دانشجو: اجازه بدهید فکر کنم. به نظر من با کوچکتر شدن جعبه، ترازهای انرژی مجاز بالا می‌رفت و از هم دورتر می‌شد. زیرا ما می‌باید طول موجهای دوبروی کوتاهتری به کار می‌بردیم تا آنها را با جعبه جور کنیم.

استاد: عالی است! حالا فرض کنیم که اندازه جعبه را به قدری کاهش داده‌ایم که انرژیهای مجاز آن دوبرابر یعنی ۶ واحد، ۱۶ واحد و غیره شده‌است. در حالت قبل ۱۵ تا ۱۷ واحد انرژی می‌توانست به چهار طریق ذخیره شود، اما در این حالت جدید به چند طریق؟ دانشجو: فقط به یک طریق، یک مولکول ۱۶ واحد داشته باشد.

یعنی برای همان مقدار انرژی، جعبه کوچکتر آنتروپی کمتری دارد. استاد: درست است. شما این مطلب را از توجهی که به انرژیها کردید دریافتید. اگر به مواضع توجه داشتید چگونه می‌شد؟

دانشجو: با کوچکتر شدن جعبه، امکان بی‌نظمی موضعی کمتر می‌شود، پس این دلیل نیز به من می‌فهماند که آنتروپی جعبه کوچک کمتر است.

استاد: پس می‌بینید که مطلب از چه قرار است؟ اگر یک گاز ایده‌آل امکان داشته باشد که در خلأ انبساط پیدا کند، خودبه‌خود منبسط خواهد شد. تحلیل از طریق انرژی، مطلب را مربوط به این واقعیت می‌داند که پس از انبساط، حجم بیشتر موجب به هم نزدیکتر شدن ترازهای انرژی انتقالی می‌شود و این به نوبه خود امکان راههای بیشتری برای ذخیره شدن انرژی فراهم می‌آورد؛ پس آنتروپی بیشتری می‌شود. تحلیل از طریق بی‌نظمی موضعی امکان بیشتر شدن بی‌نظمی انتقالی را در نظر می‌گیرد و باز به این نتیجه می‌رسد که آنتروپی بیشتری می‌شود. دید دوم آسانتر و از لحاظ آموزشی در سطوح مقدماتی عامه‌پسند است. ولی همچنان که مثال نئون نشان می‌دهد، همیشه قابل اعتماد نیست.

دانشجو: فکر می‌کنم حالا مطلب دستگیرم شده باشد. وقتی اندیشه‌ها به این شکل به هم می‌رسند خیلی جالب می‌شود.

استاد: من فکر می‌کنم جالبتر از آن مواردی است که سیستم به جای آنکه فقط حجمش تغییر کند، تغییر خصوصیت دهد.

دانشجو: منظور شما یک واکنش شیمیایی است؟

استاد: شاید. حتی می‌توانیم یک تغییر فاز، مثلاً ذوب شدن یخ را در نظر بگیریم.

دانشجو: من در این مورد، تحلیل از طریق بی‌نظمی موضعی را بسیار آسانتر می‌بینم؛ یخ منظم و آب بی‌نظم است.

استاد: بله. همین طور است. در واقع هر شیمی‌دانی که می‌شناسم

به همین ترتیب فکر می‌کند. ولی اگر بخواهید تغییر آنژیوتروپی این فرایند را محاسبه کنید، باید این کار را بر حسب سطوح انرژی و تعداد راههای ذخیره شدن انرژی انجام دهید، بدون آنکه توجه آشکاری به احتمالات موضعی داشته باشید.

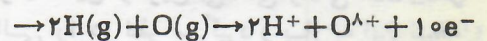
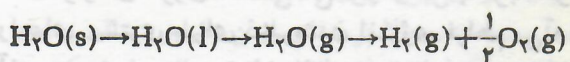
دانشجو: متأسفانه من نمی‌فهمم که چگونه این تحلیل، به افزایش آنژیوتروپی ذوب شدن یخ منجر می‌شود. منظورم این است که مطمئن هستم این طرد می‌شود، ولی نمی‌دانم چرا این طور می‌شود.

استاد: بله. پیچیده به نظر می‌رسد. ولی راه آسانی برای حل این معمای ماده وجود دارد. وقتی یخ ذوب می‌شود، قیدهای حرکت مولکولی برداشته می‌شود. در یخ مولکولها فقط می‌توانند حرکت ارتعاشی داشته باشند ولی در مایع می‌چرخند. سطوح انرژی ارتعاش و چرخش کوانتیده‌اند، ولی سطوح انرژی ارتعاش نسبت به سطوح انرژی چرخش بسیار از هم دورترند. پس فاصله سطوح انرژی در آب مایع، نسبت به یخ نزدیکتر است و بنابراین راههای ذخیره انرژی بیشتر و آنژیوتروپی زیادتر است.

دانشجو: پس همین توضیح برای بخار شدن آب هم مناسب است؟
استاد: بله. باین تفاوت که در اینجا این طرف و آن طرف رفتن مولکولها در مایع (که ما می‌توانیم آن را ارتعاش یا انتقال در یک جعبه کوچک بنامیم)، به حرکت انتقالی در یک حجم بسیار زیادتر تبدیل می‌شود. سطوح انرژی حرکت انتقالی حاصل بسیار به هم نزدیک‌اند؛ بنابراین بار دیگر به افزایش آنژیوتروپی می‌رسیم. البته، بی‌نظمی موضعی نیز افزایش می‌یابد.

دانشجو: آیا برای چنین فرایندهایی برداشت بی‌نظمی موضعی قابل اعتماد است؟

استاد: بله. شکستن پیوندهایی که مولکولها و اتمها را محدود می‌کند، موجب کاهش تعداد وجوه ارتعاشی و افزایش تعداد وجوه چرخشی و انتقالی می‌شود؛ و همین امر موجب افزایش تعداد سطوح انرژی کم فاصله و در نتیجه موجب افزایش آنژیوتروپی می‌گردد. این امر بی‌نظمی موضعی را نیز افزایش می‌دهد. در هر یک از مراحل فرایند زیر آنژیوتروپی زیاد می‌شود.



در این فرایند ما از سیستمی بدون حرکت انتقالی به سیستمی که فقط حرکت انتقالی دارد می‌رسیم.

دانشجو: آنچه را که فرمودید فهمیدم ولی هم‌اکنون مشکل دیگری برای پیش آمدن آن در فرایندهای خود به خود آنژیوتروپی افزایش می‌یابد، چرا یخ آن طور که در فرایند مذکور مشخص شد، به طور خود به خود به هسته‌ها و الکترونهای جدا از هم تبدیل نمی‌شود؟

استاد: پرسش خوبی است. پاسخ این است که اگر اختیار داشته باشد این کار را می‌کند؛ ولی این اختیار را ندارد مگر آنکه انرژی لازم برای شکستن پیوندهای آن فراهم آید. در دماهای فوق‌العاده زیاد که سیستم می‌تواند به شکل اتمهای O و H در حال پرواز یا به شکل H_2 و O_2 گاز یا به شکلهای دیگر، شبیه یخ باشد، من تضمین می‌کنم که یخ نخواهد بود! بلکه به صورت تعادلی میان

H_2 , O, H_2O , $\text{H}_2\text{O}(g)$ خواهد بود. هر چه آن را داغتر کنیم بیشتر به صورت H و O خواهد بود و در دماهای فوق‌العاده زیاد به صورت پلاسمایی از یونها و الکترونها درمی‌آید.

دانشجو: البته، باید به این مطلب برخورد کرده باشم. اما در همین زمینه سؤال دیگری برایم مطرح می‌شود که مأخذ آن یکی از کتابهای سال اول است. موضوع مربوط به الماس و گرافیت است. در این کتاب گفته شده است که الماس ساختاری منظمتر از گرافیت دارد و بنابراین آنژیوتروپی الماس کمتر است. من مطمئن نیستم که بتوانم بگویم الماس نظم بیشتری دارد. به نظر من هر دو، ساختار کاملاً منظمی دارند.

استاد: من می‌خواهم شما را تشویق کنم که درگیر یک کار علمی شوید. استعداد خوبی برای دانستن مجهولات خود دارید. واقعیت قضیه این است که نمی‌توان گفت الماس منظمتر از گرافیت است. هر بلور کامل، کامل است.

دانشجو: آیا آنژیوتروپی الماس کمتر از گرافیت است؟

استاد: بله، در هر درجه معینی. در صفر کلوین هر دو به یک طریق وجود دارند و بنابراین آنژیوتروپی هر دو آنها صفر است. نادرستی این کتاب نمونه خوبی برای لغزنده بودن استدلال بی‌نظمی موضعی است. نویسنده می‌داند که گرافیت، آنژیوتروپی بیشتری دارد (مثلاً در دمای اتاق). بنابراین، این طور نتیجه‌گیری می‌کند که نظم بلور گرافیت از بلور الماس کمتر است و این حرف معنی ندارد.

دانشجو: اما چرا آنژیوتروپی گرافیت، در دمای اتاق، از آنژیوتروپی الماس بیشتر است؟

استاد: اتمهای کربن در این دو بلور چه نوع حرکتی دارند؟

دانشجو: هر دو جامدند، بنابراین حرکت آنها ارتعاشی است.

استاد: آیا هر دو در شرایط یکسان ارتعاش می‌کنند؟

دانشجو: حدس می‌زنم، نه؛ زیرا از لحاظ پیوند با هم تفاوت دارند. در الماس، هر کربن در یک آرایش چهار وجهی با چهار کربن دیگر پیوند دارد. اما در گرافیت، شبیه به ورقه‌های متعددی است که از ورقه‌های بنزنی جوش خورده به هم ساخته شده باشد.

استاد: بسیار خوب. سختی الماس به همین دلیل است. هر اتم در جای خود قید محکمی دارد. گرافیت بسیار نرمتر است؛ زیرا ورقه‌ها با اتصال ضعیفتری به هم پیوسته‌اند. در پیوندهای محکمتر فواصل ترازهای انرژی از هم بازتر است (شبیه جعبه‌های کوچکتر)؛ پس ترازهای انرژی ارتعاشی در الماس نسبت به گرافیت از هم بازتر است. بنابراین...

دانشجو: بنابراین، گرافیت راههای بیشتری برای ذخیره یک مقدار معین انرژی دارد و به همین دلیل آنژیوتروپی آن بیشتر است.
استاد: دقیقاً همین طور است. گاهی چنین استدلال می‌شود که چون گرافیت پیوندهای ضعیفتری دارد، اتمها در فواصل بزرگتری ارتعاش می‌کنند و بنابراین بی‌نظمی موضعی در گرافیت بیشتر از الماس است. این درست است، ولی به نظر من اطاله استدلال است. این امر حتی در صفر کلوین که آنژیوتروپیها برابرند نیز درست است؛ بنابراین همراه کننده به نظر می‌رسد.

دانشجو: شما به من یک سیستم، یعنی سیستم نئون را نشان دادید که افزایش آنژیوتروپی با افزایش بی‌نظمی موضعی همراه نبود و چند سیستم دیگر را نشان دادید که با افزایش بی‌نظمی موضعی همراه

بود. آیا هرگز اتفاق می افتد که يك فرایند خود به خود با کاهش بی نظمی موضعی خالص سیستم و محیطش همراه باشد؟
استاد: من می توانم راهی برای ساختن يك مثال پیدا کنم.
دانشجو: چگونه می توانید؟

استاد: از همان طرف محکم نئون به عنوان يك چاه گرمایی استفاده می کنیم. این ظرف را به سرمای خیلی زیاد می رسانیم. فرض کنید دمای این ظرف ۲۰۰K و جدارهای ظرف رساناست. این ظرف را از همه چیز جدا می کنیم مگر لایه آبی که بر دیواره آن می نشیند. آب خود به خود منجمد می شود و بلورهای یخ تولید می کند که نشانه کاهش بی نظمی موضعی است. گرمای ذوب در نئون جاری می شود و آنتروپی آن را بالا می برد؛ ولی بی نظمی موضعی آن را تغییر نمی دهد. نتیجه کلی يك فرایند خود به خود و کاهش بی نظمی موضعی است.

دانشجو: با این مثال به نظر می رسد این ادعا، که برای يك فرایند خود به خود باید بی نظمی کاهش یابد، ضربه شدیدی می خورد.
استاد: بله مثال تعرضی تشنگی است.

دانشجو: خیلی به من کمک کردید. فکرمی کنم حالا بهتر فهمیده باشم که بی نظمی موضعی چگونه به آنتروپی مربوط می شود.

استاد: حالا چگونه مطلب را جمع بندی می کنید؟

دانشجو: اجازه بدهید فکر کنم... آنتروپی در واقع مقیاسی از تعداد راههایی است که انرژی می تواند در يك سیستم ذخیره شود...

استاد: بله، خوب...

دانشجو: ... و اگر ترازهای انرژی بیشتری برای ذخیره شدن انرژی موجود باشد، راههای بیشتری برای ذخیره شدن وجود خواهد داشت.

استاد: عالی است و این چگونه با بی نظمی موضعی مربوط می شود؟

دانشجو: غالب فرایندهایی که تصور می کنیم بی نظمی موضعی بیشتری ایجاد می کنند، مانند انبساط گاز یا ذوب شدن جامدات، ترازهای انرژی قابل استفاده بیشتری نیز به وجود می آورند.

استاد: شما این مطلب را خوب فهمیدید. آیا حالا می توانید بگویید گاز نئونی که در آغاز بحث مطرح کردید چرا وقتی در حجم ثابت گرم می شود، آنتروپی آن افزایش می یابد؟

دانشجو: ... هیچ اتفاقی در ترازهای انرژی نمی افتد... آها! در این مورد فقط ما انرژی بیشتری اضافه می کنیم، بنابراین طبیعتاً راههای بیشتر و بیشتری برای ذخیره انرژی در میان ترازهای موجود می یابیم.

استاد: عالی است! پس می بینید که در کار آنتروپی دو فرینه (دو حالت حداکثر) دخالت دارد. یکی افزایش انرژی به سیستم بدون تغییر ترازهای انرژی و دیگری تغییر ترازهای انرژی يك سیستم متغیر در حضور مقدرات ثابتی از انرژی.

دانشجو: و مخلوطی از این دو فرینه.

استاد: بله. و مشکل استدلال بی نظمی موضعی این است که در واقع فقط با فرینه دوم (سیستم متغیر با ترازهای انرژی متغیرش) سروکار دارد. به همین علت است که شما در مورد مثال نئون دچار اشکال می شوید. این از نوع دیگری است.

دانشجو: حالا می فهمم که نظم موضعی فقط بخشی از داستان

است.

استاد: بله، همین طور است. در واقع، می توان گفت که هواخواهی شدید از تشخیص آنتروپی با نظم موضعی به نوعی شیطنت علمی انجامیده است.

دانشجو: منظور شما چیست؟

استاد: بعضیها ادعا می کنند که تشکیل نخستین مولکولهای همتاساز (DNA اولیه) نمی تواند از طریق فرایندهای طبیعی صورت گرفته باشد؛ زیرا شامل افزایش نظم خود به خود می شود و این با قانون دوم مغایرت دارد.

دانشجو: اوه، بله. این گفته را قبلاً شنیده ام. پس شما می خواهید بگویید که این استدلال اشتباه است؛ زیرا آنان فقط به جنبه بی نظمی موضعی توجه داشته اند. این طور نیست؟

استاد: دقیقاً همین طور است. فرایند مذکور مثل تشکیل دانه های برف در هوای مرطوب است. بهتر است این فرایندها را معجزه آسا را تحلیل کنیم. وقتی دانه های برف تشکیل می شود چه روی می دهد؟
دانشجو: خوب، نظم ماده افزایش می یابد و بنا بر این انتظار ما این است که آنتروپی آن کاهش یابد.

استاد: در مورد راههای توزیع انرژی چه؟

دانشجو: چون يك جسم جامد تشکیل می گردد، حرکت مولکولی محصور و متقید می شود. آه بله، همان طور که شما قبلاً گفتید، وجوه چرخشی حرکت از دست می رود و حرکتهای ارتعاشی به وجود می آید. در واقع، چون ما از فاز گازی شروع کرده ایم، حدس می زنم که حرکتهای انتقالی نیز از دست رفته باشند.

استاد: عالی است. و همان طور که پیش از این دیدیم ترازهای انرژی ارتعاشی از هم دورترند و بنا بر این راههای زیادی برای ذخیره انرژی نداریم.

دانشجو: درست است. پس با این تحلیل آنتروپی نیز کاهش می یابد؛ ولی تشکیل دانه های برف خود به خود صودت می گیرد. اجازه بدهید... و این بدان علت است که گرمای ذوب آن آزاد می شود!

استاد: بله. این گرما چه می شود؟

دانشجو: این گرما به هوای سرد می رود و گرم شدن هوا موجب می شود که آنتروپی آن بالا رود.

استاد: حالا مطلب را دریافته اید. اگر هوای محیط به قدر کافی سرد باشد، افزایش آنتروپی در آنجا بیشتر از کاهش آنتروپی در تشکیل دانه های برف است؛ و فرایند خود به خود روی می دهد.

دانشجو: مشکل من در اول این بود که فقط درباره دانه های برف فکر می کردم.

استاد: این کار خطرناکی است هر جا دیدیم که فرایند خود به خود نظم موضعی ایجاد می کند، باید گوش به زنگ افزایش راههای ذخیره شدن انرژی ملازم آن باشیم. غالباً این فرایند ملازم، جاری شدن گرما از جسم سرد به جسم گرم است که به سهولت از زیر چشم خارج می شود. طبیعت با تمهیدات سحرآمیز خود ما را به حیرت وامی دارد. بایک دست در ماده نظم ایجاد می کند و با دست ناپیدای دیگر محجوبانه و بدون اشکال گرما را منتقل می کند.

دانشجو: وای! چقدر جالب...

استاد: من منتظر فرصتی بودم که آن را به کار بگیرم.

دانشجو: استاد، از فرصتی که بمن دادید بسیار متشکرم. اگر پرسشهای دیگری نیز داشته باشم باز هم می توانم مزاحم شما بشوم؟
استاد: حتماً. من از گفتگو با شما لذت می برم.

ترجمه احمد خواجه نصیر طوسی

• Entropy: conceptual disorder
John p. Lowe
Journal of Chemical Education, May 1988

دانشجو: حدس می زنم مشکل من این بوده که استدلالهای مبتنی بر بی نظمی موضعی نمی گذاشته است که به جریان گرما توجه کنم.
استاد: بی نظمی موضعی، در حالی که غالباً راه مناسبی برای پیشگویی زیاد شدن یا کم شدن تعداد راههای ذخیره شدن انرژی است ولی در واقع از توجه روشن و صریح به انرژی احتراز می کند و این کار را خراب می کند. این احتراز از آنچه که واقعاً آنتروپی را کنترل می کند موجب شده است که بعضی از نویسندگان بدون بدگمانی به طرف مثالهایی مانند اتاق آشفته، یا خرده ریزهای پراکنده روی آورند. مثالهایی که در علوم فیزیکی به کار رفته است و چندان ارتباطی هم با آنتروپی ندارد.

پیکربندی D، L - را در ساختارهای هاورث چگونه تعیین کنیم؟

برای تعیین پیکربندی کربوهیدراتها قواعد دقیقی ارائه شده است. که بعضاً برای دانشجویان مبتدی بسیار پیچیده است. در زیر مجموعه قواعدی ساده برای تعیین شیمی فضایی کربوهیدراتها با استفاده از تصویر هاورث ارائه شده است. با این قواعد، می توان تصویر را در هر جهتی روی کاغذ قرار داد. درستی این قواعد را می توان به سادگی با استفاده از الگوهای مولکولی و تعریفی که در زیر برای قند D می کنیم به اثبات رسانیم. قند D، قندی است که در آن گروه هیدروکسی ماقبل آخر درست راست مستقر شود اگر زنجیر کربوهیدرات به صورت قائم و کربنی که بیشتر اکسایش پیدا کرده در بالا قرار گرفته باشد.

۱- برای قندهای پنج کربنی در حلقه های فودانوز و قندهای شش کربنی در حلقه های پیرانوز. در این حالت گروه هیدروکسیل مرجع D و L بخشی از حلقه است.

الف) اگر حرکت در جهت عقربه های ساعت در حلقه، از اکسیژن شروع شود و نخست با کربن آنومری مواجه شویم و گروه هیدروکسی متیل روی آخرین کربن حلقه در موقعیت بالا قرار داشته باشد، قند ایزومر D است؛ اگر گروه هیدروکسی متیل پایین باشد، قند L است.

ب) اگر در جهت عکس عقربه های ساعت حرکت کنیم و نخست با کربن آنومری مواجه شویم و گروه هیدروکسی متیل بالا باشد به معنی L و اگر هیدروکسی متیل پایین باشد به معنی D است.

ج) در هر يك از موارد بالا که هیدروکسیل آنومری همجهت با هیدروکسی متیل باشد آنومر بتاست. البته آنومر آلفا در جهت عکس قرار دارد.

۲- برای آلدوزهای پنج کربنی دکتوزهای شش کربنی در حلقه های پیرانوز. در این حالت هیدروکسیل مرجع L و D بخشی از حلقه نیست.

الف) اگر از اکسیژن در جهت عقربه های ساعت حرکت کنید و با کربن آنومری مواجه شوید و آخرین هیدروکسیل پایین باشد آن قند D است؛ اگر آخرین هیدروکسیل در بالا قرار گرفته باشد، آن قند L است.

ب) اگر شما برای رسیدن به کربن آنومری، مجبور به حرکت در خلاف عقربه های ساعت باشید و آخرین هیدروکسیل پایین باشد، آن قند L و اگر بالا باشد D است.

ج) در هر يك از موارد بالا که هیدروکسیل آنومری در همان جهت آخرین هیدروکسیل باشد، آنومر آلفاست و در آنومر بتا آن هیدروکسیل در جهت عکس قرار دارد.

۳- همیشه می توان کربن آنومری را که تنها کربن متصل به دو اکسیژن در حلقه است، شناسایی کرد. قواعد فوق هم برای تصویر هاورث و هم برای تصویر صندلی- قایق کارایی دارد.

ترجمه فاطمه آقاچانی

• Journal of Chemical Education, September 1988