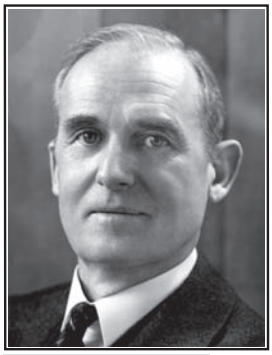
پیشگامی در عرصه ترمودینامیک شیمیایی

مرتضی واعظی
کارشناس ارشد شیمی فیزیک و معلم شیمی زنجان

اشاره

ویلیام فرانسیس ژیوک دانشمندی سرسخت و پیشگامی در عرصهٔ ترمودینامیک بود که در جریان بررسی‌های خود روی قانون سوم ترمودینامیک، موفق به کشف خاصیت مغناطیس‌زدایی آدیاباتیک شد که ابزاری کارآمد برای رسیدن به دماهای بسیار پایین به‌شمار می‌رفت. وی به پاس دستاوردهای ارزشمندش در ترمودینامیک و بررسی رفتار مواد در دماهای بسیار پایین در سال ۱۹۴۹ جایزه نوبل در شیمی را از آنِ خود کرد.

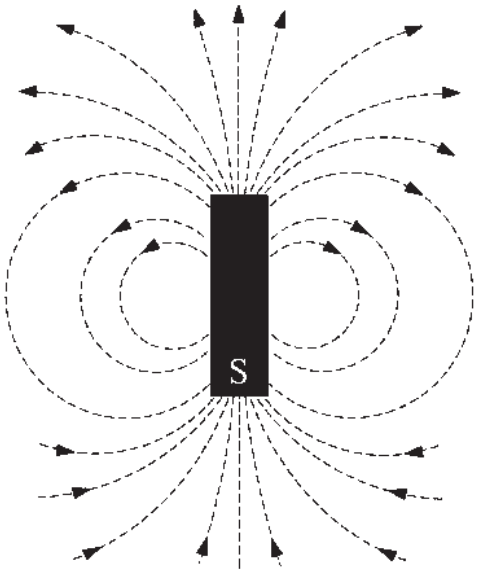


کلید واژه‌ها:
ترمودینامیک شیمیایی، مغناطیس‌زدایی، آنتروپی.

کشف ایزوتوپ‌های اکسیژن تأیید کرد که مولکول‌ها می‌توانند حتی در دمای صفر مطلق نیز ارتعاش خود را حفظ کنند

ویلیام فرانسیس ژیوک[1] در ۱۲ می سال ۱۸۹۵ در منطقه‌ای از کانادا به نام نیاگارا فالز به دنیا آمد. والدینش تحصیلات بالایی نداشتند اما برای تحصیل ارزش زیادی قایل بودند. پدر ویلیام نجار بود و در کابینت‌سازی مهارت داشت. مادرش نیز با مهارتی که در خیاطی و بافندگی داشت گاهی در این زمینه‌ها فعالیت می‌کرد.

۱۳ ساله بود که پدرش را از دست داد. در این حال به عنوان فرزند بزرگ خانواده ناگزیر شد محل تولد را ترک کند و هم‌چون مادر و خواهر و برادر کوچکش، برای برآوردن هزینه‌ها و نیازمندی‌های زندگی به شغل‌های نیمه‌وقت روی آورد. تصمیم جدی او برای تحصیل در دبیرستان تنها به‌خاطر آن بود که بتواند کاری با درآمد مناسب بیابد. بنابراین طبیعتاً میلی به ادامهٔ تحصیل در دانشگاه نداشت. به هر حال تسلیم اصرارهای مادرش شد و نخست رشته مهندسی برق را به این منظور برگزید. اما هنگام کار در شرکت هوکر ـ که در زمینه الکتروشیمی فعالیت داشت ـ فرصتی برایش فراهم شد تا با رشته شیمی آشنایی پیدا کند. به این ترتیب بود که به این رشته علاقه‌مند شد و تصمیم گرفت رشته‌اش را تغییر بدهد. پس از آن در سال ۱۹۱۶ برای تحصیل در رشته مهندسی شیمی راهی دانشگاه کالیفرنیا شد. در سال آخر دوره



میدان مغناطیسی

کارشناسی به سرپرستی گیبسون[۲]، در زمینه قانون سوم ترمودینامیک به پژوهش‌هایی در دماهای پایین پرداخت. پس از پایان این دوره با رتبه بالا، موفق به دریافت کمک هزینه برای ادامه تحصیل شد و سپس در سال ۱۹۲۲ به دوره دکترا راه یافت و در این دوره نیز زیرنظر گیبسون پژوهش‌های خود را ادامه داد.

ژیوک در تمام دورانی که سرگرم پژوهش‌های شیمیایی بود، به‌طور جدی به طراحی نیز علاقه نشان می‌داد و آن را دنبال می‌کرد. به این ترتیب در دوره تکمیلی دکترا، به طراحی و ساخت تجهیزات مورد نیاز برای مایع‌کردن هیدروژن و هلیم پرداخت و حتی موفق به تولید میدان‌های مغناطیسی بالا و یک‌نواخت برای تحقیقاتش شد. در پی این فعالیت‌ها بود که به عنوان یک مهندس حرفه‌ای در ایالت کالیفرنیا شناخته شد.

ژیوک در دوران دکترا به کمک ریموند تی. برگ[۳] به کاربرد آمار کوانتومی را برای محاسبه کمیت‌های ترمودینامیکی پی برد و محاسبه آنتروپی مطلق گازهای دو اتمی را از روی داده‌های طیف‌سنجی فراگرفت و متوجه شد که این کار می‌تواند مرجع کاملی را برای مقایسه مقدارهای آنتروپی فراهم کند.

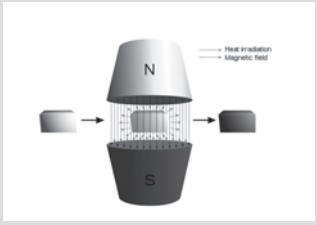
بررسی‌های ژیوک در مورد طیف مولکول‌های دو اتمی منجر به کشف ایزوتوپ‌های اکسیژن شد. در طیف ^{16}O–^{16}O، آنتروپی محاسبه شده با اندازه‌گیری‌های گرماسنجی سازگار بود اما برای برخی از خطوط طیفی ضعیف تفسیری ارایه نشده بود. ژیوک نتیجه گرفت که این خطوط مربوط به ایزوتوپ‌های ^{16}O–^{18}O هستند. ادامه پژوهش‌ها حتی ایزوتوپ ^{17}O را معرفی کرد. کشف ایزوتوپ‌های اکسیژن تأیید کرد که مولکول‌ها می‌توانند حتی در دمای صفر مطلق نیز ارتعاش خود را حفظ کنند.

در سال ۱۹۲۴ ژیوک به همکاری نلسون

از نیتروژن مایع برای دسترسی به صفر مطلق استفاده می‌شود.

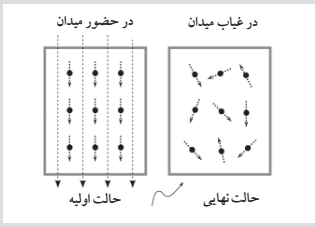
تیلور[۴] به بررسی‌هایی درباره ارتباط ترمودینامیک

بررسی‌های ژیوک در مورد طیف مولکول‌های دو اتمی منجر به کشف ایزوتوپ‌های اکسیژن شد



مغناطیس‌زدایی آدیاباتیک روشی است که رسیدن به صفر مطلق را امکان‌پذیر می‌کند. برای این منظور نیاز به یک میدان مغناطیسی است. در این میدان آلیاژی از گادولینیم به عنوان یک مادهٔ پارامغناطیس قرار داده شده است و هم‌چنان که با هلیم مایع خنک می‌شود، ذره‌های مغناطیس آن در یک راستا نسبت به هم قرار می‌گیرند. با حذف میدان مغناطیسی این نظم از بین می‌رود و در نتیجهٔ آن انرژی گرمایی کاهش می‌یابد. به این ترتیب دمایی در حدود ۰/۰۰۲ K تولید می‌شود.

و خاصیت مغناطیسی پرداخت. پس از بررسی چند خط طیفی که اثر مغناطیسی اندکی روی انرژی کل داشت، آن دو با گزارشی درباره حساسیت مغناطیسی نمک $Gd_2(SO_4)_3.8H_2O$ در دمای پایین روبه‌رو شدند که نشان می‌داد



راستای قرارگرفتن ذره‌های ماده مغناطیس در حضور میدان مغناطیسی و غیاب آن

وجود الکترون‌های جفت نشده در یون Gd^{3+}، حتی در دماهای بسیار کم آنتروپی بالایی را در غیاب میدان مغناطیسی ایجاد می‌کند.

در سال ۱۹۲۷ ژیوک دیدگاه‌های خود را درباره سردسازی مغناطیسی ارایه داد و از مغناطیس‌زدایی آدیاباتیک[5] به عنوان وسیله‌ای برای دست‌یابی به دماهای پایین و جایگزین مناسبی برای روش‌های معمولی سردسازی به کمک مایع‌ها، یاد کرد. سرانجام در سال ۱۹۴۹ جایزه نوبل شیمی به پاس پژوهش در ترمودینامیک شیمیایی و بررسی رفتار مواد در دماهای بسیار پایین به ژیوک اعطا شد. او و همکارانش در مدت ۴۰ سال گذشته روی ترکیب‌های پارامغناطیس بررسی‌های ترمودینامیکی و مغناطیسی انجام دادند که با ارایه داده‌هایی دقیق مرجع خوبی برای پژوهش‌های بعدی به‌شمار می‌رفت.

گفتنی است که پژوهش‌های ژیوک تنها به سامانه‌های مغناطیسی و دماهای بسیار پایین محدود نمی‌شد. او ظرفیت گرمایی و گرمای گذر اسیدهای هالوژن‌دار را از دماهای کم تا زیاد اندازه گرفت. تعیین دقیق ظرفیت گرمایی در سامانه‌های مولکولی گوناگون این امکان را به وی داد تا جهت‌گیری‌های تصادفی مولکول‌ها را به عنوان آنتروپی‌های باقی‌مانده شناسایی‌کند.

ژیوک تا سال ۱۹۶۲ فعالیت‌های پژوهشی و آموزشی خود را در دانشگاه ادامه داد. وی همواره به دانشجویان سفارش می‌کرد که سخت‌ترین منتقدان کار خود باشند و توجه کنند که هر کاری پس از انتشار مورد آزمایش قرار می‌گیرد. بی‌تردید نتایج کار این شخصیت بزرگ عرصه ترمودینامیک در هر دوره‌ای تازگی و جاودانگی خود را حفظ خواهد کرد.

1. Giauque, W.F.
2. Gibson, G.E.
3. Birge, R. T.
4. Taylor, N. W.
5. adiabatic demagnetization

1.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1949/giauque -bio.html
2.en.wikipedia.org/wiki/William_Giauque#Biography
3.www.nap.edu/readingroom.php?book=biomems&pags=wgiauque.html
4.www.answers.com/topic/william-francis-giauque