

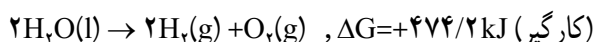
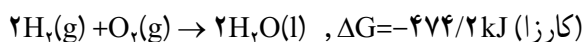
انتظار می‌رود  $2056 \text{ kJ}$  انرژی به شکل گرما در فشار ثابت آزاد شود. اگر بخواهیم با یک دستگاه مناسب انرژی آزاد شده را به شکل کار مفید اندازه‌گیری و ذخیره کنیم، به مقدار  $2074 \text{ kJ}$  می‌رسد که تفاوت آشکاری با  $\Delta H$  واکنش دارد (درواقع بیشتر از مقدار  $\Delta H$  واکنش است). پرسش این است که منشأ این نابرابری چیست؟ این نابرابری وابسته به کدام کمیت ترمودینامیکی است؟ این انرژی که به شکل کار مفید می‌تواند در دسترس قرار گیرد، چه نام دارد؟

برای پاسخ به این پرسش‌ها از قانون دوم ترمودینامیک کمک می‌گیریم که در آن از افزایش آنتروپی سامانه به عنوان کاهش کیفیت انرژی (و برعکس) یاد می‌شود.  $\Delta S > 0$  برای یک واکنش هم‌ارز با کاهش کیفیت انرژی و  $\Delta S < 0$  برای یک واکنش هم‌ارز با افزایش کیفیت انرژی است. می‌دانید که  $\Delta H$  و  $\Delta S$  یک واکنش دو عامل مهم در تعیین جهت انجام خودبه‌خودی واکنش‌اند؛ اما کار کردن با این دو تابلو راهنما همیشه آسان نیست! ویلاردگیس توانست با تلفیق آنها در یک معادله، به یک کمیت ترمودینامیکی جدید دست یابد. این کمیت، تغییر انرژی آزاد گیس ( $\Delta G$ ) واکنش نام دارد. کار کردن با این کمیت به عنوان یک تابلو راهنما برای پیش‌گویی جهت انجام خودبه‌خودی واکنش‌ها به مراتب آسان‌تر از کار کردن با دو تابلو راهنمای  $\Delta H$  و  $\Delta S$  است.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

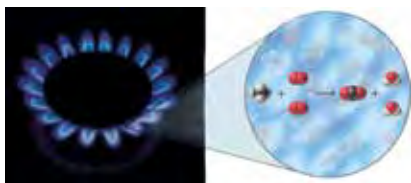
$\Delta G$	$=$	$\Delta H$	$-$	$T\Delta S$
انرژی‌ای که به شکل کار مفید می‌توان در نظر گرفت.		همه انرژی داد و ستد شده بین سامانه واکنش و محیط		میزانی از کاهش یا افزایش کیفیت انرژی

بر اساس این رابطه در دما و فشار ثابت و معین، هنگامی که  $\Delta G < 0$  باشد، واکنش در آن دما و فشار خودبه‌خودی است و اگر  $\Delta G > 0$  باشد، واکنش در آن دما و فشار غیر خودبه‌خودی است. با این توصیف، واکنش‌های خودبه‌خودی واکنش‌هایی‌اند که با انجام شدن، کار مفید در اختیار ما قرار می‌دهند و به همین دلیل به آنها کارزا<sup>۱</sup> می‌گویند. در حالی که واکنش‌های غیر خودبه‌خودی واکنش‌هایی‌اند که برای انجام شدن پیوسته به کار مفید نیاز دارند و به آنها کارگیر<sup>۲</sup> می‌گویند. مانند:



توجه کنید که واکنش تبدیل آب مایع به گازهای هیدروژن و اکسیژن در دما و فشار اتاق، واکنشی غیر خودبه‌خودی است؛ بنابراین برای انجام شدن نیاز به یک منبع کار مفید دارد. این واکنش در فرایند برق‌کافت<sup>۳</sup> به کمک یک منبع الکتریکی انجام می‌شود (شکل ۲۹).

در اواسط سده نوزدهم، فیزیک‌دان آمریکایی به نام ویلاردگیس (۱۹۰۳-۱۸۳۹) با تلاش‌های ارزنده خود توانست قوانین ترمودینامیک را به شکلی بنیادی در واکنش‌های شیمیایی پیاده کند. او در سال‌های ۱۸۷۶ تا ۱۸۷۸ مقاله‌های بسیار طولانی منتشر و در آنها یک کمیت ترمودینامیکی به نام انرژی آزاد را معرفی کرد تا به کمک آن بتوان درباره جهت خود به‌خودی بودن واکنش‌های شیمیایی اظهار نظر کرد.



واکنش سوختنی متان در اجاق گاز خودبه‌خود پیش می‌رود.

۱- Exergonic

۲- Endergonic

۳- Electrolysis



شکل ۲۹- برقکافت آب، نمونه‌ای از یک واکنش غیر خودبه‌خودی

اما هنگامی که  $\Delta G = 0$  است، گفته می‌شود فرایند یا واکنش به تعادل رسیده است. در این

شرایط:

$$\Delta G = 0 \rightarrow \Delta H = T\Delta S \rightarrow T_{\text{تعادل}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

پیش از این دیدید که یکی از فرایندهای تعادلی، فرایند تبخیر و دیگری فرایند ذوب یک ماده خالص در دما و فشار ثابت است.

برای نمونه هنگامی که آب خالص در  $100^\circ\text{C}$  و  $1\text{ atm}$  به بخار تبدیل می‌شود،  $\Delta G_{\text{تبخیر}} = 0$  و

$\Delta H_{\text{تبخیر}} = T\Delta S$  است.

از این رو اگر  $\Delta H_{\text{تبخیر}} = +41/1\text{ kJ}$  باشد:

$$\Delta S_{\text{تبخیر}} = \frac{\Delta H_{\text{تبخیر}}}{T} = \frac{+41/1 \times 10^3\text{ J}}{(273 + 100)\text{ K}} \approx +110/2\text{ JK}^{-1}$$

$\Delta S_{\text{تبخیر}} > 0$  نشان می‌دهد که در فرایند تبخیر آنتروپی افزایش می‌یابد.