

انرژی آزاد گیبس:

آنتروپی به عنوان بنیادی‌ترین مفهوم برای تعیین جهت رویدادهای طبیعی است. به کمک تغییر آنتروپی کل می‌توان به برگشت‌ناپذیر بودن رویدادها یا برگشت‌پذیر بودن آنها پی برد. همان طور که در بخش‌های قبلی دیدید تغییر آنتروپی کل در رویدادهای برگشت‌ناپذیر از صفر بزرگتر است و در رویدادهای برگشت‌پذیر برابر با صفر است. در موقع حساب کردن تغییر آنتروپی کل بایستی دو تغییر آنتروپی را حساب کنیم، یکی تغییر آنتروپی

سیستم مورد مطالعه، دیگری تغییر آنتروپی محیط اطراف (محیط) آن

$$\Delta S_{\text{کل}} = \Delta S_{\text{سیستم}} + \Delta S_{\text{محیط}}$$

اکنون می‌خواهیم بینیم راهی وجود دارد که بر پایه آن بتوانیم موضوع تعیین جهت رویدادهای طبیعی را، تنها از روی برخی خواص سیستم به مطالعه درآوریم و از دقت در محیط اطراف آن صرف‌نظر کنیم. در ادامه خواهیم دید که چنین راهی وجود دارد و انرژی آزاد هلمهولتز و انرژی آزاد گیبس سیستم این راه را در اختیار می‌گذارند. در شیمی، انرژی آزاد گیبس یا تابع گیبس ($G = H - TS$) بیش از انرژی آزاد هلمهولتز شهرت و کاربرد دارد. دلیل این امر به طور تقریب آن است که تغییر انرژی آزاد گیبس در دما و فشار ثابت به عنوان معیار تشخیص جهت خود به خودی رویدادهای طبیعی است، در حالی که تغییر انرژی آزاد هلمهولتز در دما و حجم ثابت چنین نقشی را دارد و همان‌طور که می‌دانید، در آزمایشگاه، ثابت نگاهداشتن دما و فشار بسیار آسان‌تر از ثابت نگاهداشتن دما و حجم است و این برتری مهمی به حساب می‌آید.

در مورد تغییرهایی که در دما و فشار ثابت انجام می‌شوند، از جمله واکنش‌های شیمیایی، داریم

$$dG_{T,P} \leq 0$$

یعنی اگر تغییری در دما و فشار ثابت خود به خود انجام شود، برای آن داریم

$$dG_{T,P} < 0$$

و چنانچه تغییری به حالت تعادل درآید، برای آن داریم

$$dG_{T,P} = 0$$

بدین ترتیب، اگر تغییر انرژی آزاد گیبس واکنشی در یک دما و فشار ثابت یک مقدار منفی شود، آن واکنش در آن شرایط خود به خود پیشرفت خواهد کرد. برعکس اگر تغییر انرژی آزاد گیبس مثبت شود، واکنش مورد مطالعه در جهت داده شده پیشرفت نخواهد کرد، بلکه واکنش برگشت آن خود به خود انجام خواهد شد.

بدینسان، اگر تابع G یک واکنش در نتیجه انجام آن، در دما و فشار ثابت کاهش یابد، (یا آن که G هر تغییر دیگر در یک سیستم بسته و در دما و فشار ثابت کاهش یابد) آن واکنش (یا آن تغییر) به طور طبیعی میل دارد در جهت داده شده خود به خود پیشرفت کند. اما اگر تابع گیبس برای آن افزایش یابد، واکنش معکوس واکنش داده شده (یا تغییر داده شده) خود به خود پیشرفت خواهد کرد.

ΔA و ΔG وابسته به واکنش‌های شیمیایی:

معادله‌های (۱) و (۲) را که به ترتیب انرژی آزاد هلمهولتز و انرژی آزاد گیبس یک سیستم، مثلاً یک مقدار

معین از یک ماده شیمیایی را می‌رسانند دوباره در اینجا می‌نویسیم

$$A = U - TS \quad (1)$$

$$G = H - TS \quad (2)$$

برای به دست آوردن تغییر انرژی آزاد هلمهولتز یک واکنش در دمای ثابت، کافی است مجموع انرژی‌های هلمهولتز مواد واکنش دهنده و مواد حاصل را از هم کم کنیم تا با توجه به معادله (۱) به معادله زیر برسیم

$$\Delta A_{\text{واکنش}} = \Delta U_{\text{واکنش}} - T\Delta S_{\text{واکنش}}$$

که در آن ΔU و ΔS در معادله بالا به ترتیب تغییر انرژی درونی وابسته به واکنش و تغییر آنترופی وابسته به واکنش را در دمای ثابت نشان می‌دهند. هرگاه واکنش مورد مطالعه یک واکنش در شرایط استاندارد باشد، برای آن

$$\Delta A^\ominus = \Delta U^\ominus - T \Delta S^\ominus$$

ΔA^\ominus ، ΔU^\ominus و ΔS^\ominus به ترتیب تغییر انرژی آزاد هلمهولتز، تغییر انرژی درونی و تغییر آنتروپی واکنش استاندارد مورد مطالعه است.

با استفاده از روش بالا، برای تغییر انرژی آزاد گیبس واکنش، ΔG ، و مقدار استاندارد آن، ΔG^\ominus ، در دمای

ثابت خواهیم داشت

$$\Delta G_{\text{واکنش}} = \Delta H_{\text{واکنش}} - T \Delta S_{\text{واکنش}}$$

$$\Delta G_{\text{واکنش}}^\ominus = \Delta H_{\text{واکنش}}^\ominus - T \Delta S_{\text{واکنش}}^\ominus$$

بدین ترتیب برای حساب کردن ΔA^\ominus یک واکنش (یا ΔA آن) در دمای ثابت کافی است که نخست ΔU^\ominus (و

یا ΔU) و ΔS^\ominus (و یا ΔS) آن واکنش را در آن دما حساب کنیم و آنگاه مقادیرهای آنها را در

معادله $\Delta A^\ominus = \Delta U^\ominus - T \Delta S^\ominus$ (و یا $\Delta A = \Delta U - T \Delta S$) قرار دهیم.

به همین ترتیب برای حساب کردن ΔG^\ominus یک واکنش در دمای ثابت، باید نخست ΔH^\ominus و ΔS^\ominus آن

واکنش را در آن دما حساب کرد و آنگاه مقادیرهای آنها را در معادله $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T \Delta S^\ominus$ منظور کرد.



Olympiad.roshd.ir

www.ShimiPedia.ir