Jak należy rozumieć zdanie: entropia jest miarą nieporządku ?

Robert Hołyst

Instytut Chemii Fizycznej PAN

W potocznym rozumieniu wzrost entropii kojarzy się z nieporządkiem. II zasada termodynamiki często jest przedstawiana jako nieuchronne dążenie otaczającego nas świata do chaosu. Co więcej, drugą zasadę termodynamiki rozciąga się (niesłusznie) na cały Wszechświat prorokując tzw. śmierć cieplną Wszechświata równomiernie wypełnionego promieniowaniem i materią. Są to poglądy sprzeczne z założeniami termodynamiki, mechaniką statystyczną oraz symulacjami komputerowymi i eksperymentem. Główny błąd polega na przykładaniu potocznego rozumienia porządku do ścisłej definicji entropii oraz rozciąganiu drugiej zasady termodynamiki poza zakres jej stosowalności.

Przykładów na potoczne rozumienie porządku i nieporządku jest wiele. Jeśli rzeczy w pokoju są poukładane w równe kupki to mówimy o porządku, jeśli zaś porozrzucane to mówimy o nieporządku. Gdy żołnierze stoją w dwuszeregu to mówimy o porządku a jeśli rozejdą się po placu apelowym to postrzegamy ten stan w oddziale jako nieuporządkowany. Kryształ jest bardziej uporządkowany niż ciecz otrzymana po jego stopieniu ponieważ atomy w krysztale tworzą struktury regularne, tzn takie że każdy z atomów zajmuje określone miejsce w przestrzeni, tak jak równo rozstawieni na placu żołnierze. Natomiast w cieczy (n.p. woda) każda cząsteczka (n.p. H_2O) może swobodnie poruszać się w całej przestrzeni i dlatego postrzegamy ten stan jako stan nieporządku. Łaczymy pojęcie porządku z przestrzennym ładem i symetrią. Czy entropia i II zasada termodynamiki ma coś wspólnego z potocznie rozumianym porządkiem? II zasada mówi, że każdy układ izolowany dąży do takiego stanu, którego entropia jest największa. Stan ten nazywamy stanem równowagi termodynamicznej. Nie ma w drugiej zasadzie

termodynamiki ustalenia co do porządku lub nieporządku stanu równowagi termodynamicznej. Co więcej nie pojawia się też w ramach termodynamiki żadna ścisła definicja tych dwóch pojęć.

Wziąłem dwa bardzo popularne podręczniki akademickie: z chemii (P.W.Atkinsa *Chemia Fizyczna*) oraz z fizyki (R.Feynmanna *Wykłady z Fizyki tom I*), aby sprawdzić jak został tam przedstawiony związek między entropią a porządkiem. Pierwszy z nich (P.W. Atkins) napisał: *Ponieważ w trakcie krzepnięcia stopień uporządkowania cząsteczek drastycznie się zmienia , można oczekiwać, że przemianom fazowym towarzyszy zmiana entropii. Jeśli przemiana jest egzotermiczna jak w przypadku krzepnięcia to zmiana entropii jest ujemna. Spadek entropii jest zgodny z procesem uporządkowania układu.* Z kolei R.Feynmann był dużo bardziej ostrożny w formułowaniu związku między entropią i porządkiem. Przede wszystkim podał jak należy rozumieć porządek i nieporządek. Oto co napisał: *"Nieporządek mierzymy liczbą sposobów, w które można poustawiać składniki, nie naruszając wyglądu zewnętrznego ciała. Przy pomocy tej technicznej definicji nieporządku możemy zrozumieć twierdzenie o entropii. Przez porządek nie rozumiemy przyjemnego ładu, ale to że liczba różnych sposobów, na które możemy go zmienić nie naruszając wyglądu zewnętrznego jest względnie ograniczona.*

Aby zrozumieć techniczną stronę definicji Feynmanna popatrzmy na świat mikroskopowo. W jednej małej łyżeczce wody znajduje się astronomiczna liczba cząsteczek H_2O (około 10^{24}, a dla porównania liczba ludzi na Ziemi jest rzędu 10^9, czyli cząsteczek jest milion miliardów razy więcej). Cząsteczki te są w nieustannym ruchu. Cały czas zmieniają swoje położenie w przestrzeni. Jednak ich ruch wcale nie wpływa na kroplę wody. Jest cały czas taka sama, nie porusza się i nie zmienia swego wyglądu zewnętrznego, pomimo że cząsteczki wody poruszają się z prędkościami kilkuset metrów na sekundę. Cząsteczki wody cały czas za-

mieniają się miejscami. Gdybyśmy mogli na chwilę zatrzymać cząsteczki i zrobić im zdjęcie to taki obraz nazwalibyśmy **mikrostanem** lub jak napisał Feynmann jednym ze sposobów poustawiania składników kropli wody bez naruszania jej wyglądu zewnętrznego. Liczba mikrostanów, nazwijmy ją W, jest astronomiczna, dużo większa niż liczba samych cząsteczek. Można ją policzyć w ramach mechaniki statystycznej. Pod koniec XIX wieku austriacki fizyk Ludwig Boltzmann podał związek pomiędzy entropią (wielkością termodynamiczną) a liczbą mikrostanów (czyli wielkością statystyczną):

$$S = k_B \ln W \tag{1}$$

Entropia jest równa logarytmowi naturalnemu z liczby mikrostanów pomnożonemu przez stała Boltzmanna, k_B. Ta ostatnia ma prostą interpretację: $3k_BT/2$. gdzie T jest temperaturą, jest równe średniej (typowej) energii kinetycznej atomu.

Wyobraźmy sobie, że nasze ciało składające się z N elementów ograniczymy w ten sposób, że każdy z nich zajmuje określone miejsce w przestrzeni n.p. żołnierze na placu apelowym stoją wszyscy nieruchomo na baczność. Entropia takiego układu jest zero bo sposób ustawienia żołnierzy jest tylko jeden a zgodnie ze wzorem (1) logarytm z jedynki jest zero.

Po chwili zwalniamy ograniczenie i pada komenda "rozejść się". Żołnierze zaczynają się poruszać po placu bez celu. Powoli równomiernie wypełniają plac. Entropia wzrasta bo liczba sposobów rozmieszczenia żołnierzy na placu wzrasta. Inny przykład to przyjęcie noworoczne u prezydenta. Najpierw wszyscy stoją nieruchomo pod ścianą a prezydent składa życzenia. Znów mamy tylko kilka sposobób na przestawienie ludzi tak by nie zmienić wyglądu zewnętrznego w sali. W chwilę później wszyscy rozchodzą i każdy stara się każdemu złożyć życzenia, sala się wypełnia. Teraz można przestawiać ludzi na wiele sposobów nie zmieniając wyglądu

zewnętrznego sali z ludźmi.

Jak w tym kontekście rozumieć porządek i nieporządek? Otóż początkowo mieliśmy tylko jeden stan w jakim był nasz układ. Mieliśmy o nim pełną informację. Można tu mówić o porządku. Gdy jednak pozwoliliśmy na swobodne rozmieszczenie ludzi w sali, żołnierzy na placu czy ubrań w szafie to okazało się, że liczba sposobów rozłożenia wzrosła a więc wzrósł nieporządek. I w tym sensie entropia jest miarą nieporządku.

Czy można zobaczyć taki porządek czy nieporządek? Ściśle rzecz biorąc nie, ponieważ nie jesteśmy w stanie zobaczyć liczby sposobów na jakie da się poustawiać elementy nie zmieniając całości. Niemniej mamy pewne intuicyjne pojęcie porządku oparte na tym co możemy zobaczyć. Atomy, lub cząsteczki w krysztale zajmują w przestrzeni regularnie określone miejsca, których nie mogą opuścić. Natomiast w cieczy lub gazie atomy, lub cząsteczki mogą swobodnie przemieszczać się w całej objętości. Zgodnie z naszą intuicją wiążącą ład z porządkiem, kryształ jest uporządkowany a ciecz lub gaz są nieuporządkowane. Jest to jednak obraz statyczny. Tak naprawdę atomy w krysztale są w ciągłym ruchu mimo, że ten ruch może się odbywać tylko w pobliżu węzłów sieci krystalicznej (miejsc ich rozmieszczenia). Czy jednak kryształ musi mieć entropię mniejszą niż ciecz? Popatrzmy na to inaczej. Wyobraźmy sobie, że na placu apelowym odbywają się ćwiczenia. Żołnierze stoją w rzędach i na rozkaz zaczynają ćwiczyć. Każdy wykonuje ruchy, podnosząc karabin i opuszczając go i nikt nikomu nie przeszkadza ponieważ wszyscy są ustawieni w odpowiednich równych odległościach. To jest przykład naszego kryształu. Teraz wyobraźmy sobie, że żołnierze mogą swobodnie poruszać się po placu w trakcie wykonywania ćwiczeń. Nagle okazuje się, że z powodu przemieszczania się po placu jedni drugim przeszkadzają tak bardzo, że część żołnierzy w ogóle nie wykonuje ćwiczeń, bo ma na nie za mało miejsca. Krótko mówiąc pomimo tego, że daliśmy

żołnierzą swobodę ruchu po placu to w efekcie spowodowaliśmy, że niektórzy z nich w ogóle nie mogą wykonać żadnego ruchu.

Ten brak ruchu powoduje że liczba sposobów porozmieszczania elementów maleje a tym samym maleje entropia. Widać tu drugi aspekt entropii: im większa swoboda ruchu tym większa entropia. Przy czym okazuje się, że jeśli elementy układu są rozmieszczone regularnie to średnio każdy może dostać więcej miejsca do ruchu niż wtedy gdy elementy rozłożymy nieregularnie. Oczywiście to czy tak jest bardzo zależy od gęstości tzn. od tego jak dużo elementów przypada na jednostkę objętości czy jak w przypadku żołnierzy na placu ilu żołnierzy przypada na jednostkę pola powierzchni placu. Gdy żolnierzy jest mało to, oczywiscie, będą mieli więcej swobody ruchu gdy będą mogli poruszać się po placu bez ograniczeń (można taką sytuację porównać do gazu). Natomiast gdy żołnierzy na placu jest dostatecznie dużo to w nieuporządkowanym stanie liczba sposobów poruszania się (analogia do cieczy) może być mniejsza niż wtedy gdy żołnierze są uporządkowani w rzędach (analogia do kryształu) i w konsekwencji entropia stanu nieuporządkowanego jest mniejsza niż stanu uporządkowanego. Tak się dzieje w krysztale twardych kul (kule bilardowe). Można wykonać symulacje komputerowe powstawania kryształu takich kul (rys.1) i zobaczyć, że w układzie obok cieczy pojawia się kryształ. Co więcej ten kryształ ma entropię większą niż entropia cieczy *o tej samej gęstości.* Takie układy otrzymuje się w zawiesinach n.p. kuleczek krzemionki pokrytej odpowiednim polimerem (rys.2). Na rysunku 3 pokazany jest kryształ kuleczek krzemionki. Podsumowując:*Jeśli naszą definicję nieporządku oprzemy na technicznej definicji określającej liczbę sposobów rozłożenia elementów składających się na dane ciało (układ) bez zmiany jego wyglądu zewnętrznego to im więcej jest tych sposobów tym większa jest entropia. Stąd tym większa entropia im większy nieporządek. Natomiast, niekoniecznie musi to oznaczać nieład przestrzenny struktury. Struktury*

regularne (i miłe dla oka) mogą mieć większą entropię niż struktury nieregularne bez wyraźnego dla oka porządku. Tak jak napisałem na początku: nieporozumienie wzięło się stąd, że połączyliśmy nasze intuicyjne widzenie porządku ze ścisłą definicją entropii.

Aby popatrzeć na zagadnienie z punktu widzenia oddziaływań międzycząsteczkowych rozważmy pojawianie się porządku w ciekłych kryształach. Są to ciecze utworzone z prętopodobnych cząsteczek, które w odpowiednich warunkach mogą się porządkować. Nazwa ciekłe kryształy pochodzi od ich własności: można je przelać jak ciecz, mimo iż wykazują uporządkowanie podobnie jak kryształy. Paradygmatem ciekłego kryształu jest układ sztywnych prętów modelowanych bądź jako cylindery bądź jako sferocylindry (cylindry zakończone półkulami) oddziałujące tylko potencjałem odpychającym, krótkozasięgowym tzn. pręty, po prostu, nie mogą się przecinać ani przenikać. Model ten został wprowadzony w 1949 roku przez Larsa Onsagera w celu opisania uporządkowania w roztworach wodnych wirusa mozaiki tytoniowej (TMV=tobacco mosaic virus), sztywnych cząsteczek o długości 300 nm i średnicy 20 nm (1nm = 10^{-9}m). Model Onsagera został szczegółowo zbadany w latach 80-tych i 90-tych XX wieku przez grupę holenderskiego fizyka D.Frenkla. Na rysunkach (4-6) pokazane zostały zdjęcia z symulacji komputerowych. Układ prętów jest zwykłą cieczą gdy gęstość prętów jest mała (rys.4). Po zwiększeniu gęstości pręty nagle porządkują się tak że średnio wszystkie są skierowane w tym samym kierunku (mówimy tu o uporządkowaniu orientacyjnym). Tak tworzy się faza nematyczna (rys.5). Gdy jeszcze bardziej zwiększymy gęstość to zaobserwujemy ułożenie cząsteczek w warstwy (rys. 6). Taka struktura nazywa się smektykiem. Do opisu układu wystarczą dwa parametry: gęstość, ρ, (t.j. liczba prętów przypadającą na jednostkę objętości) oraz stosunek długości pręta L do jego szerokości D, L/D. Zmieniając stosunek L/D możemy badać zarówno krótkie czą-

teczki jak i długie sztywne polimery. W układzie sztywnych prętów temperatura występuje tylko jako skala energii. Energia układu jest tylko funkcją temperatury (energia kinetyczna) i dlatego nie ma wpływu na przejścia fazowe. Jak wiadomo w stałej temperaturze i dla stałej gęstości, energia swobodna, F, ($F = U - TS$, gdzie U jest energią wewnętrzną a S jest entropią) dla fazy stabilnej jest minimalna. Jest to konsekwencja drugiej zasady termodynamiki. Ponieważ U nie zależy od objętości oznacza to, że przejścia fazowe do struktur o niższej symetrii (lepiej uporządkowanych) są związane z rosnącą entropią tak aby F malało. Pozornie wydaje się, że taki scenariusz przejścia fazowego jest wbrew naszej intuicji ponieważ wzrost uporządkowania skłonni jesteśmy przypisywać siłom przyciągającym (czyli malejącej energii wewnętrznej) a nie krótkozasięgowym siłom odpychającym (czyli rosnącej entropii). Popatrzmy jak ten scenariusz działa w przypadku przejścia fazowego faza izotropowa faza nematyczna. W tym przejściu cząsteczki ciekłego kryształu porządkują się orientacyjnie. Oznacza to, że entropia rotacyjna maleje. Niemniej całkowita entropia układu rośnie gdyż dzięki uporządkowaniu orientacyjnemu wzrosła swoboda ruchu translacyjnego cząsteczek i przy odpowiedniej gęstości (lub stężeniu w roztworze) wzrost entropii ruchu translacyjnego przeważa nad zmiejszeniem entropii rotacyjnej i układ spontanicznie tworzy z fazy izotropowej fazę nematyczną. Nie oznacza to bynajmniej, że entropia fazy uporządkowanej w warunkach współistnienia jest wyższa niż fazy nieuporządkowanej. Ponieważ gęstość fazy uporządkowanej jest wyższa niż izotropowej, przez to entropia tej pierwszej jest niższa. Innymi słowy to skok gęstości w przejściu fazowym prowadzi do obniżenia entropii fazy uporządkowanej. To samo by było gdyby porównać entropię fazy izotropowej o większej i mniejszej gęstości. Ta pierwsza miałaby mniejszą entropię na cząsteczkę. Dlatego też, gdy dyskutuje się wpływ entropii na porządek, powinno się analizować układ w stałej gęstości i zastanawiać się czy

wprowadzenie uporządkowania zmieni entropię tak jak to zrobiliśmy w powyższej dyskusji. W przypadku smektyka obraz przejścia w ujęciu entropowym wygląda następująco. Utworzenie warstw powoduje, że entropia ruchu translacyjnego w kierunku prostopadłym do warst bardzo maleje. To zmiejszenie jest przeważone przez wzrost entropii związanej z ruchem translacyjnym w ramach warstw (równoległym do warstw). Obraz jaki wyłania się z powyższej analizy jest następujący: w rzeczywistych układach ciekłokrystalicznych zmiana temperatury powoduje (dzięki siłom przyciągającym) zmianę gęstości a to z kolei prowadzi dzięki krótkozasięgowym siłom odpychającym (omówionym powyżej) do przejścia fazowego. Ten sam efekt można uzyskać przykładając do układu odpowiednio duże ciśnienie przy stałej temperaturze. Inne przykłady przejścia fazowego indukowanym przez entropię jest flokulacja (tworzenie agregatów w roztworze) indukowana przez polimery. Dodanie polimeru do zawiesiny koloidów powoduje powstanie efektywnego przyciągania między cząsteczkami koloidu, wynikających ze zmniejszenia entropii konformacyjnej łańcuchów polimerowych w obecności rozproszonych cząsteczek koloidów. Obydwa przykłady pokazują jak duży ma wpływ entropia konfiguracyjna na efektywne (strukturalne) oddziaływania między koloidami.

W ogólności gdy zaczynamy rozważać struktury regularne w skali odległości większej niż skala mikroskopowa (n.p. takie układy bada się w ramach chemii supramolekularnej czy też miękkiej materii) to wydaje się, że regularne struktury często powstają dlatego, że ich entropia jest większa niż struktur nieregularnych. Bardzo często też regularność struktur w dużej skali długości prowadzi do większej swobody ruchu elementów składowych w mniejszej skali długości. Na rysunku 7 pokazane są dwa przykłady regularnych struktur utworzonych w stężonych roztworach wodnych mydeł. Cząsteczki mydła układają się na powierzchni zaznaczonej na rysunku kolorem szarym. Woda znajduje się w kanałach, zaznaczonych kolorem

czerwonym i niebieskim, po obu stronach powierzchni. Na rysunku została pokazana komórka elementarna takiej struktury. Całość struktury można odtworzyć przez złożenie takich komórek jedna obok drugiej. Dostaniemy wtedy strukturę w której komórka elementarna jest powtarzalnym elementem w przestrzeni. Ciekawe w takich strukturach jest to, że uporządkowanie mydła prowadzi do wzrostu swobody obrotowej cząsteczek wody w kanałach a tym samym do wzrostu entropii rotacyjnej cząsteczek wody. Warto dodać, że rozmiar komórki elementarnej jest około 50 nm czyli wewnątrz jednej komórki znajduje się miliony cząsteczek wody.

Z przykładów, które zostały przedstawione wynika, że w ogólności, nie należy łączyć zmiejszenia entropii z pojawieniem się miłych dla oka, regularnych struktur. Związek między entropią a nieporządkiem najlepiej oddaje definicja opisana w książce R.Feynmanna a sformalizowana w równaniu Boltzmanna (równanie (1)).

Literatura:

1. P.G. De Gennes, J.Prost, *Physics of liquid crystals*, Oxford Science Publications, 1993.
2. P.W.Atkins, *Chemia Fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2001.
3. J.Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, 7 wydanie, 1998.
4. R.Feynmann, R.B.Leighton, M.Sands, *Feynmanna wykłady z fizyki tom I część 2* str 315 1969.
5. D.Frenkel, *Entropy driven phase transitions*, Physica A tom 263, str 26-38 rok 1999.
6. R.Hołyst, Miękka Materia, Encyklopedia Fizyki Współczesnej, PWN (2003 w druku).

rys.1 Na rysunku widać kryształ kul bilardowych współistniejaący z cieczą kul bilardowych w symulacjach komputerowych (symulacje wykonano w grupie D.Frenkla).

rys.2 Przykład rzeczywistych kul bilardowych: kulki krzemionki pokryte polimerem w roztworze toluenu.

rys.3 Kryształ kulek krzemionkowych w roztworze.

rys.4 Faza izotropowa (ciecz) cząsteczek prętopodobnych (symulacje wykonano w grupie D.Frenkla). Gdy zwiększymy gęstość cząsteczek w układzie to nastąpi spontaniczne uporządkowanie orientacyjne (rys. 5).

rys.5 Faza nematyczna (ciekłokrystaliczna). Cząsteczki układają się wzdłuż jednego kierunku w przestrzeni. Gdy nadal będziemy zwiększać gęstość to nasz układ utworzy warstwy (rys.6).

rys.6 Faza smektyczna (ciekłokrystaliczna). Cząsteczki układają się wzdłuż jednego kierunku w przestrzeni oraz w warstwy. Wewnątrz każdej warstwy cząsteczki mają swobodę ruchu natomiast nie mogą swobodnie przechodzić z warstwy do warstwy.

rys.7 Komórki elementarne regularnych struktur D i G tworzonych w stężonym roztworze wodnym mydeł. Mydło układa się na powierzchni, zaznaczonej kolorem szarym, a w czerwonych i niebieskich kanałach po obu stronach powierzchni jest woda. Inne struktury można znaleźć na stronie: http://www.ichf.edu.pl/WTGRH/surfaces.html .