



دانشگاه پیام نور
خراسان رضوی
باستغالی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی معدنی

دانشکده شیمی

گروه علمی شیمی معدنی

عنوان پایان نامه:

مطالعه ترمودینامیکی واکنش جانشینی پیریدین و مشتقات هالوژنه

آن بر روی یک کمپلکس پلاتین (II)

اساتید راهنما:

دکتر علیرضا اکبری

دکتر محمد حکیمی

نگارش:

محسن حاجی قاسمی

شهریورماه ۱۳۸۸

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.

چکیده

در این کار تحقیقاتی، ابتدا مطالعه سینتیک واکنش پیریدین و ۲-کلرو پیریدین، با کمپلکس پلاتین (II) به فرمول $[Pt(p-Tol)_2(SMe_2)_2]$ در دماهای ۵، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس بررسی گردید. که بدلیل سرعت زیاد واکنش، محاسبه پارامترهای سینتیکی غیر میسر بود، لذا کار ترمودینامیکی جانشینی سه لیگند از پیریدین و مشتقات آن (۲-کلرو پیریدین و ۲-برموپیریدین) در سه حلال (دی کلرو متان، استن و متانول) در دستور کار قرار گرفت.

به همین منظور ترمودینامیک واکنش جانشینی پیریدین، ۲-کلرو پیریدین و ۲-برمو پیریدین با کمپلکس مذکور در دماهای ۳۵، ۳۰، ۲۵ و ۴۰ درجه سلسیوس بررسی و پارامترهای ترمودینامیکی مربوطه محاسبه گردید. حلال به کار رفته در هر یک از واکنش‌ها، استن، دی کلرومتان و متانول مرک بوده و اندازه‌گیری‌ها توسط دستگاه UV-Vis دوپرتویی انجام شد. ضمناً برای فیت کردن نمودارها از نرم افزار Kaleidagraph استفاده گردید.

نتایج آزمایش‌ها نشان دادند که ترتیب واکنش‌پذیری براساس ΔG واکنش جانشینی پیریدین و مشتقات به کار رفته با کمپلکس پلاتین (II) به صورت زیر است:



همچنین اثر حلال‌ها با عدد دهندگی (DN)^۱ متفاوت، در جانشینی لیگند ۲-کلرو پیریدین به صورت زیر می-

باشد. Methanol > Acetone > dichlorometane

$$DN_{methanol}=30 \quad DN_{acetone}=17 \quad DN_{dichlorometane}=1$$

این نتایج، موید نتایج به دست آمده توسط محققین دیگر است. [۴۱]، [۴۲]

^۱. Donor Number

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.

فهرست مندرجات

عنوان صفحه

چکیده ۱

فصل اول "مقدمه"

۱-۱) جایگاه سینتیک و ترمودینامیک شیمیایی ۲

۲-۱) مسیر واکنش ۲

۳-۱) تعادل‌های شیمیایی و ترمودینامیک ۳

۱-۳-۱) انرژی آزاد و تعادل‌های شیمیایی ۴

۲-۳-۱) رابطه کمی ΔG^0 با ثابت تعادل ۵

۳-۳-۱) بستگی انرژی آزاد و ثابت تعادل یک واکنش به دما ۷

۴-۱) پایداری ترمودینامیکی و پایداری سینتیکی ۱۰

۱-۴-۱) عوامل مؤثر بر پایداری ترکیبات کوئوردیناسیون ۱۱

۱-۴-۱-۱) ماهیت یون فلز ۱۱

۲-۴-۱-۱) ماهیت اتم دهنده لیگند ۱۱

۳-۴-۱-۱) خاصیت بازی لیگند ۱۲

۴-۴-۱-۱) اثر کی لیت ۱۲

۵-۴-۱-۱) اثر فضایی ۱۳

- ۱۵.....(۵-۱) واکنش‌های جانشینی لیگند(استخلافی).....
- ۱۹.....(۶-۱) واکنش‌های استخلافی در کمپلکس‌های مربع مسطح.....
- ۲۰.....(۱-۶-۱) اهمیت حلال در انتخاب مسیر واکنش‌های استخلافی برای کمپلکس‌های مربع مسطح.....
- ۲۱.....(۷-۱) عوامل مؤثر بر فعالیت واکنش‌های استخلافی کمپلکس‌های Pt^{2+}
- ۲۲.....(۱-۷-۱) تاثیر لیگند وارد شونده.....
- ۲۲.....(۲-۷-۱) اثر ترانس نسبت به لیگند وارد شونده.....
- ۲۶.....(۳-۷-۱) تاثیر سیس نسبت به لیگند وارد شونده.....
- ۲۸.....(۴-۷-۱) نوع لیگاند ترک کننده.....
- ۲۹.....(۵-۷-۱) اثر فلز مرکزی.....
- ۳۱.....(۸-۱) خواص حلال‌ها.....
- ۳۲.....(۱-۸-۱) تعریف لوئیس.....
- ۳۳.....(۲-۸-۱) اثرهای الکترونی.....
- ۳۴.....(۳-۸-۱) اثرهای فضایی.....
- ۳۵.....(۴-۸-۱) مفاهیم اسید و باز ((سخت)) و ((نرم)) (HSAB).....

۳۷.....(۵-۸-۱) معادله دراگو-ویلاندا^۱ برای تخمین کمی قدرت برهم‌کنش‌های اسید و باز لوئیس.....

۳۹.....(۶-۸-۱) حلال‌های بی پروتون.....

۴۱.....(۷- ۸-۱) اثر حلال در پایداری کمپلکس‌ها.....

فصل دوم "روش‌های آزمایشگاهی"

۴۳.....(۱-۲) مواد مصرفی.....

۴۳.....(۲-۲) دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده.....

۴۳.....(۳-۲) نرم‌افزار مورد استفاده.....

۴۴.....(۴-۲) روش تعیین غلظت کمپلکس و لیگندها.....

۴۵.....(۵-۲) انجام آزمایش کیفی تشخیص واکنش تعادلی.....

۴۶.....(۶-۲) روش انجام آزمایش در دماهای مختلف.....

۴۹.....(۷-۲) طیف‌گیری و ثبت داده‌ها در حلال دی‌کلرومتان.....

۵۰.....(۱-۷-۲) لیگند پیریدین.....

۵۱.....(۲-۷-۲) لیگند ۲کلروپیریدین.....

۵۲.....(۳-۷-۲) لیگند ۲برموپیریدین.....

۵۴.....(۸-۲) طیف‌گیری و ثبت داده‌ها در حلال متانول.....

۵۵.....(۱-۸-۲) لیگند پیریدین.....

۵۶.....(۲-۸-۲) لیگند ۲کلروپیریدین.....

۵۷.....(۳-۸-۲) لیگند ۲برموپیریدین.....

۹-۲) طیف‌گیری و ثبت داده‌ها در حلال استون ۵۹

۱۰-۲) روش‌های به دست آوردن K_{eq} ۶۱

۱۱-۲) روش محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی ΔH^0 و ΔS^0 ۶۴

فصل سوم "بحث و نتیجه‌گیری"

۱-۳) چگونگی تعیین پارامترهای ترمودینامیکی ۶۶

۲-۳) محاسبه مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی تعویض لیگند ۲برومو پیریدین در حلال دی‌کلرومتان... ۶۷

۱-۲-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل واکنش در دمای $25^\circ C$ ۶۷

۲-۲-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای $30^\circ C$ ۷۰

۳-۲-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای $35^\circ C$ ۷۱

۴-۲-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای $40^\circ C$ ۷۲

۵-۲-۳) تعیین مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی لیگند ۲برومو پیریدین در حلال دی‌کلرومتان..... ۷۴

۳-۳) محاسبه مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی تعویض لیگند ۲کلروپیریدین در حلال دی‌کلرومتان..... ۷۷

۱-۳-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای $25^\circ C$ ۷۷

۲-۳-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای $30^\circ C$ ۷۸

۳-۳-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای $35^\circ C$ ۸۰

۴-۳-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای $40^\circ C$ ۸۱

۵-۳-۳) تعیین مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی لیگند ۲برومو پیریدین در حلال دی‌کلرومتان..... ۸۳

۴-۳) محاسبه مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی تعویض لیگند پیریدین در حلال دی‌کلرومتان..... ۸۵

- ۸۵..... 25°C (۱-۴-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای
- ۸۷..... 30°C (۲-۴-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای
- ۸۸..... 35°C (۳-۴-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای
- ۸۹..... 40°C (۴-۴-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای
- ۹۱..... (۵-۴-۳) تعیین مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی لیگند پیریدین در حلال دی کلرومتان
- ۹۳..... (۶-۴-۳) مقایسه پارامترهای ترمودینامیکی سه لیگند در حلال دی کلرومتان
- ۹۵..... (۵-۳) محاسبه مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی تعویض لیگند ۲ کلروپیریدین در حلال استن
- ۹۵..... 25°C (۱-۵-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای
- ۹۶..... 30°C (۲-۵-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای
- ۹۸..... 35°C (۳-۵-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای
- ۹۹..... 40°C (۴-۵-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای
- ۱۰۱..... (۵-۵-۳) تعیین مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی لیگند ۲ کلرو پیریدین در حلال استن
- ۱۰۳..... (۶-۳) محاسبه مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی تعویض لیگند ۲ بروموپیریدین در حلال متانول
- ۱۰۴..... 25°C (۱-۶-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل واکنش در دمای
- ۱۰۵..... 30°C (۲-۶-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای
- ۱۰۶..... 35°C (۳-۶-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای
- ۱۰۷..... 40°C (۴-۶-۳) تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای
- ۱۰۸..... (۵-۶-۳) تعیین مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی لیگند ۲ بروم پیریدین در حلال متانول
- ۱۱۱..... (۷-۳) محاسبه مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی تعویض لیگند ۲ کلروپیریدین در حلال متانول

- ۱۱۱..... 25°C تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای 25°C (۱-۷-۳)
- ۱۱۳..... 30°C تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای 30°C (۲-۷-۳)
- ۱۱۴..... 35°C تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای 35°C (۳-۷-۳)
- ۱۱۵..... 40°C تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای 40°C (۴-۷-۳)
- ۱۱۷..... 25°C تعیین مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی لیگند ۲ برمو پیریدین در حلال متانول (۵-۷-۳)
- ۱۱۹..... 25°C محاسبه مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی تعویض لیگند پیریدین در حلال متانول (۸-۳)
- ۱۱۹..... 25°C تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای 25°C (۱-۸-۳)
- ۱۲۱..... 30°C تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای 30°C (۲-۸-۳)
- ۱۲۲..... 35°C تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای 35°C (۳-۸-۳)
- ۱۲۳..... 40°C تعیین مقدار ثابت تعادل در دمای 40°C (۴-۸-۳)
- ۱۲۵..... 25°C تعیین مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی لیگند پیریدین در حلال متانول (۵-۸-۳)
- ۱۲۷..... 25°C مقایسه پارامترهای ترمودینامیکی سه لیگند در حلال متانول (۶-۸-۳)
- ۱۲۹..... 25°C مقایسه پارامترهای ترمودینامیکی در حلال‌های مختلف (۹-۳)
- ۱۳۰..... 25°C نتیجه‌گیری (۱۰-۳)
- ۱۳۰..... 25°C اثر حلال (۱-۱۰-۳)
- ۱۳۲..... 25°C اثرات فضایی و الکترونی (۲-۱۰-۳)
- ۱۳۴..... 25°C پیشنهادات (۱۱-۳)

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.

علايم و اختصارات

پارا توليل	<i>p</i> -Tol
دي متيل سولفيد	SMe ₂
تغييرات آنتالپي	ΔH?
تغييرات آنتروپي	ΔS?
تغييرات انرژي آزاد گيبس	ΔG?
ثابت تعادل	K _{eq}
جانشيني هسته دوستي تک مولکولي	S _N 1
جانشيني هسته دوستي دو مولکولي	S _N 2
ماوراي بنفش - مرئي	UV-Vis
نانومتر	nm
ميزان جذب	A or Abs
ضريب جذب مولي	ε ₀
عدد دهندگي	DN
عدد پذيرندگي	AN
دي متيل سولفوکسيد	DMSO
دي اتيل تري آمين	Dien
تياوره	Tu
پيريدين	Py
۲-کلروپيريدين	2Cl-py
۲-برموپيريدين	2Br-py
دي متيل فرماميد	DMF
اتيل دي آمين	en
متيل	Me
اتيل	Et
اشعه X	X-ray
طيف زير قرمز	IR
رزونانس مغناطيسي هسته	NMR

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.

چکیده

در این کار تحقیقاتی، ابتدا بررسی سینتیک واکنش پیریدین و ۲-کلرو پیریدین، با کمپلکس پلاتین (II) به فرمول $[Pt(p-Tol)_2(SMe_2)_2]$ در دماهای ۵، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس بررسی گردید. که بدلیل سرعت زیاد واکنش، محاسبه پارامترهای سینتیکی غیر میسر بود، لذا کار ترمودینامیکی جانشینی سه لیگند از پیریدین و مشتقات آن (۲-کلرو پیریدین و ۲-برموپیریدین) در سه حلال (دی کلرو متان، استن و متانول) در دستور کار قرار گرفت.

به همین منظور ترمودینامیک واکنش جانشینی پیریدین، ۲-کلرو پیریدین و ۲-برمو پیریدین با کمپلکس مذکور در دماهای ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ درجه سلسیوس بررسی و پارامترهای ترمودینامیکی مربوطه محاسبه گردید. حلال به کار رفته در هر یک از واکنش‌ها، استن، دی کلرو متان و متانول مرک بوده و اندازه‌گیری‌ها توسط دستگاه UV-Vis دوپرتویی انجام شد. ضمناً برای فیت کردن نمودارها از نرم افزار Kaleidagraph استفاده گردید.

نتایج آزمایش‌ها نشان دادند که ترتیب واکنش‌پذیری براساس ΔG واکنش جانشینی پیریدین و مشتقات به کار رفته با کمپلکس پلاتین (II) به صورت زیر است:



همچنین اثر حلال‌ها با عدد دهندگی (DN)^۱، متفاوت در جانشینی لیگند ۲ کلرو پیریدین به صورت

Methanol > Acetone > dichlorometane
زیر می‌باشد.

$$DN_{\text{methanol}}=30 \quad DN_{\text{acetone}}=17 \quad DN_{\text{dichlorometane}}=1$$

این نتایج، موید نتایج به دست آمده توسط محققین دیگر است. [۴۱]، [۴۲]

^۱. Donor Number

فصل اول

مقدمه

۱-۱) جایگاه سینتیک و ترمودینامیک شیمیایی

برای مطالعه جامع یک واکنش هم بررسی ترمودینامیکی و هم بررسی سینتیکی آن واکنش ضروری است چنین بررسی‌هایی موازی با یکدیگر نیست بلکه مکمل یکدیگر است. معمولاً یک واکنش از مطالعات ترمودینامیکی شروع می‌شود اگر واکنش از لحاظ ترمودینامیکی در شرایط مورد نظر مناسب نباشد مطالعات سینتیکی آن بی‌مورد است. اما اگر واکنش از لحاظ ترمودینامیکی مناسب تشخیص داده شد، از لحاظ سینتیکی (مانند انتخاب شرایط و کاتالیزور مناسب) مورد مطالعه قرار می‌گیرد. مطالعات

ترمودینامیکی و سینتیکی تفاوت‌های عمده‌ای دارد که در این بخش مورد بررسی قرار می‌گیرد. [۱]

سال ۱۹۶۲ گاردن و همکارانش ترمودینامیک کمپلکسهای تشکیل شده با $2,2$ -بی‌پیریدین کمپلکسهای فلزات واسطه را بررسی نمود [۲]

همچنین در سال ۲۰۰۳ مطالعه سینتیکی و ترمودینامیکی واکنش‌های سیانید توسط پروفیسور ایلدیک انجام گرفت که با استفاده از جذب UV-vis و اندازه‌گیری ثابت تعادل و رسم نمودارهای $\ln(K/T)$

بر حسب $1/T$ پارامترهای سینتیکی ΔH و ΔS را بدست آورد. [۳]

پروفیسور ایدیک سینتیک و ترمودینامیک واکنشهای کمپلکسهای پلاتین (II) را با نوکلئوفیلهایی

که از نظر بیولوژیکی مهم هستند مثل (دی آمینوسیکلو هگزان و غیره) را بررسی نمودند. [۴]

۲-۱) مسیر واکنش

مسیر واکنش در بررسی‌های ترمودینامیکی هیچ اهمیتی ندارد، به همین دلیل است که در ترمودینامیک

نیازی نیست که تمام مراحل واکنش (واکنش‌های بنیادی) در نظر گرفته شود. [۱]

ترمودینامیک اصولاً مرتبط با حالت‌های نخستین و پایانی یک سیستم شیمیایی می‌باشد و نمی‌تواند هیچگونه اطلاعاتی را درباره سرعت واکنش ارائه کند و تنها به قسمتی از حالت واسطه درگیر در واکنش شیمیایی از یک مسیر ممکن محدود می‌شود. حضور زمان از هر لحاظ در نتایج سینتیک شیمیایی قابل توجه و دارای اهمیت می‌باشد. [۵]

علاوه بر این یک ایده آشکار وجود دارد که سینتیک شیمیایی نمایش آماری از حالت میانگین مولکول‌های شرکت‌کننده در واکنش شیمیایی می‌باشد. [۶]، [۷]

در مطالعات سینتیکی داشتن مسیر واکنش یعنی مراحل طی می‌کند تا از مواد اولیه به محصولات برسد از ضروریات است، (مکانیزم واکنش) شناخته شده باشد.

۳-۱) تعادل‌های شیمیایی و ترمودینامیک

بخش بسیار بزرگی از علم شیمی به نحوی از انحاء به حالت تعادل و تمایل سیستم به حرکت در جهت تعادل، مربوط می‌شود. مبحث ترمودینامیک در مطالعه تعادل‌ها نقش اساسی دارد. تغییرات انتالپی و انرژی درونی به تنهایی نشانه‌های مطمئنی از تمایل یک واکنش به پیشروی نیست، یعنی آن تغییرات معلوم نمی‌کنند که تعادل در کجا واقع است. [۸]

بحث قانون دوم ترمودینامیک یافتن عاملی است که جهت یک تحول خودبخودی را تعیین می‌کند. اگر میل به سوی پائین‌ترین حالت انرژی $\Delta H < 0$ را عامل این تحولات بدانیم با توجه به قانون اول که انرژی جهان را ثابت می‌داند خواهیم دید که اگر کاهش انرژی سیستم خودبخودی باشد، باید افزایش انرژی محیط اطراف نیز خودبخودی باشد و این صحیح نیست، زیرا دلیلی وجود ندارد که بخشی از

جهان بر بخش دیگر ترجیح داده شود. بنابراین میل به پائین ترین حالت انرژی دلیل تحولات خودبخودی نیست. اما آنچه که در همه تحولات خودبخودی مشترک است، اینست که همهی این تحولات با کاهش کیفیت انرژی همراه می‌باشند، به این مفهوم که انجام تحولات خودبخودی در نتیجه تمایل طبیعی جهان به سمت بی‌نظمی بیشتر است. ($\Delta S > 0$)

۱-۳-۱) انرژی آزاد و تعادل‌های شیمیایی

قبلاً نشان داده شده است که مجموع تغییرات آنتروپی سیستم و محیط حرارتی، به ما می‌گوید که یک تحول می‌تواند خودبخود پیش‌رود یا نه. حال تابعی معرفی می‌شود که به تنهایی جهت یک واکنش خودبخود را معین می‌سازد. این تابع، انرژی آزاد، در بررسی حالت تعادلی که سیستم در جریان تحول به سوی آن می‌رود، سودمند است. مرتبط ساختن خواص ترمودینامیکی و حالت‌های تعادل واکنش‌های شیمیایی به یکدیگر، مهمترین دستاورد مبحث ترمودینامیک در شیمی است. آن تغییر آنتروپی که در تعیین جهت سیر یک واکنش شیمیایی باید مد نظر قرار گیرد، مربوط به جهان واکنش می‌باشد. این تغییر آنتروپی مجموع تغییرهایی است که در سیستم و محیط حرارتی رخ می‌دهد. [۸]

یک سیستم شیمیایی را در نظر بگیرید که در آن واکنش در دما و فشار ثابت اتفاق افتد و سیستم کاری جز کار انبساطی انجام ندهد. به این ترتیب، طبق معادله $\Delta H = q$ ، گرمایی که سیستم از منبع گرمایی کسب می‌کند برابر ΔH یعنی تغییر آنتالپی سیستم است.

تغییر آنتروپی در منبع گرمایی برابر $\frac{-q}{T}$ یا $\frac{-\Delta H}{T}$ می‌باشد. عبارت مربوط به منبع انرژی گرمایی

ΔS و $\frac{-\Delta H}{T}$ تغییر آنتروپی در سیستم بر اثر واکنش را می‌توان از معلومات راجع به مواد واکنش-

دهنده و فرآورده‌های واکنش، نتیجه گرفت. به این ترتیب می‌توان ΔS_{univ} را از روی مشخصات سیستم به دست آورد.

اگر زیروند که نشانه یک تابع سیستم است وجود نداشته باشد، می‌توان نوشت:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S + \Delta S_{\text{therm res}} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \quad (1-1)$$

با ضرب عبارت بدست آمده در دمای ثابت T خواهید داشت :

$$T\Delta S - \Delta H$$

سپس علامت و نامی برای این مجموعه جملات به صورت زیر در نظر گرفته می‌شود:

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

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad [T \text{ ثابت}] \quad (2-1)$$

با بررسی واکنشی خاص که در T و P ثابت صورت می‌گیرد، و کاری جز کار انبساطی در آن انجام نمی‌شود، به یک تابع عمومی خیلی مفید می‌رسید. این تابع G است که تغییر آن که در معادله بالا با ΔG نشان داده شده است، انرژی آزاد یا بطور کامل‌تر انرژی آزاد گیبس^۱ نامیده می‌شود.

از مقایسه معادلات (۱-۱) و (۲-۱) متوجه خواهید شد که برای یک تحول از نوعی که مد نظر قرارداد شد $T\Delta S_{\text{univ}} = -\Delta G$ و نتیجه زیر حاصل می‌شود که:

$\Delta G < 0$ واکنش به صورتی که نوشته شده، می‌تواند پیش برود.

$\Delta G > 0$ واکنش برگشت می‌تواند پیش برود.

در یک تحول برگشت‌پذیر متعادل نیز آنتروپی کل ΔS_{univ} برابر صفر است. از اینرو، چون $T\Delta S_{\text{univ}}$

$\Delta G = 0$ است پس در چنین تحولی ΔG نیز صفر می‌باشد.

^۱. Gibbs free energy

۱-۳-۲) رابطه کمی ΔG^0 با ثابت تعادل

در قسمت قبل برای تشخیص جهت انجام یک واکنش بر اساس تغییر انرژی آزاد دلایلی ارائه شد. از سوی دیگر تجربیات در شیمی حکم می‌کند که پیشرفت یک واکنش در جهتی خاص فقط تا رسیدن به یک حالت تعادل ادامه می‌یابد. اکنون شاهد هستید که انرژی آزاد را نه فقط برای تعیین جهت واکنش می‌توان به کاربرد بلکه حالت تعادلی را که این واکنش سیستم را به سوی آن می‌راند می‌توان مشخص کرد. واکنشی را در نظر بگیرید شامل چهار گاز A,B,C,D که همگی در دمای T می‌باشند.

فرض کنید این گازها در یک واکنش شیمیایی به صورت زیر شرکت کنند:



در هر درجه پیشرفت^۱ که با ξ نمایش داده می‌شود، فشارهای جزئی گازها به ترتیب P_A ، P_B ، P_C و P_D خواهند بود. در صورتیکه گازها رفتار ایده‌آل داشته باشند، انرژی آزاد مولی هر گاز توسط روابطی نظیر رابطه زیر بدست خواهد آمد.

$$G_A = G_A^0 + RT \ln P_A \quad (۴-۱)$$

حال اگر انرژی آزاد مولی اجزای واکنش به وسیله روابط ریاضی بسط داده شود به صورت زیر در خواهد آمد:

$$\frac{dG}{d\xi} = cG_C^0 + dG_D^0 - aG_A^0 - bG_B^0 + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad (۵-۱)$$

طبق بحث‌های انجام شده مادامی که پیشرفت واکنش همراه با کاهش انرژی آزاد باشد، واکنش به طور خودبخود پیش می‌رود. حالت تعادل موقعی است که مینیمی در منحنی تغییرات G برحسب ξ

^۱. degree of advancement