

# نقدی بر یک مبحث از کتاب شیمی<sup>(۳)</sup>

افسانه امیری<sup>۱</sup>، زینب توکلی<sup>۱</sup>، فرشته امیری<sup>۲</sup>، سیمین تدین<sup>۱</sup>

۱. گروه شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی

۲. اداره آموزش و پرورش استان کرمانشاه

## چکیده

شدن با آن در راهبرد آموزش، بسیار مؤثر است. دانش‌آموزان به دلایل گوناگون، تصورات نادرست را جایگزین مفاهیم علمی می‌کنند که به آن کج‌فهمی می‌گویند [۲]. برای جلوگیری از این رویداد لازم است مطالب علمی به‌صورت کاملاً شفاف و دقیق و به دور از هرگونه ابهام توضیح داده شوند تا باوری صحیح در ذهن دانش‌آموزان نقش پذیرد.

## ترمودینامیک و انرژی آزاد گیبس

مفهوم انرژی آزاد گیبس و انجام‌پذیری واکنش‌ها از مهم‌ترین مباحث مطرح در علم ترمودینامیک به‌شمار می‌رود. مبحث ترمودینامیک از اساسی‌ترین مباحث بنیادی مطرح شده در شیمی فیزیک است که طیف گسترده‌ای از رشته‌های علوم تجربی را در برمی‌گیرد. دانش‌آموزان و دانشجویان غالباً ترمودینامیک را مجموعه‌ای از معادله‌های غیرقابل درک می‌دانند و درک بسیار محدودی از آن دارند. نتایج آماری گسترده در سطوح مختلف، در دانشگاه‌ها و دبیرستان‌های مناطق مختلف جهان، نشان می‌دهد که درک دانش‌آموزان و دانشجویان از مفاهیم اساسی، در بسیاری موارد تحریف شده یا غلط است. از آن جمله مشکلات ناشی از تفسیر نادرست معادله‌های ریاضی در ترمودینامیک و تعابیر بیش از حد ساده شده مفاهیم این رشته است که باعث تحریف مطالب شده، در نتیجه ممکن است باعث ایجاد کج‌فهمی شود [۳].

هدف اصلی در قانون دوم ترمودینامیک به‌دست آوردن معیار اصلی برای تشخیص جهت انجام‌پذیری واکنش‌ها در طبیعت است. فرایندهایی مانند تشکیل ابر و باد و باران، بخار شدن آب دریاها، انبساط توده‌های گاز فشرده، انتقال انرژی گرمایی

انجام‌پذیری واکنش و انرژی آزاد گیبس از بحث‌های اساسی و مورد توجه شیمی است. در کتاب‌های درسی دوره متوسطه که تأکید اصلی بر رابطه قراردادی انرژی آزاد گیبس است، انرژی آزاد در اصل به معنای انرژی لازم برای انجام هر کاری به جز تغییرات حجم و فشار در سامانه است و از این مفهوم برای یک مول از ماده به‌عنوان پتانسیل شیمیایی یاد می‌شود. در این تحقیق ضمن بررسی و نقد روش‌های تدریس مبحث انرژی آزاد گیبس در کتاب‌های درسی، پیشنهادهایی برای آموزش مبحث مورد نظر از دیدگاه اصولی و استدلالی ارائه می‌شود در حالی که از تأکید صرف به روابطی که ریشه آن برای دانش‌آموزان مبهم است پرهیز شده است.

**کلیدواژه‌ها:** انجام‌پذیری واکنش، انرژی آزاد گیبس، پتانسیل شیمیایی، کتاب‌های درسی، شیمی، سال سوم دبیرستان

## مقدمه

شیمی، علمی آزمایشگاهی و از زیرشاخه‌های علوم طبیعی است. ایجاد ارتباط مستقیم بین مفاهیم بنیادی و پدیده‌های موجود در محیط زندگی از اهداف مهم آموزشی در هر نظام آموزشی است و این امر محقق نخواهد شد مگر اینکه اولاً معلمان، خود، درک عمیقی از مفاهیم بنیادی داشته باشند و ثانیاً از تأکید صرف بر معانی محاوره‌ای و ساده‌سازی ساده‌لوحانه مطالب پایه - که باعث ایجاد کج‌فهمی و نهادینه شدن آن در ذهن معلمان می‌شود و بر نحوه بیان مباحث علمی در کلاس درس و رویکرد آموزشی آن تأثیری منفی خواهد داشت - خودداری شود [۱]. پژوهشگران معتقدند که دیدگاه و نیز چگونگی برخورد فراگیران با واقعیت‌های علمی به تفکر و باورهای قبلی آنان وابسته است. توانایی تشخیص باورهای شکل گرفته در دانش‌آموزان و روبه‌رو

می شود و حجم آن به حجم اولیه  $V_A$  می رسد. گاز پس از طی این چهار مرحله و گذر از یک چرخه کامل، به شرایط آغازی خود برمی گردد. بنا به قانون اول ترمودینامیک در یک چرخه کامل،

$$\Delta U = 0$$

تغییر انرژی درونی چهار مرحله ذکر شده برابر با مجموع انرژی های درونی چهار مرحله است:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4$$

$\Delta U_2$  و  $\Delta U_4$  به این صورت تعیین می شوند:

$$\Delta U_2 = nC_v(T_c - T_h)$$

$$\Delta U_4 = nC_v(T_h - T_c)$$

مجموع این دو، برابر با صفر است. به همین ترتیب:

$$\Delta U_1 = q_c + W_1$$

$$\Delta U_3 = q_h + W_3$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4 = q_c + q_h + W_1 + W_3 = 0$$

$$W_1 + W_3 = -W_{max}$$

از آنجا که می دانیم کار برگشت پذیر، کار ماکزیمم در سامانه است خواهیم داشت:

$$-W_{max} = q_h + q_c$$

به این ترتیب بازده چرخه کارنو برابر است با نسبت کار انجام شده در سامانه، به گرمای دریافت شده:

$$E = -\frac{W_{max}}{q_h} = 1 + \frac{q_c}{q_h}$$

با جای گذاری مقدار  $q_c$  و  $q_h$  در این معادله خواهیم داشت:

$$E = 1 + \frac{nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C}}{nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A}} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \left( \frac{\ln \frac{V_C}{V_D}}{\ln \frac{V_B}{V_A}} \right)$$

بنا به رابطه بین حجم و دما در انبساط و تراکم آدیباتیک برگشت پذیر گاز کامل، داریم:

$$\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}$$

و در ادامه چنین خواهیم داشت:

$$E = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad E = 1 + \frac{q_c}{q_h}$$

$$1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 + \frac{q_c}{q_h} \rightarrow \frac{T_c}{T_h} = -\frac{q_c}{q_h} \rightarrow \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c} = 0$$

بنابراین در یک چرخه کامل، مجموع  $\frac{\Delta q}{T}$  برابر صفر شده

است. می دانیم در ترمودینامیک اگر پارامتری داشته باشیم که تغییرات آن در یک چرخه کامل صفر باشد، بی شک آن پارامتر تابع حالت به شمار می رود. با شناخت یک تابع حالت می توان به متغیرهای حالت یا متغیرهای مستقل - که مهم ترین عامل برای شناخت و کنترل یک سامانه است- دست یافت. از این رو

از اجسام گرم به سرد و نیز واکنش های شیمیایی در محیط آزمایشگاه و در طبیعت، رویدادهایی طبیعی هستند که در طبیعت به طور خودبه خود در جهت معینی انجام می گیرند [۴].

دانشمندان پیش گام در مبحث ترمودینامیک به دنبال پیدا کردن خاصیت یا تابعی بودند که بتواند جهت انجام رویدادهای طبیعی را پیش گویی کند. تاریخچه پیدا کردن این تابع به سال ۱۸۲۴ برمی گردد؛ زمانی که سدی کارنو مهندس فرانسوی، موضوع ساختن یک ماشین دو دمایی را مورد بررسی قرار داد؛ یعنی ماشینی که بتواند مقداری گرما از یک منبع گرم دریافت کند، کسری از آن را به کار مفید برگرداند و باقی آن را به یک منبع سرد پس بدهد و این ماشینی است که در حالت ایده آل از خود، کار و گرمایی تولید یا تلف نمی کند. چرخه ای که کارنو در ماشینش طراحی کرد شامل چهار مرحله به این قرار است:

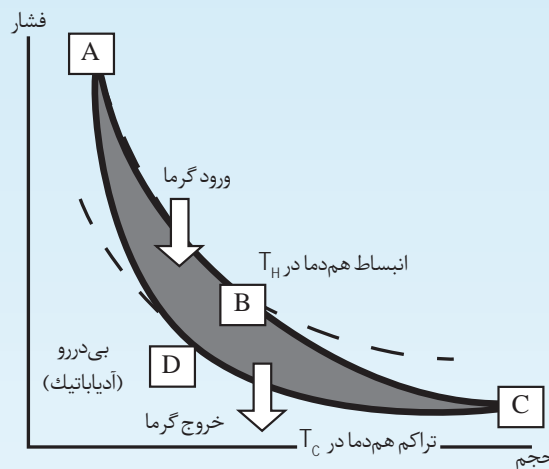
آ. از A به B شامل یک انبساط برگشت پذیر در یک دمای ثابت است؛

ب. از B به C شامل یک تراکم آدیباتیک برگشت پذیر است؛

پ. از C به D یک تراکم برگشت پذیر در دمای ثابت است؛

ت. از D به A یک تراکم آدیباتیک (بی دررو) برگشت پذیر است.

در مرحله آ، گاز در تماس با یک منبع گرم قرار می گیرد و گرمای  $q_h$  را به طور برگشت پذیر از آن می گیرد:



$$q_h = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \text{شکل ۱ چرخه کارنو}$$

در مرحله (ب) تماس گاز با منبع گرم قطع می شود و در جریان یک انبساط آدیباتیک برگشت پذیر، دمای آن به  $T_c$  کاهش می یابد. در مرحله (پ) گاز، با منبع سرد تماس پیدا کرده، سپس در یک تراکم برگشت پذیر در دمای ثابت شرکت می کند و گرمای  $q_c$  را به منبع سرد انتقال می دهد.

$$q_c = nRT \ln \frac{V_D}{V_C}$$

در مرحله (ت) پس از قطع شدن ارتباط منبع سرد، گاز در جریان یک تراکم آدیباتیک برگشت پذیر، تا دمای  $T_h$  گرم

در مبحث ترمودینامیک، شناخت پارامترهای حالت بسیار مهم و اساسی است. کلازیوس فیزیک‌دان آلمانی، در سال ۱۸۵۴ با توجه به نتایج یاد شده، مقدار  $\frac{\Delta q}{h}$  را به عنوان تابع جدیدی معرفی کرد و با توجه به تغییر و تبدیل کار و گرما در چرخه کارنو آن را ظرفیت تغییر و تبدیل نامید. [۵-۹].

به این ترتیب در هر سامانه بسته ترمودینامیکی، افزون بر انرژی، ویژگی دیگری نیز مطرح است که تابع حالت است و آنتروپی (S) نامیده می‌شود که تغییر آن در یک فرایند، به چگونگی انجام آن فرایند بستگی ندارد و تنها به حالت آغازی و پایانی سامانه، وابسته است. [۱۰].

$$\phi dS = 0$$

$$\Phi \frac{\partial q}{T} = 0$$

گفتنی است  $\partial q$ ، مقادیر جزئی گرماست که به طور برگشت پذیر بین سامانه و دنیای اطراف آن مبادله می‌شود. اگر گرما به طور برگشت پذیر بین سامانه و محیط مبادله شود، دمای آن در بی نهایت، به هم نزدیک است یعنی T در معادله، ثابت است اما اگر مبادله گرما به صورت برگشت ناپذیر باشد آن گاه نتایج ترمودینامیکی در سامانه بسته چنین است:

$$ds > \frac{\partial q}{T}$$

و هر چه تغییرات برگشت ناپذیرتر باشد، ds هم نسبت به  $\partial q$  برگشت ناپذیرتر خواهد بود [۱۱].

در مجموع می‌توان گفت که براساس قانون اول ترمودینامیک، انتقال گرما از جسم گرم به جسم سرد مجاز است ولی وارونه آن مجاز نیست. قانون اول ترمودینامیک تنها بر بقای انرژی تأکید دارد و مهم نیست که گرما در چه جهتی از جسم گرم به سرد، یا از جسم سرد به گرم انتقال یابد. هر مقدار گرما که یک جسم از دست می‌دهد، جسم دیگر همان مقدار گرما را دریافت می‌کند و شرط آن تنها، محفوظ ماندن انرژی است. براساس قانون دوم ترمودینامیک، از میان تغییرات همراه با انتقال انرژی، تنها تغییراتی مجاز است که با افزایش آنتروپی کل همراه است یا دست کم، آنتروپی کل در آن‌ها ثابت باقی می‌ماند. به این ترتیب انتقال گرما از جسم سرد به جسم گرم در کل، با کاهش آنتروپی همراه است و به طور خود به خودی امکان پذیر نیست.

به این ترتیب آنتروپی کل، یک تابع جهت نماست. به کمک این تابع می‌توان جهتی را که تغییرات گوناگون در آن خودبه خود پیش می‌روند تعیین کرد. بنابراین با هر تغییر ترمودینامیکی، انتقال و جابه جایی مقداری انرژی وجود دارد و انرژی، به طور خودبه خود در جهتی انتقال می‌یابد که با افزایش آنتروپی کل همراه باشد. یعنی قسمتی از انرژی‌های منظم و متراکم در جریان انتقال و جابه جایی خودبه خودی، به انرژی نامنظم یعنی TΔS تبدیل می‌شود و به این ترتیب آنتروپی کل افزایش می‌یابد. انرژی نامنظم TΔS برای انجام کار مفید کارایی لازم را ندارد بنابراین در جریان رویدادهای خودبه خود، ضمن اینکه مقدار انرژی محفوظ است کارایی و قابلیت انجام کار مفید کاهش

می‌یابد. می‌دانیم آنتروپی کل یا آنتروپی جهان هستی، برابر با مجموع آنتروپی سامانه و محیط است:

$$dS_t = dS_{sys} + dS_{sur}$$

$$dS_{sur} = \frac{\partial q_{(sur)}}{T_{(sur)}}$$

و مقدار گرمای محیط در واقع همان گرمایی است که سامانه از دست داده است:

$$\partial q_{(sys)} = - \partial q_{(sur)}$$

با توجه به ثابت فرض کردن دما می‌توان چنین نوشت:

$$ds_t = ds_{sys} - \frac{\partial q_{(sys)}}{T}$$

مزیت معادله به دست آمده این است که همه مقادیر طرف دوم آن به سامانه بسته تعلق دارد و برای تعیین آنتروپی کل، نیاز به بررسی کمیتی از محیط نیست. می‌دانیم منظور از محیط، تمام جهان هستی تحت تأثیر سامانه - به جز سامانه مورد مطالعه - را شامل می‌شود. بررسی تغییرات سامانه برای مطالعه یک سامانه ترمودینامیکی بسیار ساده تر و عملی تر است. پس رابطه به دست آمده بسیار مورد توجه است [۱۲].

حال با توجه به اینکه دما را ثابت فرض کرده ایم می‌توان دو طرف معادله را در T - که دمای مطلق و همواره کمیتی بزرگتر از صفر است - ضرب کرد. رابطه به این صورت درمی‌آید:

$$TdS_t = TdS_{sys} - \partial q_{(sys)}$$

واکنش‌ها در یک سامانه بسته، در همان جهتی خودبه خودی هستند که  $dS_t > 0$  باشد:

$$TdS_{sys} - \partial q_{(sys)} > 0$$

از دیدگاه ریاضی، می‌توان رابطه را به این صورت نشان داد:

$$\partial q_{(sys)} - TdS_{sys} < 0$$

حال اگر در سامانه مورد مطالعه، فشار ثابت باشد خواهیم داشت:

$$(\partial q_{(sys)})_p = \partial H_{sys}$$

$$dU_{sys} - TdS_{sys} < 0$$

یا اگر سامانه مورد مطالعه در حجم ثابت باشد:

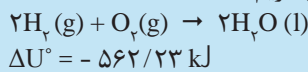
$$(\partial q_{(sys)})_v = \partial U_{sys}$$

$$dU_{sys} - TdS_{sys} < 0$$

رابطه‌های به دست آمده بسیار بنیادی، کلیدی و کاربردی اند و گویای توابع حالت هستند و چنان که گفته شد، برای مطالعه یک سامانه و به دست آوردن تعداد متغیرهای مستقل (درجه آزادی) بسیار مهم هستند. توابع حالت جدید، انرژی آزاد گیبس و انرژی آزاد هلمهولتز به این ترتیب تعریف می‌شوند:

$$dH - TdS = dG_{T,P}$$

نظر در این قسمت تبدیل انرژی درونی به کار مفید است. حتی در بهترین شرایط، مانند شرایط برگشت پذیر در یک واکنش شیمیایی، مقدار  $\Delta U$  و کار مفید با هم برابر نیستند. برای نمونه، در واکنش تشکیل آب، چنین داریم:



انرژی درونی در دمای ۲۴۸ کلوین ۵۶۲/۲۳- کیلوژول است. در حالی که کار الکتریکی یا کار مفید - که بیشترین مقدار آن در حالت برگشت پذیر فرایند حاصل می شود - تنها به ۴۷۴/۲۶ کیلوژول می رسد. این تفاوت باعث شده است دانشمندان برای هر سامانه بسته، تابع جدیدی به نام انرژی آزاد تعریف کنند که معادل کار مفید برگشت پذیر حاصل از تغییر صورت گرفته در سامانه باشد. به عبارت دیگر در هر سامانه بسته، افزون بر انرژی درونی، تابع دیگری نیز وجود دارد که ما کزیم کار مفید در سامانه را نشان می دهد. این، مقدار کاری است که سامانه در شرایط برگشت پذیر به تمام آن دسترسی دارد و می تواند تمام آن را به کار مفید برگرداند و چیزی از آن تلف نمی شود و از این رو به آن انرژی آزاد گفته می شود، در حالی که برای  $\Delta H$  و  $\Delta U$  چنین امکانی وجود ندارد. به همین دلیل  $\Delta U$  یا  $\Delta H$  انرژی آزاد به شمار نمی روند.

اگر تغییر در سامانه به صورت برگشت ناپذیر باشد، با حذف انرژی درونی یک به یک ذره های موجود در سامانه، کاری انجام نمی گیرد پس قابلیت انجام کار در سامانه کمتر خواهد بود. بنابراین:

$$\Delta G_{T,P} < \partial W_{\text{non-PV}}^*$$

به همین ترتیب برای انرژی آزاد هلمهولتز داریم:

$$dA_{T,V} = \partial W_{\text{non-pv}}^*$$

برگشت پذیر

$$dA_{T,V} < \partial W_{T,V}^*$$

برگشت ناپذیر

گفتنی است که هر چند کار، تابع راه و روش و برگشت پذیری و برگشت ناپذیری سامانه است اما انرژی آزاد گیبس یا انرژی آزاد هلمهولتز تابع حالت اند و تابع چگونگی راه و روش نیستند. گفتنی است که شرط ثابت بودن دما و فشار در انرژی آزاد گیبس و ثابت بودن دما و حجم در انرژی آزاد هلمهولتز شرط اساسی است و اگر دمای سامانه، ثابت نباشد یا تغییراتی در فشار خارجی داشته باشیم منفی بودن انرژی آزاد گیبس برای آن نمی تواند به معنای خودبه خودی بودن یا انجام پذیر بودن واکنش باشد [۱۸]. اغلب دانش آموزان واکنش های خودبه خودی را واکنش های فوری و سریع تصور می کنند. خودبه خودی بودن یک واکنش برای آن ها معنای سرعت را نیز با خود دارد اما از سوی دیگر وقتی از دانش آموزان ارتباط بین مقادیر ترمودینامیکی با هم و با سرعت سؤال می شود، غالباً آن ها را دو مقوله جدا از هم می پندارند و هیچ گونه پیوستگی بین ترمودینامیک و سینتیک برای آن ها متصور نیستند. این عدم درک باعث می شود دانش آموزان و دانشجویان از درک و به کارگیری همزمان علوم و ارتباط آن ها با هم باز بمانند. [۱۵].

به طور کلی از دیدگاه ترمودینامیکی وقتی یک سامانه در حال

$$dU - TdS = dA_{T,P}$$

در مجموع می توان گفت یک واکنش در یک سامانه بسته، در شرایط دما و فشار ثابت در جهتی خودبه خودی است که  $dG_{T,P} \leq 0$  باشد، در شرایط دما و حجم ثابت در جهتی خود به خودی است که  $dA_{T,P} \leq 0$  باشد. تا اینجا توانستیم چگونگی ارتباط انرژی آزاد گیبس، آنتروپی و دلیل بررسی همزمان آنتالپی و آنتروپی را بنا به آنچه در کتاب درسی به صورت روابط صرف، مطرح شده است بیان کنیم. مطالبی که در ادامه مطرح می شود به مفهوم انرژی آزاد گیبس از دیدگاه استدلالی می پردازد. اکنون می خواهیم بدانیم انرژی آزاد گیبس از دیدگاه مولکولی به چه چیز اشاره دارد اما پیش از آن لازم است نگاهی به روابط ریاضی آن داشته باشیم:

$$dG = dH - TdS$$

$$dG = d(U+PV) - TdS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS$$

$$dG = (\partial q + \partial W_{\text{PV}} + \partial W_{\text{non-PV}}) + PdV + VdP - TdS$$

$$dG = Tds - PdV + \partial W_{\text{non-PV}} + PdV + VdP - TdS$$

و از ساده کردن این رابطه ها خواهیم داشت:

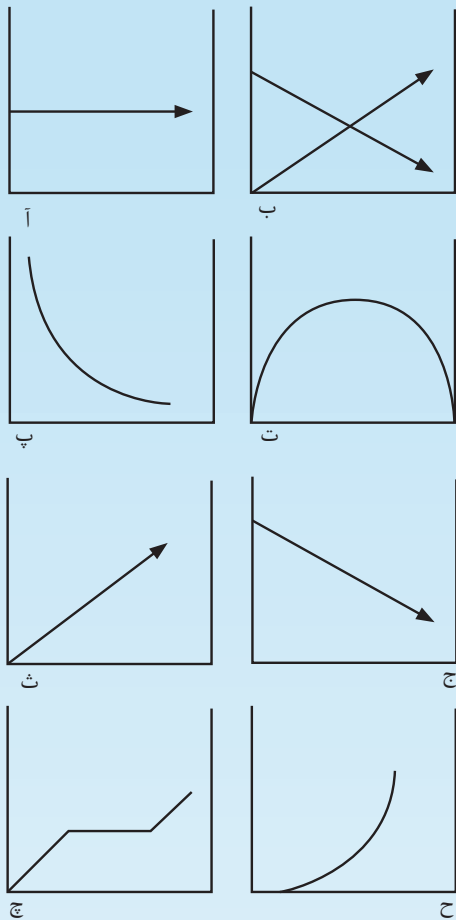
$$dG = \partial W_{\text{non-PV}} + PdV$$

و اگر فشار بخار اجزا در فرایند مورد مطالعه ثابت باشد می توان نوشت:

$$dG = \partial W_{\text{non-PV}}$$

یعنی ذره های گازی موجود در فرایند، برای انجام کارهایی به جز بالا بردن پیستون یا کار فشار - حجم، به این مقدار توانایی دارند و هر چه میزان انرژی آزاد گیبس یا کار (غیرفشار - حجم) در یک سامانه بیشتر باشد آن سامانه قابلیت انجام کار یا پتانسیل شیمیایی بیشتری دارد. تجربه نشان داده است که در طبیعت، واکنش ها در جهتی به طور خودبه خودی پیش می روند که قابلیت انجام کار یا پتانسیل شیمیایی در آن ها کاهش یابد. این تعبیر در سامانه های بسته با فشار ثابت، به کمک انرژی آزاد گیبس ( $dG$ ) و در سامانه های بسته با حجم ثابت، به کمک انرژی آزاد هلمهولتز ( $dA$ ) بیان می شود. در واقع، واژه آزاد در عبارت انرژی آزاد، به همین نکته اشاره دارد [۱۳].

اغلب دانش آموزان و دانشجویان تصور می کنند که انرژی آزاد گیبس نوعی گرماست که به درون یا بیرون سامانه انتقال می یابد و مفهوم قابلیت انجام کار برای آن ها نامفهوم و غیر قابل درک است. طرح نمونه های عملی و کاربردی در این حال، در درک بهتر مطلب بسیار مفید خواهد بود. می دانیم انرژی درونی در یک سامانه بسته به شکل کار و گرما ظاهر می شود [۴] و [۱۹]. بحث مورد



شکل ۲

توجه شود. انرژی آزاد یک واکنش می تواند این مقدارها را داشته باشد:

•  $G < 0$  ، واکنش خودبه خودی است.

•  $G > 0$  ، واکنش غیر خودبه خودی است.

•  $G = 0$  ، واکنش تعادلی است.

علامت های  $\Delta G$  را به صورت زیر برای واکنش های شیمیایی بررسی می کنیم.

• واکنش هایی که گرماده بوده ( $\Delta H$  آن ها منفی باشد)، با افزایش آنتروپی همراه باشند،  $\Delta G$  واکنش منفی می شود و واکنش به طور خودبه خودی انجام پذیر است.

• واکنش هایی که گرماگیر بوده ( $\Delta H$  آن ها مثبت باشد)، با کاهش آنتروپی همراهند. آنتالپی مثبت ( $H < 0$ ) و آنتروپی منفی است ( $T\Delta S > 0$ )، بنابراین  $T\Delta S < 0$ ، جای گذاری این مقادیر در معادله انرژی آزاد، مقدار آن را مثبت می کند و اگر  $\Delta G$  یک واکنش مثبت باشد واکنش به طور خودبه خودی انجام پذیر نیست.

• برای واکنش هایی که گرماده بوده ( $H\Delta$  آن ها منفی باشد) و با کاهش آنتروپی همراه باشند،  $H\Delta S > 0$ ، بنابراین  $T\Delta S < 0$  می شود. یعنی عامل آنتالپی مساعد و عامل آنتروپی

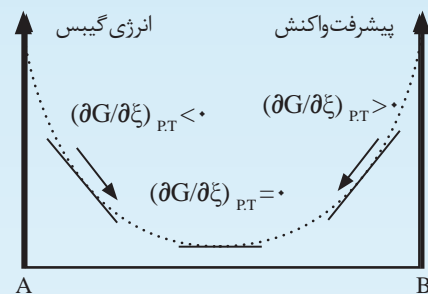
تعادل است که به طور همزمان در تعادل دمایی (دما ثابت)، تعادل مکانیکی (فشار ثابت) و تعادل شیمیایی (انرژی آزاد گیبس ثابت) است. در شرایط دما و فشار ثابت این رابطه به صورت  $dG_{T,P} = 0$  بیان می شود.

می دانیم برای واکنشی که به طور خودبه خود در دما و فشار ثابت در حال پیشرفت است انرژی آزاد گیبس در حال کم شدن است و برای آن  $dG_{T,P} < 0$  است و پس از رسیدن به تعادل برای آن خواهیم داشت:  $dG_{T,P} = 0$  [۱۴].

اگر چه این مطلب به ظاهر ساده به نظر می رسد اما تحقیقات میدانی مختلف نشان می دهد که دانش آموزان و دانشجویان درک صحیحی از این موضوع ندارند و اغلب برای نمایش تغییرات انرژی آزاد گیبس با پیشرفت واکنش، نمودارهایی را به آن نسبت داده اند که در شکل ۲ نشان داده شده است [۳] و [۱۹].

و این دیدگاه ناشی از آن است که غالباً دانش آموزان نمی دانند که هر واکنش وقتی به نقطه تعادل می رسد که سرعت واکنش رفت و برگشت در آن برابر است و کامل شدن یک واکنش برای آن به معنای به پایان رسیدن مواد واکنش دهنده و تولید فرآورده است.

همان طور که بحث شد و در شکل نیز ملاحظه می شود تعادل در عمق منحنی، متناظر با  $dG_{P,T} = 0$  است و یک واکنش



شکل ۳ انرژی آزاد گیبس بر حسب پیشرفت واکنش

شیمیایی تا زمانی که  $dG_{P,T} < 0$  است برای رسیدن به تعادل پیشرفت می کند و در این حالت سرعت واکنش مستقیم بزرگتر از واکنش برگشت است. برعکس، زمانی که  $dG_{P,T} > 0$  است واکنش، تمایل به برگشت دارد و در آن، سرعت واکنش مستقیم، کوچکتر از سرعت واکنش برگشت است [۱۶].

انرژی آزاد مقدار انرژی در دسترس برای انجام یک فرایند تعریف می شود. انرژی آزاد کمیته ترمودینامیکی است که بین آنتالپی و آنتروپی به این صورت ارتباط برقرار می کند:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (دما بر حسب کلوین است).

بنا به این معادله، انرژی آزاد  $\Delta G$  به دما بستگی دارد و با افزایش دما مقدار  $T\Delta S$  افزایش می یابد. بنابراین مقدار  $T\Delta S$ ، منفی تر می شود. اینکه کدام یک از دو مؤلفه  $\Delta H$ ، یا  $T\Delta S$  جهت واکنش را تعیین کند، به مقدار آن ها بستگی دارد. انرژی آزاد گیبس نیز مانند آنتالپی و آنتروپی تابع حالت است و فقط به حالت آغازی و پایانی هر تغییر بستگی دارد [۱۷].

برای تعیین خودبه خودی بودن واکنش باید به علامت  $\Delta G$



## \* پی‌نوشت

1. Carnot, S.

## \* منابع

1. شاه‌محمدی، معصومه، عبدالله میرزایی، رسول، ارشدی، نعمت‌الله، مطالعه تأثیر دیدگاه بی‌نظمی بر درک دبیران شیمی از مفهوم آنتروپی، ۱۳۹۰، فصلنامه مطالعات برنامه درسی ایران، سال ششم، شماره ۲۱، ۱۸۹-۲۰۶.
2. Nussbaum J. **History and philosophy of science and the preparation of constructivist teaching: The case of particle theory.** In J. J. Mintzes, J. H. Wandersee & J. D. Novak (Eds.), *Teaching science for understanding* (pp. 165-194). San Diego: Academic Press. (1997)
3. Sozibilir M., 2007, **A Study of Turkish Chemistry Undergraduates Understanding of Entoropy.** Journal of Chemical Education. Vol. 84 No. 7 July 2007, www.entropysite.com/TurkishJCE7-07.pdf
4. Carsona, E. M., & Watsonb, J. R., 2002, **Undergraduate students understanding of entropy and Gibbs free Energy** U.Chem. Ed., 2002, 6, www.rsc.org/pdf/uchemed/papers/2002/p2\_carson
5. Carnot, Sadi (1824). **Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a developper cette puissance.** Paris.\* Bachelier. (French)
6. Carnot, Sadi; Thurston, **Robert Henry (editor and translator) (1890). Reflections on th Motive Power of Heat and on Machines Fitted to\* Develop That Power.** New York: J. Wiley & Sons. (full text of 1897 ed.) (html)
7. Feynman, Richard P.; Leighton, Robert B.; Sands, Matthew (1963). **The Feynman Lectures on Physics.** Addison- Wesley Publishing Company. pp. &\* 44-4f. ISBN 0-201-02116-1.
8. Halliday, David; Resnick, Robert (1978). **Physics** (3rd ed. ed.). John Wiley & Sons. pp. 541-548. ISBN 0-471-02456-2\*.
9. Kittel. Charles; Kroemer, Herbert (1980). **Thermal Physics** (2nd ed. ed.) W. H. Freeman Company. ISBN 0-7167-1088-9\*
10. وجدی و سبزواری، محسن. **قانون دوم ترمودینامیک، آنتروپی و کج‌فهمی‌های موضوع در شیمی دبیرستان، هفتمین کنفرانس آموزش شیمی ایران، زنجان، ۱۳۹۱.**
11. Kozliak, E. I. **Introduction of Entropy via the Boltzmann Distribution in Undergraduate Physical Chemistry: A Molecular Approach;** Journal of chemical Education. 2004. 81 (11). 1595-1598 www. JCE.DivCHED.org
12. Peter Atkins and Julio de Paula, *Physical chemistry*, W. H. Freeman; 8th edition, U. S. A., 2006. ISBN. ISBN 0- 7167-8759-8
13. Alberty, R. A., "USE OF LEGENDRE TRANSFORMS IN CHEMICAL THERMODYNAMICS", *Pure Appl. Chem.* 73, 8. 1349-1380 (2001). Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA.
14. Alberty, R. A., Cornish- Bowden, A., Gibson, Q. H., Goldberg, R. N., Hammes, G. G., Jencks, W., Tipton, K. F., Veech, R., Westerhoff, H. V., & Webb, E. C. "Recommendations for Nomenclature and Tables in Biochemical Thermodynamics", *Pure Appl. Chem.* 66, 1641-1666 (1994). Also Eur. J.
15. Johnstone, A. H., MacDonald, J. J., 1977, Webb, G. **Physics Educ.** 1977. 12, 248-251, www.eric.ed.gov/ERICWebPortal/recordDetail
16. لوائین، ایران. **شیمی فیزیک، جلد ۳، بخش الکتروشیمی، ترجمه: غلامرضا اسلام‌پور؛ غلامعباس پارسا، علی مقاری، بیژن نجفی، چاپ اول، مؤسسه انتشارات فاطمی، ۱۳۸۷.**
17. شورای برنامه‌ریزی و تألیف کتب درسی، **شیمی ۳ و آزمایشگاه سال سوم دبیرستان، بخش دوم ترمودینامیک شیمیایی، چاپ و نشر کتاب‌های درسی ایران، ۱۳۹۱.**
18. Klotz, Irving M. & Robert M. Rosenberg; *Chemical Thermodynamics*; 4<sup>th</sup> edition; The Benjamin/ Cummings pub.; 1986

نامساعد است. پس عامل تعیین‌کننده، عاملی است که مقدار آن بیشتر باشد. در این واکنش‌ها اگر دما کاهش یابد، مقدار  $\Delta S$  (عامل نامساعد) نیز کم می‌شود و  $\Delta H$  به‌عنوان عامل مساعد واکنش را پیش می‌برد.

● برای واکنش‌هایی که گرماگیر بوده ( $\Delta H$  آن‌ها مثبت باشد) و با افزایش آنتروپی همراه باشند،  $\Delta S > 0$  است. پس عامل آنتالپی نامساعد و عامل آنتروپی مساعد است. عامل تعیین‌کننده عاملی است که مقدار آن بیشتر باشد. در این واکنش‌ها اگر دما افزایش یابد، مقدار  $\Delta S$  (عامل مساعد) نیز افزایش می‌یابد و  $\Delta S$  به‌عنوان عامل مساعد واکنش را پیش می‌برد [۱۷].

● **انرژی آزاد در واکنش‌های تعادلی** در یک واکنش تعادلی، مقدار  $G = \Delta H - T\Delta S = 0$  در نتیجه  $H = T\Delta S$ . این حالت زمانی روی می‌دهد که از دو عامل آنتالپی و آنتروپی واکنش، یکی مساعد و دیگری نامساعد بوده، مقدار آن‌ها با هم برابر باشد. علت تعادلی بودن واکنش این است که عامل مساعد، واکنش را در جهت رفت، و عامل نامساعد نیز به همان اندازه واکنش را در جهت برگشت پیش می‌برند و چون مقدار این دو عامل با هم برابر است سرعت واکنش‌های رفت و برگشت مساوی است و سامانه به تعادل می‌رسد [۲۰].

## نتیجه‌گیری

$\Delta G^\circ$  تغییر انرژی آزاد گیبس برای واکنش استاندارد را می‌رساند و منفی بودن آن حکایت از آن دارد که واکنش استاندارد، به‌طور خود به خود قابل انجام است. واکنش استاندارد تقریباً در حد تعریف واقعیت دارد، چنانکه بیشتر واکنش‌های شیمیایی در شرایط غیراستاندارد انجام می‌شوند. در واکنش استاندارد بایستی واکنش‌دهنده‌هایی با غلظت‌های استاندارد به فرآورده‌هایی با همان غلظت‌های استاندارد تبدیل شوند و این غلظت‌ها هم در طول واکنش ثابت بماند؛ پس به محض به هم خوردن غلظت‌های یاد شده، واکنش، دیگر یک واکنش استاندارد به‌شمار نمی‌آید و برای آن دیگر نمی‌توان از نماد  $\Delta G^\circ$  استفاده کرد. در حالت غیراستاندارد تغییر انرژی آزاد گیبس واکنش را با  $\Delta G$  نشان می‌دهند. هرگاه در  $T, P$  ثابت،  $\Delta G$  واکنشی در ازای غلظت‌های معینی از واکنش‌دهنده‌ها و فرآورده‌ها مقداری منفی باشد، واکنش در ازای آن غلظت‌ها و دما و فشار ثابت، خود به خود قابل انجام است. با تغییر غلظت واکنش‌دهنده‌ها و فرآورده‌ها در نتیجه پیشرفت واکنش، مقدار  $\Delta G$  واکنش هم تغییر می‌کند. چون غلظت واکنش‌دهنده‌ها با پیشرفت واکنش کم می‌شود و در مقابل، غلظت فرآورده‌ها افزایش پیدا می‌کند در نتیجه،  $\Delta G$  که در آغاز مقداری منفی بود، بزرگ‌تر و بزرگ‌تر می‌شود، تا اینکه در ازای غلظت‌های معینی از واکنش‌دهنده‌ها و فرآورده‌ها، مقدار آن صفر شود. در این موقع واکنش از پیشرفت کلی بازمی‌ایستد و حالت تعادل در آن حکم‌فرما می‌شود. پس شرط برقراری تعادل در واکنش در  $T, P$  ثابت  $\Delta G = 0$  است و نه  $\Delta G^\circ = 0$ . در واقع،  $\Delta G^\circ$  ممکن است بزرگ‌تر یا کوچک‌تر از صفر باشد.