



# بازتعریف آنتروپی با رویکردی آموزشی

دکتر غلامعباس پارساfer

عضو هیئت علمی دانشگاه صنعتی شریف

## چکیده

از آنجایی که دانش آموزان دبیرستانی عموماً با مکانیک کوانتومی و مکانیک آماری آشنایی کافی ندارند، به ناچار مبحث ترمودینامیک در کتاب‌های شیمی آن‌ها از دیدگاه کلاسیکی بررسی شده است که به آن ترمودینامیک کلاسیک گویند. در ترمودینامیک حتی مفاهیم کلیدی هم چون دما، انرژی داخلی و آنتروپی از شفافیت کافی برخوردار نیستند. در نتیجه نمی‌توان بسیاری از نتایج آن را از دیدگاه کلاسیکی تعبیر و تفسیر کرد. در این مقاله آنتروپی از دیدگاه‌های کلاسیکی و مولکولی بررسی شده است و خواهیم دید که از دیدگاه مولکولی به درک بسیار شفافی از این کمیت دست می‌یابیم. در این کار، مقداری بودن آنتروپی، ارتباط آن با تعداد راه‌های توزیع، ارتباط ما از موقعیت ذرات و وابستگی آنتروپی به حالت فیزیکی ماده بررسی شده است. در ادامه، تغییر آنتروپی در اثر اختلاط (برای نمونه، در تشکیل محلول)، با تغییر دما و در اثر انجام واکنش شیمیایی به بحث گذاشته می‌شود و سرانجام به نکته‌های مبهمی از کتاب شیمی ۳، در زمینه آنتروپی و قانون دوم می‌پردازیم

**کلیدواژه‌ها:** آنتروپی، ترمودینامیک، کج‌فهمی، کتاب‌های درسی، رویکرد آموزشی.

## مقدمه

در ترمودینامیک واژه «آنتروپی» وقتی مطرح شد که سادی کارنو<sup>۱</sup> بازده نظری موتورهای بخار را در کتابی با عنوان «بازتاب نیروی محرکه گرما» مطرح کرد. در چرخه کارنو - که در آن بخشی از گرمای گرفته شده از مخزن گرم به کار تبدیل شده، بقیه آن از راه مخزن سرد دفع می‌شود - اگر فرایند در مسیری برگشت پذیر (۱) جریان یابد، مجموع تغییرات نسبت گرمای مبادله شده، به دمایی که مبادله گرمایی در آن صورت می‌گیرد  $(\sum_i \frac{\delta q_i}{T_i})$  در مقایسه با هر مسیر برگشت ناپذیر بین حالت اولیه (i) و حالت نهایی (f)، بیش‌ترین مقدار را خواهد داشت. این تغییر ماکزیمم مربوط به مسیر برگشت پذیر را تغییر آنتروپی ( $\Delta S$ ) گویند.

مفهوم روشن و واضحی برخوردار نیست. درک آنتروپی از دیدگاه کلاسیکی بسیار دشوار است. از چرخه کارنو به‌طور تجربی چنین برمی‌آید که:

$$(۱)، \Delta S = \int_i^f \left(\frac{\delta q}{T}\right)_{\text{rev}} \geq \int_i^f \left(\frac{\delta q}{T}\right)$$

## آ- تغییر آنتروپی از دیدگاه ماکروسکوپی

آنتروپی، مانند دیگر کمیت‌های بنیادی ترمودینامیک هم‌چون دما (T) و انرژی داخلی (U) از دیدگاه ماکروسکوپی یا کلاسیک از



صندلی موجود در یک کلاس بنشینند. احتمال این که آن‌ها صندلی‌ها را به‌طور منظم اشغال کنند - مثلاً به ترتیب حروف الفبا - چه قدر است؟ شاید بگویید بعید است که چنین حالتی روی دهد، چرا؟

زیرا دانش‌آموزان  $10^{16} \approx 10!$  انتخاب برای نشستن دارند که فقط یکی از آن‌ها «منظم» است و بقیه حالت‌ها را باید نامنظم دانست. احتمال منظم نشستن ( $P_{\text{منظم}}$ ) و احتمال نامنظم نشستن ( $P_{\text{نامنظم}}$ )، عبارتند از:

$$P_{\text{منظم}} = \frac{1}{10^{16}} \approx 10^{-16} \quad (3)$$

$$P_{\text{نامنظم}} = \frac{10^{16} - 1}{10^{16}} \approx 1 \quad (4)$$

پس علت نامنظم نشستن این است که برای این حالت، تعداد حق انتخاب‌های بسیار زیادی ( $10^{16} \approx$ ) در مقایسه با تنها حق انتخاب منظم نشستن، وجود دارد.

برای آن‌که مشخص شود تعداد راه‌های توزیع (حق انتخاب) با تعداد اشیاء چه رابطه‌ای دارد، به این نمونه توجه کنید: یک تاس به شش حالت (صورت) روی زمین قرار می‌گیرد، دو تاس  $6 \times 6$ ، سه تاس  $6 \times 6 \times 6$  و  $N$  تاس  $6^N$

مقدار  $\int \left(\frac{\delta q}{T}\right)_{\text{rev}}$  نسبت گرمای مبادله شده به دما را، در مسیر برگشت‌پذیر نشان می‌دهد. به‌طور تجربی معلوم شده است که  $\Delta S$  مستقل از مسیر است و مقدار آن فقط به حالت‌های اولیه و نهایی سامانه بستگی دارد:

$$\Delta S = S_f - S_i \quad (2)$$

بنابراین از معادله (۲) استنباط می‌شود که  $S$ ، مستقل از مسیر بوده، تابع حالت ترمودینامیکی است. برای نمونه، می‌توان نشان داد که برای هر چرخه‌ای چنین داریم:

$$\Delta S_{\text{چرخه}} = \oint \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (3)$$

علامت دایره روی نماد انتگرال، به معنی مسیر چرخه‌ای است.

چنان‌که می‌بینیم رابطه‌های یاد شده تعریف شفاف‌تری برای آنتروپی ارائه نمی‌دهند. برای نمونه، در نظر بگیرید که مقدار معینی گرما - مثلاً ۱ کالری - به‌طور برگشت‌پذیر به سامانه‌ای افزوده می‌شود. اگر سامانه دمای پایین‌تری (مثلاً ۲۰۰K) داشته باشد تغییر آنتروپی آن بیش‌تر از زمانی است که دمای بالاتر مانند ۴۰۰K دارد ولی رابطه ۱ دلیل این رفتار را توضیح نمی‌دهد. برخی از نویسندگان کتاب‌ها در توجیه این رفتار به ناچار، متوسل به شبیه‌سازی‌هایی دور از ذهن شده‌اند مانند: عطسه کردن در یک کتابخانه، آرامش آن را به هم می‌زند در حالی که، شنیدن صدای همین عطسه در یک خیابان شلوغ دشوار است. [۱]

## ب - آنتروپی از دیدگاه مولکولی یا میکروسکوپی

چنان‌که اشاره شد درک مفهوم آنتروپی از دیدگاه میکروسکوپی دشوار است اما در ادامه می‌بینیم که نگاه مولکولی، درک همین مفهوم را آسان می‌کند.

### ● آنتروپی و تعداد راه‌های توزیع

بحث را با یک نمونه آغاز می‌کنیم. فرض کنید، ۱۰۰ دانش‌آموز می‌خواهند روی ۱۰۰



اطلاع دقیقی داریم و به سادگی می‌توانیم موقعیت هر دانش‌آموز را تعیین کنیم. در حالی که اگر دانش‌آموزان به‌طور نامنظم یا تصادفی صندلی‌ها را اشغال کنند ( $W \approx 1.0^{56}$ ) حالت توزیع (اطلاعات ما از موقعیت هر دانش‌آموز بسیار اندک است و صد بار کم‌تر از حالت قبلی خواهد بود. به‌طور مشابه، در کتابخانه‌ای که کتاب‌های آن به صورت منظم در قفسه‌ها چیده شده‌اند اطلاعات ما از موقعیت کتاب‌ها بسیار زیاد است و به همین دلیل به راحتی می‌توانیم کتاب موردنظر خود را پیدا کنیم. در حالی که اگر کتاب‌ها به‌طور نامنظم و درهم برهم قرار گرفته



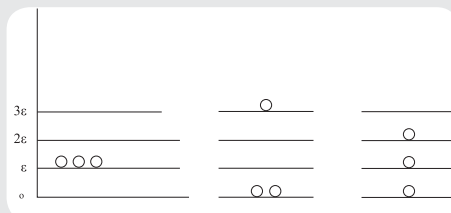
باشند اطلاعات ما از موقعیت کتاب‌ها بسیار اندک است، و در نتیجه به سختی می‌توانیم کتاب مشخصی را پیدا کنیم. از این نمونه‌ها معلوم می‌شود که هر چه بی‌نظمی در سامانه بیش‌تر یعنی،  $W$  و  $S$  بزرگ‌تر باشد، اطلاعات ما از موقعیت اجزای آن سامانه کم‌تر خواهد بود. در شکل ۱ هم، وجود سه راه توزیع - نسبت به حالتی با انرژی صفر که یک حالت توزیع دارد

حالت (حق انتخاب) دارند. پس معلوم می‌شود که تعداد راه‌های توزیع، به اندازه یا بزرگی سامانه (و تعداد تاس‌ها در این نمونه) ربط دارد. در ترمودینامیک، کمیت‌هایی مانند حجم و انرژی که به بزرگی سامانه ربط دارند، با اندازه و بزرگی آن متناسبند. یعنی اگر مقدار ماده (برای نمونه نمک، آب، یا هوا) را در شرایط دما و فشار یکسان دو برابر کنیم، حجم و انرژی نیز دو برابر می‌شود. چنین خواصی را مقداری<sup>۳</sup> می‌نامند. اکنون می‌خواهیم یک تابع ترمودینامیکی مقداری، معرفی کنیم.

بنا به خواص لگاریتم داریم:  $\ln 6^N = N \ln 6$ . که  $\ln$ ، لگاریتم طبیعی است. بنابراین تابع ترمودینامیکی جدید (آنتروپی) باید با لگاریتم تعداد راه‌های توزیع ( $W$ ) متناسب باشد:

$$S = k \ln W \quad (5)$$

ضریب تناسب  $k$ ، ثابت بولتزمن نام دارد. استخراج معادله (۵) خارج از محدوده این مقاله است و علاقه‌مندان می‌توانند به مراجع ۲ و ۳ مراجعه کنند. اما در معادله (۵) تعداد راه‌های توزیع به ازای مقدار انرژی خاصی است. برای نمونه، فرض کنید بنا به شکل ۱، سامانه‌ای متشکل از سه ذره تمیز ناپذیر دارای ترازهای انرژی،  $0$ ،  $E$ ،  $2E$  و  $3E$  است. می‌خواهیم تعداد حالت‌های سامانه را حساب کنیم وقتی که انرژی آن  $3E$  باشد. بنا به این شکل  $W=3$ ، پس  $S = k \ln 3$ .



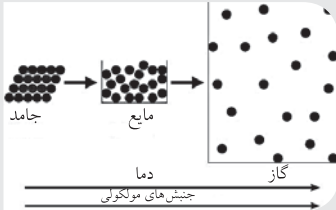
شکل ۱ سه راه توزیع مختلف برای یک سامانه سه ذره‌ای با انرژی  $E=3E$ . آنتروپی سامانه، با چنین انرژی برابر با  $S = k \ln 3$  است.

## ● آنتروپی و اطلاعات ما از موقعیت ذرات

بار دیگر به نمونه پخش دانش‌آموزان روی صد صندلی توجه کنید. برای حالتی که دانش‌آموزان به‌طور منظم روی صندلی‌ها نشسته باشند (یک راه توزیع)، از موقعیت هر دانش‌آموز



معادله (۶) که از روابط ترمودینامیک به دست می آید به طور کیفی با آنچه که شرح داده شد، سازگاری دارد.



در ترمودینامیک حتی مفاهیم کلیدی مانند دما، انرژی داخلی و آنترپوی از شفافیت کافی برخوردار نیستند، در نتیجه نمی توان بسیاری از نتایج آن را از دیدگاه کلاسیکی تعبیر و تفسیر کرد

### ● وابستگی آنترپوی به حالت فیزیکی ماده

در جامدهای بلوری، ذرات با نظم خاصی موقعیت ها را در شبکه بلور اشغال می کنند و با داشتن موقعیت یک ذره و شکل شبکه بلور می توان موقعیت ذرات دیگر را تعیین کرد. این حالت شبیه به نشستن دانش آموزان روی صندلی های کلاس است. در اثر ذوب شدن، ذرات از موقعیت شبکه ای خود رها شده، در فضای بزرگ تری، در تمام جهت ها حرکت می کنند، درست مانند وقتی که دانش آموزان از روی صندلی ها بلند شده، در سرتاسر کلاس جابه جا می شوند. در این حال، اطلاعات ما از موقعیت دانش آموزان کاهش می یابد. بنابراین آنترپوی مایع، بیش از آنترپوی همان مقدار جامد است. در اثر تبخیر مایع، مولکول ها در فضای بسیار بزرگ تر - حدود ۱۰۰۰ برابر شرایط عادی - پخش می شوند. چنان که قبلاً اشاره شد، پخش شدن ذرات در فضای بزرگ تر به افزایش آنترپوی منجر می شود. بدین ترتیب انتظار داریم که رابطه آنترپوی های یک ماده در حالت جامد (جامد S)، مایع (مایع S) و گاز (گاز S) به ترتیب زیر باشد:

$$S_{\text{گاز}} \gg S_{\text{مایع}} > S_{\text{جامد}} \quad (۷)$$

در دمای ثابت (تبدیل فاز)

در ضمن چون تغییر حجم در اثر تبخیر بسیار بزرگ است، آنترپوی گاز به طور چشم گیر، از آنترپوی دو حالت دیگر بزرگ تر خواهد بود. برای نمونه، تغییر آنترپوی ذوب و تبخیر مولی آب به ترتیب عبارتند از:

$$\Delta S_{\text{ذوب}} = ۲۲ \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (۸-ا)$$

$$\Delta S_{\text{تبخیر}} = ۱۰۷ \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (۸-ب)$$

- باعث کاهش اطلاعات ما از موقعیت ذرات و افزایش بی نظمی شده است. برای توضیحات بیشتر تر به مراجع، مراجعه کنید [۴ و ۵].

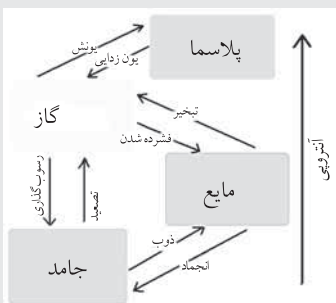
### ● وابستگی آنترپوی به حجم

وابستگی آنترپوی به حجم را می توان به آسانی درک کرد؛ هر مولکول، بخشی از فضا را اشغال می کند. پس در اختیار داشتن فضای بیشتر، به معنی تعداد راه های توزیع بیشتر و آنترپوی بیشتر است و این وضعیت، باعث کاهش اطلاعات ما می شود. برای نمونه دانش آموزان یک کلاس را در نظر بگیرید



سپس این حالت را با حالتی مقایسه کنید که دانش آموزان در کل مدرسه پخش شده اند. واضح است که با پخش شدن آن ها در مدرسه، اطلاعات ما از موقعیتشان کاهش می یابد و اگر اجازه داشته باشند از مدرسه خارج شوند، اطلاعات ما از موقعیت هر دانش آموز کاهش بیشتری پیدا می کند. به این ترتیب معلوم می شود که هرچه فضا یا حجم بزرگ تر باشد، آنترپوی افزایش می یابد [۵]. به کمک معادله (۳) می توان نشان داد که برای انبساط هم دمای یک گاز ایده آل، آنترپوی گاز با لگاریتم حجم (V) متناسب است:

$$S = N.k.\ln V + \text{ثابت} \quad (۶)$$





ناپیوسته یا کوانتیده است یعنی مولکول‌ها، ترازهای انرژی خاصی دارند. در دماهای پایین، مولکول‌ها فقط می‌توانند روی ترازهای انرژی پایین توزیع شوند، ولی با افزودن انرژی به سامانه و افزایش دما، تعداد ترازهای قابل دسترسی برای ذرات افزایش می‌یابد. برای نمونه، در صفر کلوین مولکول‌ها فقط می‌توانند در حالت پایه خود قرار گیرند ولی با افزایش دما، بخشی از مولکول‌ها به ترازهای انرژی بالاتر منتقل می‌شوند. با افزایش دما، تعداد ترازهای دسترس‌پذیر افزایش می‌یابد و مولکول‌ها روی ترازهای بیش‌تری توزیع می‌شوند در نتیجه، با افزایش دما تعداد راه‌های توزیع و آنتروپی بیش‌تر می‌شود و اطلاعات ما از موقعیت ذرات بر روی ترازها کاهش می‌یابد. بنا به روابط ترمودینامیکی، اگر از وابستگی دمایی ظرفیت گرمایی در حجم ثابت ( $C_V$ ) چشم‌پوشی کنیم، آنتروپی متناسب با دمای کلوین سامانه خواهد بود:

$$S = C_V \cdot \ln T + \text{ثابت}$$

(۱۰)

## ● تغییر آنتروپی در اثر اختلاط، مانند تشکیل محلول

فرض کنید نصف تماشاگران یک مسابقه فوتبال در یک طرف ورزشگاه، روی صندلی‌ها نشسته‌اند و طرفداران تیم دیگر در نیمه دیگر ورزشگاه باشند. می‌توان نشان داد که  $\frac{1}{2} \binom{N}{\frac{N}{2}}$  راه برای توزیع  $N$  تماشاچی وجود دارد. حالا فرض کنید که تماشاگران به‌طور تصادفی روی همه صندلی‌ها پخش شوند. پس،  $N!$  راه برای توزیع آن‌ها وجود دارد:  $\frac{1}{2} \binom{N}{\frac{N}{2}} > N!$  برای نمونه داریم:  $N=100$ ،  $N! = 10^{156}$  و  $\frac{1}{2} \binom{N}{\frac{N}{2}} = 10^{63}$ .

توجه کنید که در اثر اختلاط تماشاگران دو تیم، اطلاعات ما از موقعیت طرفداران هر تیم کاهش می‌یابد. این نمونه نشان می‌دهد که اختلاط اجزای یک سامانه - مانند تشکیل محلول - موجب افزایش آنتروپی می‌شود. به کمک روابط ترمودینامیکی می‌توان نشان داد که آمیختن دو جزء  $A$  و  $B$  برای تشکیل محلول (گاز یا مایع) ایده‌ال، موجب افزایش آنتروپی به اندازه انحلال  $\Delta S$  می‌شود:

$$\Delta S_{\text{انحلال}} = -k \cdot N [x_A \cdot \ln x_A + x_B \cdot \ln x_B] \quad (9)$$

$N$  تعداد کل ذرات،  $x_A$  و  $x_B$  کسر مولی  $A$  و  $B$  در محلول است (کسر مولی هر جزء، تعداد مول آن جزء بخش بر تعداد کل مول‌ها در محلول است).

## ● تغییر آنتروپی با دما

می‌دانیم که انرژی مولکول‌ها به صورت



دمای پایین‌تر، افزایش آنتروپی بیش‌تری را در پی دارد.

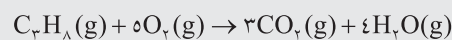
معادله (۱۰) نشان می‌دهد که آنتروپی نیز با دما افزایش می‌یابد.

### تغییر آنتروپی یک واکنش شیمیایی

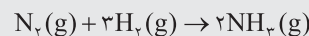
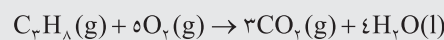
بنا به آن‌چه در بخش‌های قبلی گفته شد می‌توان افزایش یا کاهش آنتروپی را در فرایندهای شیمیایی پیش‌بینی کرد. برای نمونه، در واکنشی مانند:



که از یک ماده جامد یا مایع، گاز تولید می‌شود،  $\Delta S > 0$  است زیرا آنتروپی گاز بسیار بزرگ‌تر از آنتروپی مایع و جامد است. اگر هم واکنشگرها و هم در فراورده‌ها حالت گازی داشته باشند، با مقایسه تعداد مول‌های گاز در دو طرف معادله واکنش می‌توان به علامت  $\Delta S$  پی برد. برای نمونه در واکنش:

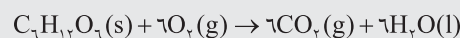
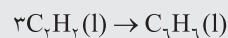


چون  $1+5=6$  مول گاز به  $3+4=7$  مول گاز تبدیل می‌شود،  $\Delta S > 0$  است. یادآوری می‌شود که آنتروپی کمیتی مقداری است. در حالی که در واکنش‌های:



آنتروپی کاهش می‌یابد ( $\Delta S < 0$ ).

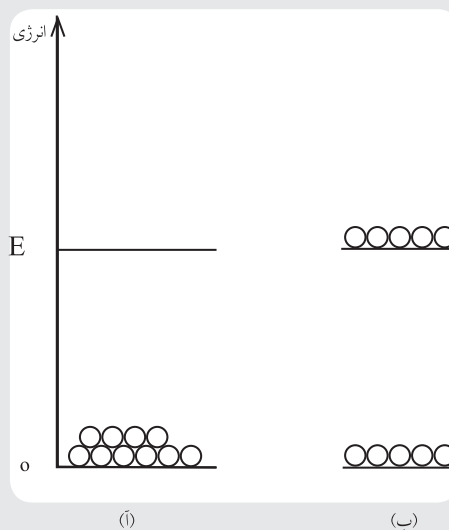
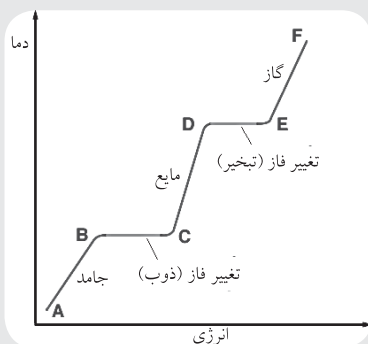
اگر در واکنشی گاز وجود نداشته باشد یا تعداد مول‌های گاز در دو طرف معادله واکنش یکسان باشد باید به نقش عوامل دیگر در آنتروپی توجه کرد. برای نمونه:



در واکنش نخست، چون سه ذره ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) به یک ذره ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) تبدیل شده،  $\Delta S < 0$  است. در حالی که در واکنش دوم مولکول بزرگ گلوکوز ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) به تعدادی مولکول کوچک‌تر تبدیل می‌شود، پس  $\Delta S > 0$  است.

حالا می‌توان از دیدگاه مولکولی به این پرسش پاسخ داد: چرا افزودن مقدار معینی گرما در دمای پایین، افزایش آنتروپی بیش‌تری را برای سامانه در پی دارد، در مقایسه با وقتی که همین مقدار گرما در دمای بالاتر به سامانه افزوده می‌شود (یعنی علت وجود T در مخرج کسر معادله (۳)؟)

شکل ۲، یک سامانه فرضی متشکل از دو تراز انرژی ۰ و E را نشان می‌دهد که ۱۰ ذره دارد. مولکول‌ها در حالت (آ)، همگی در تراز پایین و کم‌ترین دما هستند و در حالت (ب) نیمی از ذرات در هر تراز قرار گرفته‌اند. اگر در حالت (آ) به اندازه E، انرژی گرمایی به سامانه داده شود یک ذره به تراز بالاتر منتقل می‌شود و به افزایش تعداد راه‌های توزیع و آنتروپی می‌انجامد. اما افزودن همین مقدار گرما به کاهش آنتروپی سامانه در حالت (ب) منجر می‌شود. این نمونه ساده نشان می‌دهد که افزودن مقدار معینی انرژی گرمایی به سامانه در



شکل ۲ توزیع ۱۰ ذره روی دو تراز انرژی قابل دسترس ۰ و E وقتی که (آ) ذرات در تراز پایین (متناظر با دمای پایین و (ب) ذرات بین دو تراز به تساوی تقسیم شوند (متناظر با دمای بالا). دادن انرژی E به چنین سامانه‌ای موجب انتقال یک ذره از تراز پایین به تراز بالا می‌شود. این انتقال موجب افزایش آنتروپی در حالت (آ) و کاهش آنتروپی در حالت (ب) می‌شود.

در اختیار داشتن فضای بیش‌تر، به معنی تعداد راه‌های توزیع بیش‌تر و آنتروپی بیش‌تر است و این وضعیت، باعث کاهش اطلاعات ما می‌شود

حق انتخاب بیش تری دارند پس احتمال وقوع این حالت، بیش تر است.

#### نمونه ۴: متن کتاب درسی

در شکل، آنتروپی گاز، مایع و جامد در ظرفی با حجم یکسان و تعداد مولکول متفاوت مقایسه شده‌اند.

#### نکته

در این شکل به مقداری بودن آنتروپی توجه نشده است، پس ممکن است آنتروپی جامد بیش ترین مقدار را داشته باشد.

#### متن پیشنهادی

در شکل تعداد مولکول‌های یکسان ولی با حجم متفاوت نمایش داده شوند.

#### نمونه ۵: متن کتاب درسی

برای مثال، تجزیه  $N_2O_4$  به  $NO_2$  یک واکنش گرماگیر است ولی تا حدودی خودبه‌خود انجام می‌شود.

#### نکته

مفهوم «تا حدودی» نامشخص است. در ضمن خودبه‌خودی بودن یا نبودن این فرایند به شرایط (P و T) بستگی دارد.

#### متن پیشنهادی

در شرایط دما و فشار معین، خودبه‌خودی بودن یا نبودن فرایند به تمایل نسبی فرایندهای رفت و برگشت بستگی دارد؛ در هر جهت که تمایل بیش تر باشد فرایند در همان جهت، خودبه‌خودی است.

#### نمونه ۶: متن کتاب درسی

مقدار بی‌نظمی یک سامانه یا بی‌نظمی مولکولی را آنتروپی گویند.

#### نکته

بی‌نظمی یک سامانه درست است؛ نه بی‌نظمی در یک سامانه. بی‌نظمی مولکولی مفهومی ندارد. بی‌نظمی یک خاصیت کمی نیست.

#### متن پیشنهادی

با افزایش بی‌نظمی در سامانه، آنتروپی آن

## رفع چند نمونه کج فهمی؛

### ارزیابی کتاب شیمی ۳

در این بخش به عبارت‌هایی از کتاب شیمی ۳ (چاپ ۱۳۸۲، صفحات ۷۴-۸۲) می‌پردازیم که درباره آنتروپی و قانون دوم است.

#### نمونه ۱: متن کتاب درسی

اگر در تغییری انرژی سیستم کاهش یابد، آن تغییر خود به خود است.

#### نکته

این بیان، کلی نیست و برای بسیاری از فرایندها صدق نمی‌کند.

#### متن پیشنهادی

بنابر مثال‌های ذکر شده، باید گفت: اگر در تغییری انرژی سامانه کاهش یابد، آن تغییر خود به خود است.

#### نمونه ۲: متن کتاب درسی

واکنش‌های شیمیایی که در آن‌ها انرژی فرآورده‌ها از انرژی واکنش‌دهنده‌ها پایین تر است، خود به خودی‌اند. چون بیش تر واکنش‌ها در فشار ثابت انجام می‌شوند.

#### نکته

شرایط انجام واکنش دست ماست. واکنش‌های خودبه‌خودی زیادی وجود دارند که در آن‌ها  $\Delta H > 0$  است.

#### متن پیشنهادی

از آنجایی که در طبیعت، فرایندها در فشار ثابت محیط انجام می‌شوند،  $\Delta H < 0$  به خودبه‌خودی بودن فرایند کمک می‌کند.

#### نمونه ۳: متن کتاب درسی

تعداد راه‌هایی که اتم‌های گاز می‌توانند در این فضای جدید پخش شوند، افزایش می‌یابد. پس برای گاز مناسب‌تر است که تمام ظرف را اشغال کند.

#### نکته

«مناسب‌تر» یعنی چه؟

#### متن پیشنهادی

مولکول‌ها برای توزیع در دو بخش، تعداد



می‌دهد که باید روی سامانه انجام دهیم تا فرایند انجام شود.

### نمونه ۱۰: متن کتاب درسی

با توجه به علامت  $\Delta G$ ، می‌توان گفت که یک تغییر می‌تواند خودبه‌خودی باشد یا نه. چنان که می‌دانیم برای یک تغییر خودبه‌خودی،  $\Delta S > 0$  است.

#### نکته

S در رابطه  $G=H-TS$ ، آنتروپی سامانه است. خودبه‌خودی بودن از آنتروپی جهان مشخص می‌شود.

### متن پیشنهادی

با توجه به رابطه  $\Delta G=H-T\Delta S$ ،  $\Delta S$  مثبت به خودبه‌خودی بودن فرایند کمک می‌کند.



1. Carnot, S.

۲. مسیر برگشت‌پذیر، مسیری است که در تمام آن، سامانه با محیط خود در حالت تعادل قرار دارد و بیش‌ترین کار را انجام می‌دهد:

$$F, \text{ نیروی جابه‌جا شده در محیط است. } W = \int -F_{\text{ext}}.dx$$

3. extensive



۱. پی. دبلیو. اتکینز، شیمی فیزیک (ترمودینامیک)، مترجمان: غلامعباس پارسافر و بیژن نجفی، چاپ سوم، مرکز نشر دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۳.

۲. غلامعباس پارسافر، ترمودینامیک آماری: مبانی و کاربردها، ویرایش دوم، مرکز نشر دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۶.

۳. ایرا لوین، شیمی فیزیک، مترجمان: غلامرضا اسلامپور، غلامعباس پارسافر، علی مقاری و بیژن نجفی، ویرایش پنجم، انتشارات فاطمی، ۱۳۸۶.

۴. غلامعباس پارسافر، مجتبی باقرزاده و محسن تفضلی، شیمی عمومی یک با نگرش مولکولی، ویرایش دوم، دفتر نشر معانی، ۱۳۸۴.

۵. غلامعباس پارسافر، افشین شفیعی، مهدی جلالی هروی، علی پورجوادی و مجتبی باقرزاده، شیمی با نگرش تحلیلی، انتشارات فاطمی، ۱۳۸۸.

افزایش می‌یابد.

### نمونه ۷: متن کتاب درسی

مانند انرژی درونی و آنتالپی، آنتروپی هم یک تابع حالت است، یعنی به حالت آغازی و پایانی هر تغییر بستگی دارد.

#### نکته

چرا انرژی درونی؟ تابع حالت بودن یعنی صرفاً به حالت فعلی بستگی داشتن و مستقل بودن از حالت قبلی سامانه. تغییرات تابع حالت، مستقل از مسیر است.

### متن پیشنهادی

مانند انرژی و آنتالپی، آنتروپی نیز یک تابع حالت است، یعنی تغییرات آن از یک حالت به حالت دیگر، مستقل از مسیر طی شده است.

### نمونه ۸: متن کتاب درسی

هر تغییر شیمیایی یا فیزیکی به‌طور طبیعی درجهتی پیشرفت می‌کند که به سطح انرژی پایین‌تر ( $\Delta H$  کوچک‌تر) و آنتروپی بالاتری ( $\Delta S$  بزرگ‌تر) برسد.

#### نکته

به جای  $\Delta H$  کوچک‌تر،  $\Delta H$  منفی و به جای  $\Delta S$  بزرگ‌تر،  $\Delta S$  مثبت صحیح است. به ندرت  $\Delta H < 0$  و  $\Delta S > 0$  همزمان اتفاق می‌افتد.

### متن پیشنهادی

$\Delta H$  منفی و  $\Delta S$  مثبت به خودبه‌خودی بودن فرایند کمک می‌کند.

### نمونه ۹: متن کتاب درسی

انرژی آزاد، مقدار انرژی در دسترس برای انجام فرایند تعریف می‌شود.

#### نکته

رابطه کار مفید و  $\Delta G$  (نه  $G$ ) مربوط به فرایندها در  $T$  و  $P$  ثابت است.

### متن پیشنهادی

در یک فرایند خودبه‌خودی در  $T$  و  $P$  ثابت، بزرگی  $\Delta G$  بیش‌ترین کار قابل دستیابی را نشان می‌دهد و در یک فرایند غیر خودبه‌خودی در  $T$  و  $P$  ثابت،  $\Delta G$  کم‌ترین کاری را نشان

با افزایش دما، تعداد ترازهای دسترس‌پذیر افزایش می‌یابد و مولکول‌ها در ترازهای بیش‌تری توزیع می‌شوند در نتیجه، با افزایش دما تعداد راه‌های توزیع و آنتروپی بیش‌تر می‌شود