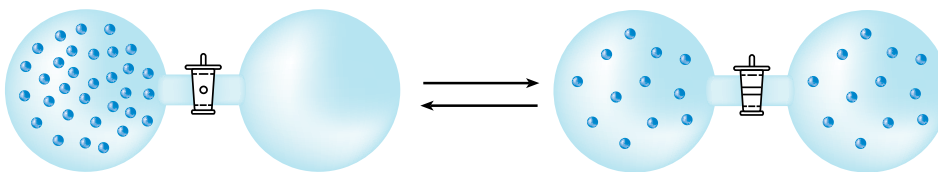


شکل ۲۷- فرایندهای خود به خود و غیر خود به خود

هنگامی که یک سامانه مانند لیوان محتوی  $200 \text{ mL}$  آب با دمای  $9^\circ \text{C}$  در اتاق است، پس از مدتی دمای آن به  $25^\circ \text{C}$  می‌رسد و با دمای محیط (اتاق) برابر می‌شود. در این فرایند کاهش انرژی درونی لیوان جای برابر با افزایش انرژی درونی محیط است ( $\Delta E_{\text{محیط}} = -\Delta E_{\text{سامانه}}$ ). هرچند ناممکن است اما فرض کنید یک لیوان آب محتوی  $200 \text{ mL}$  آب با دمای  $25^\circ \text{C}$  در اتاق پس از مدتی به دمای  $9^\circ \text{C}$  برسد! در این فرایند نیز افزایش انرژی درونی لیوان آب برابر با کاهش انرژی درونی محیط است ( $\Delta E_{\text{سامانه}} = -\Delta E_{\text{محیط}}$ ). بدیهی است این فرایند و وارونه آن، هر دو از دیدگاه قانون اول ترمودینامیک مجازند؛ اما تنها فرایند هم‌دما شدن لیوان آب  $9^\circ \text{C}$  با محیط، خود به خود انجام می‌شوند و فرایند وارونه آن (رسیدن دمای لیوان آب از  $25^\circ \text{C}$  به  $9^\circ \text{C}$ ) خود به خود نیست!

بسیاری از واکنش‌های شیمیایی همانند سوختن هیدروکربن‌ها، خنثی شدن اسید و باز، واکنش فلزهای قلیایی با آب و ... تنها در یک جهت خود به خود پیش می‌روند (واکنش‌های یک سویه). پرسش این است که کدام کمیت ترمودینامیکی جهت انجام فرایندهای خود به خود را از میان فرایندهای مجاز، از دیدگاه قانون اول را پیش‌بینی می‌کند؟ این کمیت ترمودینامیکی، آنتروپی (S) نام دارد و خواهید دید که یک کمیت مقداری و تابع حالت است.

در آغاز بحث سامانه منزوی محتوی  $1 \text{ mol}$  گاز هلیوم (شکل ۲۸) در نظر بگیرید.



شکل ۲۸- سامانه منزوی محتوی گاز هلیوم

با باز شدن شیر میان دو حباب، گاز هلیوم در دو حباب پخش می‌شود و همه فضای دو حباب را اشغال می‌کند. با این که انرژی درونی سامانه ثابت می‌ماند ( $\Delta E_{\text{سامانه منزوی}} = 0$ ) اما هر یک از اتم‌های گاز هلیوم حجمی دو برابر حجم نخست در اختیار دارند. در واقع راه‌های توزیع انرژی (و ذره‌ها) در سامانه افزایش یافته است. توجه کنید که دلیل پیشرفت خود به خود این فرایند، کاهش انرژی درونی سامانه نیست؛ بلکه با ثابت ماندن انرژی درونی سامانه، راه‌های توزیع انرژی و ذره‌ها در سامانه افزایش یافته است. از سوی دیگر هنگامی که شیر میان دو حباب بسته بود و گاز هلیوم در یک حباب جای داشت، دارای کارایی و کیفیت انرژی (و نه مقدار انرژی) بالاتری بود تا هنگامی که شیر میان دو حباب باز شد و گاز در دو حباب پخش گردید.

گفته‌های بالا نشان می‌دهد، هنگامی که انرژی درونی ثابت است، با توزیع انرژی و ذره‌ها در سامانه، کیفیت انرژی کاهش می‌یابد. به دیگر سخن کاهش کیفیت انرژی با توزیع انرژی در سامانه، خودنمایی می‌کند. از این پس کمیت وابسته به این ویژگی را با نام آنتروپی می‌خوانیم. یک کمیت ترمودینامیکی که پیامد قانون دوم ترمودینامیک است.

اگر بخواهیم از شکل (۲۸) و تفسیر پس از آن نتیجه‌ای در یک سطر بیان کنیم، می‌توان گفت: «آنتروپی یک سامانه منزوی با انجام فرایند خود به خودی، افزایش می‌یابد».

نخستین بار رودلف کلوزیوس دانشمند آلمانی مفهوم آنتروپی را برای توجیه جهت انجام خودبه‌خودی فرایندهای فیزیکی و شیمیایی ارائه کرد. امروزه در قانون دوم ترمودینامیک<sup>۱</sup> از آنتروپی به عنوان معیاری برای توجیه انجام خود به خودی فرایندهای طبیعی یاد می‌شود.

یکی از روش‌های توصیف و بیان تغییر آنتروپی سامانه در یک فرایند، شمارش راه‌های توزیع ذره‌ها (اتم‌ها یا مولکول‌ها)ی سازنده آن است که می‌توانند آرایش یابند. در واقع این روش توصیف یک خاصیت ترمودینامیکی ماکروسکوپی بر حسب رفتار میکروسکوپی یا مولکولی است.

سامانه منزوی دارای دو حباب مجزا محتوی شش اتم گاز هلیوم یکسان (تمیز ناپذیر و غیر قابل تشخیص از یکدیگر) در یکی از حباب‌ها را در نظر بگیرید. با باز شدن شیر میان دو حباب، اتم‌های گاز هلیوم می‌توانند در حباب پخش شوند و همه فضای آن را اشغال کنند. در هر لحظه هر اتم هلیوم می‌تواند در حباب سمت چپ یا حباب سمت راست باشد. از آنجا که حجم دو حباب برابر است، شانس و احتمال یکسانی برای این اتم وجود دارد که در یکی از دو حباب باشد.

جدول شماره ۳ هفت آرایش گوناگون (از I تا VII) را برای توزیع این شش اتم هلیوم در دو حباب

نشان می‌دهد. برای نمونه در ریز حالت I، همه شش اتم هلیم در حباب سمت چپ هستند ( $n_1 = 6$ ) و هیچ اتمی در حباب سمت راست نیست ( $n_2 = 0$ ). به این ترتیب هر آرایش تعداد راه‌های در دسترس گوناگونی برای توزیع اتم‌ها دارد. به هر یک از این راه‌های توزیع در هر آرایش، یک ریز حالت<sup>۲</sup> می‌گویند.

برای محاسبه<sup>۳</sup> W (چندگانگی یا تعداد ریز حالت‌ها در یک آرایش)

$$W = \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!}$$

می‌توان از رابطه<sup>۴</sup> استفاده کرد.

توجه کنید که  $1! = 0! = 1$  است.

جدول ۳- تعداد ریز حالت‌ها برای توزیع شش اتم هلیم در دو حباب

آرایش	$n_1$	$n_2$	تعداد ریز حالت‌ها (W)
I	6	0	1
II	5	1	6
III	4	2	15
IV	3	3	20
V	2	4	15
VI	1	5	6
VII	0	6	1

بنابراین شمار کل ریز حالت‌ها برابر با ۶۴ می‌شود.

جدول ۴- تعداد ریز حالت‌ها و احتمال وقوع برای توزیع شش اتم هلیم در دو حباب

آرایش	$n_1$	$n_2$	W	محاسبه <sup>۵</sup> W	احتمال وقوع کل ریز حالت‌ها ( $\frac{W}{64}$ )
I	6	0	1	$(6! / 6! 0!) = 1$	$\frac{1}{64} = 0.015625$
II	5	1	6	$(6! / 5! 1!) = 6$	$\frac{6}{64} = 0.09375$
III	4	2	15	$(6! / 4! 2!) = 15$	$\frac{15}{64} = 0.234375$
IV	3	3	20	$(6! / 3! 3!) = 20$	$\frac{20}{64} = 0.3125$
V	2	4	15	$(6! / 2! 4!) = 15$	$\frac{15}{64} = 0.234375$
VI	1	5	6	$(6! / 1! 5!) = 6$	$\frac{6}{64} = 0.09375$
VII	0	6	1	$(6! / 0! 6!) = 1$	$\frac{1}{64} = 0.015625$
				مجموع ریز حالت‌ها = 64	مجموع احتمال‌ها = 1

در حالت کلی اگر  $N$  اتم هلیم یکسان موجود باشند که  $n_1$  اتم در حباب سمت چپ و  $n_2$  اتم در حباب سمت راست توزیع شده باشند ( $N = n_1 + n_2$ )، اتم نشان دار شماره ۱ می تواند از شش راه مستقل با دیگر اتم ها در دو حباب توزیع شود. اتم نشان دار شماره ۲، می تواند از پنج راه مستقل با دیگر اتم در دو حباب، اتم نشان دار شماره ۳... توزیع شوند. کل راه هایی که این شش اتم می تواند هنگامی است که هر شش اتم نشان دار و تمیزپذیر باشند. اگر این اتم ها از هر نظر یکسان و تمیزناپذیر باشند، همه این  $720$  ریزحالت متفاوت نیستند و تعداد ریزحالت های متفاوت، بسیار کمتر از  $720$  است.

فرض کنید اتم های هلیم نشان دار و تمیزپذیرند. در این صورت برای  $n_1 = 4$  تعداد ریزحالت ها،  $24 = 4!$  و برای  $n_2 = 2$ ، تعداد ریزحالت برابر با  $2! = 2$  است. حال اگر همه شش اتم هلیم از هر نظر یکسان و تمیزناپذیر باشند، باید  $720$  ریزحالت به  $24$  و به  $2$  تقسیم شوند؛ از این رو:

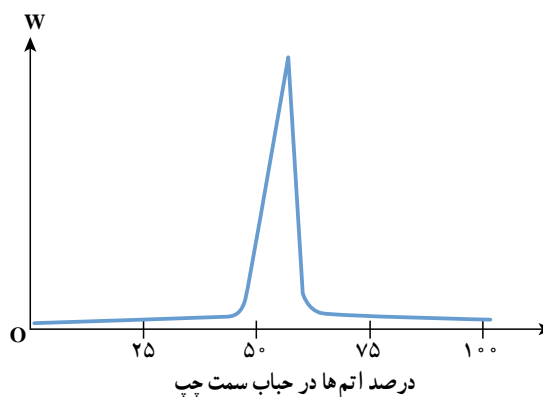
$$W_{4,2} = \frac{N!}{n_1!n_2!} = \frac{6!}{4!2!} = 15$$

در واقع آرایش  $n_1 = 4$  و  $n_2 = 2$  یا آرایش  $(4,2)$  دارای ۱۵ ریزحالت مستقل است و نشان دهنده آرایش III در جدول ۴ است.

آنچه اهمیت دارد، این است که همه ریزحالت ها، احتمال یکسان دارند. به دیگر سخن اگر عکس های فوری و زیادی از شش اتم هلیم درون سامانه هنگام جابه جایی آنها در دو حباب بگیریم، سپس تعداد دفعه های هر ریزحالت رخ داده را بشماریم درمی یابیم که هر  $64$  ریزحالت در سامانه به طور برابر رخ می دهند. در واقع سامانه زمان یکسانی را در هر  $64$  ریزحالت گذرانده است.

فراموش نکنید همه ریزحالت ها وجود دارند؛ ولی آرایش های گوناگون، دارای تعداد ریزحالت های گوناگونی هستند. از این رو همه آرایش ها احتمال وقوع یکسانی نخواهند داشت. برای نمونه آرایش IV دارای  $20$  ریزحالت با احتمال  $\frac{20}{64} = 0.3125$ ، محتمل ترین آرایش است. این بدان معنا است که سامانه  $31/25\%$  از زمان را در آرایش IV بوده است. آرایش I و VII هر یک با احتمال  $0.15625$ ، کمترین احتمال وقوع را دارند؛ زیرا سامانه تقریباً  $1/6$  از زمان را در هر یک از این آرایش ها به سر برده است.

بررسی این نمونه از توزیع ذره ها نشان می دهد، بیشتر ریزحالت ها متعلق به آرایشی است که در آن ذره ها به طور مساوی در دو حباب سامانه توزیع می شوند (نمودار ۹).



نمودار ۹- توزیع ریزحالت اتم‌ها در سامانه. این نمودار تعداد ریزحالت بر حسب درصدهای گوناگون از اتم‌های موجود در یک حباب از سامانه را نشان می‌دهد. هر چه  $N$  (تعداد کل ذره‌های موجود در سامانه) به  $10^{23} \times 6/0.22$  نزدیک‌تر باشد، قله مرکزی باریک‌تر و تیزتر می‌شود.

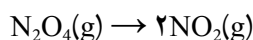
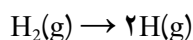
نخستین بار لودویک بولتزمن فیزیکدان اتریشی رابطه میان آنتروپی ( $S$ ) و شمار ریزحالت‌ها ( $W$ ) در یک آرایش را به صورت زیر ارائه کرد:

$$S = k \ln W$$

در این رابطه  $k$ ، ثابت بولتزمن برابر با  $1/38 \times 10^{-23} \text{ J. K}^{-1}$  و  $\ln$ ، لگاریتم طبیعی را نشان می‌دهد. این رابطه توصیف آماری آنتروپی را نشان می‌دهد. براساس این رابطه، جدول آرایش‌های I تا VII به صورت زیر تکمیل می‌شود:

آنتروپی ( $S = k \ln W$ )	احتمال وقوع ( $p = \frac{w}{W_{\text{کل}}}$ )	تعداد ریز حالت ( $W$ )	$n_2$	$n_1$	آرایش
۰	$\frac{1}{64}$	۱	۰	۶	I
$2/47 \times 10^{-23} \text{ J. K}^{-1}$	$\frac{6}{64}$	۶	۱	۵	II
$3/74 \times 10^{-23} \text{ J. K}^{-1}$	$\frac{15}{64}$	۱۵	۲	۴	III
$4/13 \times 10^{-23} \text{ J. K}^{-1}$	$\frac{20}{64}$	۲۰	۳	۳	IV
$3/74 \times 10^{-23} \text{ J. K}^{-1}$	$\frac{15}{64}$	۱۵	۴	۲	V
$2/47 \times 10^{-23} \text{ J. K}^{-1}$	$\frac{6}{64}$	۶	۵	۱	VI
۰	$\frac{1}{64}$	۱	۶	۰	VII

بر این پایه هر چه شمار اتم (ذره‌ها) در سامانه افزایش یابد، شمار ریزحالت‌های در دسترس برای هر آرایش بیشتر و در نتیجه آنتروپی بیشتر خواهد شد. این ویژگی نشان می‌دهد که آنتروپی (S) یک کمیت مقداری است. در واکنش‌های زیر شمار ذره‌ها در سامانه افزایش می‌یابد؛ از این رو  $\Delta S > 0$  است.



توجه کنید که مخلوط شدن گازها، مخلوط شدن مایع‌ها و انحلال اغلب مواد مایع و جامد در حلال‌ها با افزایش آنتروپی همراه‌اند ( $\Delta S > 0$ ).

### تعریف ترمودینامیکی آنتروپی

در این تعریف تغییر آنتروپی در یک فرایند با گرمای دادوستد شده رابطه مستقیم و با دمای ثابتی که در آن گرما دادوستد می‌شود، رابطه وارونه دارد.

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

این رابطه نشان می‌دهد که هر چه در دمای ثابت، گرمای بیشتری به یک سامانه معین سرازیر شود،  $\Delta S$  آن بزرگ‌تر خواهد شد.

برای نمونه اگر به سامانه‌ای محتوی 1 mol / $^{\circ}\text{C}$  گاز هلیوم در دمای  $27^{\circ}\text{C}$ ،  $3000\text{J}$  گرما داده شود:

$$\Delta S_1 = \frac{q_1}{T} = \frac{+3000\text{J}}{(273+27)\text{K}} = +10\text{J.K}^{-1}$$

در حالی که اگر به همین سامانه در دمای  $27^{\circ}\text{C}$  به اندازه  $1500\text{J}$  گرما داده شود:

$$\Delta S_2 = \frac{q_2}{T} = \frac{+1500\text{J}}{(273+27)\text{K}} = +5\text{J.K}^{-1}$$

این مقایسه نشان می‌دهد، در  $T = 300\text{K}$ :

$$q_1 > q_2 \rightarrow \Delta S_1 > \Delta S_2$$

از سوی دیگر هنگامی که گرمای یکسانی به دو سامانه در دمای ثابت داده می‌شود، سامانه‌ای که دمای ثابت کمتری دارد،  $\Delta S$  بزرگ‌تری خواهد داشت.

برای نمونه اگر به یک مول آب در  $27^{\circ}\text{C}$  به اندازه  $3000\text{J}$  گرما بدهیم:

$$\Delta S_1 = \frac{q}{T_1} = \frac{+3000\text{J}}{300\text{K}} = +10\text{J.K}^{-1}$$

اینک اگر به یک مول بخار آب در  $127^{\circ}\text{C}$  به اندازه  $3000\text{J}$  گرما بدهیم:

$$\Delta S_2 = \frac{q}{T_2} = \frac{+3000\text{J}}{400\text{K}} = +7.5\text{J.K}^{-1}$$

بررسی این نمونه‌ها نشان می‌دهد:

\* به ازای گرمای یکسان برای دو سامانه با مقدار ماده برابر، آن که دمای کمتری دارد،  $\Delta S$

بزرگ‌تری خواهد داشت.

\* اگر  $\Delta S$  برای دو سامانه متفاوت مدنظر باشد، رابطه  $\Delta S = \frac{q}{T}$  برای هر یک جداگانه محاسبه؛

سپس مقایسه می‌شود.

\* توجه کنید  $\Delta S = \frac{q}{T}$  تا هنگامی معتبر است که در سامانه تغییر حالت ماده رخ ندهد.

### پاسخ «فکر کنید» صفحه ۶۷

در این واکنش گرماگیر ( $\Delta H > 0$ ) با اینکه انرژی مصرف می‌شود، اما آنتروپی افزایش می‌یابد؛

زیرا با پیشرفت واکنش، مول‌های گازی (ذره‌های سازنده سامانه) افزایش و راه‌های توزیع انرژی و

ذره‌ها نیز در سامانه افزایش می‌یابد ( $\Delta S > 0$ ).

### پاسخ فکر کنید» صفحه ۶۸

۱- چون با انجام این واکنش مول‌های گازی (شمار ذره‌های سازنده سامانه) کاهش می‌یابد، از

این رو راه‌های توزیع انرژی و ذره‌ها در سامانه کاهش یافته و  $\Delta S < 0$  خواهد بود.

۲-  $\Delta S > 0$  است، زیرا در این واکنش از واکنش دهنده‌ها که موادی ساده (جامد + گاز) هستند

فراورده‌ای مرکب و گازی شکل تشکیل شده است. افزایش مول‌های گازی در سامانه نشان دهنده

افزایش آنتروپی است.