

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

THERMO - พลังงาน หรือ ความร้อน

DYNAMICS - การเปลี่ยนแปลง

- เทอร์โมไดนามิกส์ การศึกษาเกี่ยวกับการแปลงรูปพลังงานโดยเฉพาะจากพลังงานความร้อนไปเป็นงาน
- สามารถนำหลักการของเทอร์โมไดนามิกส์ไปประยุกต์ได้หลายด้านโดยเฉพาะทางฟิสิกส์และวิศวกรรมศาสตร์ที่พยายามจะเพิ่มประสิทธิภาพของ $HEAT \rightleftharpoons WORK$

1

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

เราจะสนใจเฉพาะ CHEMICAL THERMODYNAMICS เท่านั้น
หัวข้อที่จะศึกษา

I. FIRST LAW OF THERMODYNAMICS

- HEAT AND WORK
- WORK OF EXPANSION
- ENERGY AND ENTHALPY

2

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

II. SECOND LAW OF THERMODYNAMICS

- SPONTANEOUS CHANGE
- PROBABILITY AND DISORDER
- PROBABILITY , ENTROPY AND SECOND LAW

III. GIBBS FREE ENERGY AND SPONTANEOUS CHANGE

3

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

IV. CHANGES IN ENTROPY AND GIBBS FREE ENERGY

- ENTROPY AND PHASE CHANGES
- THIRD LAW AND ABSOLUTE ENTROPIES
- ENTROPY CHANGES IN CHEMICAL REACTIONS
- STANDARD GIBBS FREE ENERGIES OF FORMATION
- GIBBS FREE ENERGIES OF REACTION

V. THERMODYNAMICS AND EQUILIBRIUM

4

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ทำไมจึงต้องศึกษาเทอร์โมไดนามิกส์

- ในชีวิตประจำวัน เราจะเห็นการเปลี่ยนแปลงหลายอย่างที่เมื่อเริ่มเกิดขึ้นแล้ว จะดำเนินต่อไปได้ด้วยตัวของมันเองไม่ต้องอาศัยตัวช่วยจากภายนอก คือเกิดได้เองตามธรรมชาติ เช่น หนังสือบนโต๊ะตกลงบนพื้น
- มีกระบวนการอีกหลายอย่างที่เรารู้ว่าไม่มีทางเกิดขึ้นได้เองถ้าไม่มีการช่วยจากภายนอก เช่น ไม่มีทางที่หนังสือบนพื้นจะกลับคืนสู่บนโต๊ะได้ด้วยตัวมันเอง

5

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

กระบวนการที่สามารถเกิดขึ้นได้ คือ เกิดได้เองตามธรรมชาติ
เรียกว่า SPONTANEOUS CHANGE

$BOOK_{table} \longrightarrow BOOK_{floor}$ (SPONTANEOUS)

ในทางตรงกันข้าม กระบวนการที่ไม่สามารถเกิดได้ถ้าไม่มีตัวช่วยจากภายนอกเรียกว่า NONSPONTANEOUS CHANGE

$BOOK_{floor} \longrightarrow BOOK_{table}$ (NONSPONTANEOUS)

6

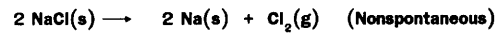
เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

เทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งเป็นการศึกษาการแปลงพลังงานที่เกิดขึ้นในสสารเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพหรือทางเคมี จึงบอกเราได้ว่า การเปลี่ยนแปลงนั้น ๆ เกิดขึ้นได้จริงหรือไม่ และเมื่อนำมาประยุกต์ทางเคมี เทอร์โมไดนามิกส์จะบอกเราได้ว่า ปฏิกิริยาเคมีอันหนึ่งจะเกิดขึ้นเองหรือไม่ในสภาวะที่กำหนด เช่น จะทำนายได้ว่า ที่ 25 °C 1 atm โซเดียมจะทำปฏิกิริยากับคลอรีนได้เป็นโซเดียมคลอไรด์ได้เอง



เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

เทอร์โมไดนามิกส์ยังทำนายได้อีกว่า ในสภาวะเดียวกันปฏิกิริยาข้างล่างนี้ไม่สามารถเกิดขึ้นได้เอง แต่ถ้าต้องการให้เกิดจะต้องใส่พลังงานจากภายนอกเข้าไป



โดยต้องทำให้โซเดียมคลอไรด์หลอมเหลวเสียก่อน แล้วผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในโซเดียมที่หลอมเหลว

8

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ระบบและตัวแปรทางเทอร์โมไดนามิกส์

ระบบ (SYSTEM) : ส่วนของจักรวาลที่เราสนใจจะศึกษา โดยอาจจะมีขอบเขตจริงที่แน่นอนหรือมีขอบเขตตามจินตนาการที่เราสร้างขึ้น

สิ่งแวดล้อม (SURROUNDINGS) : ส่วนที่เหลือของจักรวาลนอกเหนือไปจากระบบที่กำหนดไว้

9

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ระบบทางเทอร์โมไดนามิกส์ :

เป็นระบบมหทรรศน์ (MACROSCOPIC SYSTEM)

- ระบบโดดเดี่ยว หรือ ระบบเอกเทศ (ISOLATED SYSTEM)
- ระบบปิด (CLOSED SYSTEM)
- ระบบแอดิแอดติก (ADIABATIC SYSTEM)
- ระบบเปิด (OPEN SYSTEM)

10

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ระบบโดดเดี่ยว : คือระบบที่ไม่มีมีการแลกเปลี่ยน พลังงาน งาน และมวล กับสิ่งแวดล้อม

ระบบปิด : คือระบบที่สามารถแลกเปลี่ยนพลังงาน งาน กับสิ่งแวดล้อมได้แต่ไม่สามารถแลกเปลี่ยนมวลได้

ระบบแอดิแอดติก : ระบบที่สามารถแลกเปลี่ยนงานกับสิ่งแวดล้อมได้เท่านั้น แลกเปลี่ยนพลังงานและมวลไม่ได้

ระบบเปิด : ระบบที่มีการแลกเปลี่ยนพลังงาน งาน และมวลกับสิ่งแวดล้อมได้

11

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

สภาวะของระบบ (STATE OF THE SYSTEM)

• สภาวะของระบบทางเทอร์โมไดนามิกส์จะกำหนดด้วยสมบัติมหทรรศน์ (Macroscopic Properties) ที่วัดค่าได้ เช่น อุณหภูมิ ความดัน ความหนาแน่น ส่วนประกอบทางเคมี และสมบัติทางกายภาพอื่น ๆ

• ตัวแปรเหล่านี้จะมีความสัมพันธ์กันตามสมการของสภาวะ (Equation of State)

• ถ้าทราบค่าตัวแปรบางค่าแล้วหาค่าตัวแปรอื่น ๆ ที่เหลือได้ ¹²

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

สมบัติสภาวะ หรือตัวแปรสภาวะ (STATE PROPERTY)

- จะมีค่าไม่ขึ้นกับวิถี (Path) ของการเปลี่ยนแปลง โดยจะขึ้นอยู่กับสภาวะเริ่มต้นและสภาวะสุดท้ายของการเปลี่ยนแปลงเท่านั้น
- ส่วนตัวแปรอื่น ๆ ที่มีค่าขึ้นอยู่กับวิถีของการเปลี่ยนแปลงจะไม่ใช่สมบัติสภาวะ

13

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

สมบัติอินเทนซีฟ (INTENSIVE PROPERTY)

- คือสมบัติหรือตัวแปรของระบบที่มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงตามมวล เช่น อุณหภูมิ ความดัน ความหนาแน่น

สมบัติเอกซ์เทนซีฟ (EXTENSIVE PROPERTY)

- คือสมบัติหรือตัวแปรของระบบที่มีค่าเปลี่ยนแปลงตามมวลของสาร เช่น ปริมาตร พลังงาน ความร้อน

14

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ตัวอย่าง แก๊สที่มีส่วนประกอบทางเคมีที่แน่นอนและไม่มีสิ่งรบกวนจากภายนอก (ไฟฟ้า แม่เหล็ก แรงโน้มถ่วง...) จะต้องการตัวแปรอินเทนซีฟ เพียง 2 ค่าในการกำหนดสภาวะของระบบ ตัวแปรอื่น ๆ จะหาได้จากสมการของสภาวะ ซึ่งเขียนในฟอร์มทั่ว ๆ ไปได้คือ

$$P = f(\rho, T)$$

ในกรณีของแก๊สอุดมคติ $P = \frac{\rho}{V} RT$

15

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ข้อกำหนดในการศึกษาทางเทอร์โมไดนามิกส์

1. จะศึกษาการเปลี่ยนแปลงระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมเท่านั้น จะไม่สนใจสิ่งที่เกิดขึ้นในระบบหรือเกิดขึ้นภายในสิ่งแวดล้อม
2. เทอร์โมไดนามิกส์เป็นการศึกษาระบบการที่อยู่ในสมดุลแล้วเท่านั้นซึ่งจะไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลาที่เปลี่ยนไป
3. เทอร์โมไดนามิกส์จะทำนายได้ว่าการเปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นได้หรือไม่ แต่บอกไม่ได้ว่าจะเกิดเมื่อใดและด้วยอัตราเร็วเท่าใด

16

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ข้อกำหนดในการศึกษาทางเทอร์โมไดนามิกส์

4. กระบวนการที่ศึกษาจะไม่ขึ้นกับเวลา
5. จะถือว่าสิ่งแวดล้อมมีขนาดใหญ่มากเมื่อเทียบกับระบบ จนถึงได้ว่าพลังงานหรือมวลที่สิ่งแวดล้อมได้รับหรือสูญเสียไปจะไม่ก่อให้เกิดความเปลี่ยนแปลงใด ๆ ต่อสิ่งแวดล้อม

17

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

THE FIRST LAW OF THERMODYNAMICS

- เทอร์โมไดนามิกส์เป็นการศึกษาระบบมหทรรศน์ ซึ่งเป็นระบบที่ประกอบด้วยโมเลกุลจำนวนมาก กฎทางเทอร์โมไดนามิกส์จะอธิบายพฤติกรรมมหทรรศน์ของระบบที่เราสังเกตเห็นได้

- เทอมที่ต้องทำความเข้าใจ

Heat and work

Work of expansion

Energy and enthalpy

18

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

Heat and Work

- พลังงานของระบบจะเปลี่ยนแปลงได้จากความร้อนหรืองาน
- เมื่อระบบได้รับความร้อน ระบบจะมีพลังงานเพิ่มขึ้น และถ้าระบบสูญเสียความร้อน ระบบจะมีพลังงานลดลง ทั้งนี้เมื่อไม่มีการทำงานเกิดขึ้น
- เมื่อมีการทำงานให้กับระบบ ระบบจะมีพลังงานเพิ่มขึ้น และถ้าระบบทำงาน ระบบจะมีพลังงานลดลง ทั้งนี้ต้องไม่มีการถ่ายโอนความร้อนระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม

19

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

สำหรับการเปลี่ยนแปลงใดๆ จะนิยามให้

q = ปริมาณความร้อนที่ถูกดูดกลืนเข้าสู่ระบบ

w = ปริมาณงานที่กระทำต่อระบบในระหว่างการเปลี่ยนแปลง

ซึ่งแสดงว่า :

- เมื่อ q เป็นบวก ระบบดูดกลืนความร้อนจากสิ่งแวดล้อม เป็นกระบวนการดูดกลืนความร้อน (Endothermic Process)
- เมื่อ q เป็นลบ ระบบถ่ายเทความร้อนให้กับสิ่งแวดล้อม เป็นกระบวนการคายความร้อน (Exothermic Process)

20

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

- เมื่อ w เป็นบวก สิ่งแวดล้อมทำงานให้กับระบบ
 - เมื่อ w เป็นลบ ระบบทำงานให้กับสิ่งแวดล้อม
- จะยึดระบบเป็นหลัก อะไรเข้าสู่ระบบจะมีเครื่องหมายเป็นบวก
- ถ้าในระหว่างการเปลี่ยนแปลง ไม่มีการทำงาน มีแต่การถ่ายเทความร้อนระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในของระบบจะขึ้นกับปริมาณความร้อนที่ถ่ายเท

$$\Delta U = q$$

21

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

เครื่องหมาย Δ อ่านว่า DELTA

หมายถึงการเปลี่ยนแปลง เช่น ΔX คือ

$$\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$$

ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในของระบบ

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}}$$

22

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

พลังงานภายใน (INTERNAL ENERGY)

- พลังงานที่เกิดจากการเคลื่อนที่อย่างอิสระ และไม่เป็นระเบียบของโมเลกุลและเราไม่สามารถสังเกตเห็นพลังงานระดับจุลทรรศน์ (Microscopic energy) เช่นนี้ได้ เพราะเป็นพลังงานระดับอะตอมหรือโมเลกุล

23

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ตัวอย่าง น้ำในแก้วตั้งอยู่บนโต๊ะที่อุณหภูมิห้องจะมีพลังงานอะไรเกี่ยวข้องอยู่หรือไม่ ?

- ดูเหมือนว่าจะไม่มีพลังงานใดๆเกี่ยวข้องไม่ว่าพลังงานศักย์หรือพลังงานจลน์
- แต่ถ้าพิจารณาในระดับจุลทรรศน์ คือ ระดับอะตอม , โมเลกุลแล้ว จะเห็นว่าแต่ละโมเลกุลต่างกำลังเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงในขณะเดียวกัน จะมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลด้วย

24

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

- การเคลื่อนที่ของโมเลกุลคือพลังงานจลน์ที่มีอยู่ในน้ำ ส่วนแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล คือพลังงานศักย์ ทั้งสองส่วนนี้ ประกอบกันเป็นพลังงานภายในของน้ำ
- ถ้าเราसान้ำทิ้งไป พลังงานที่น้ำในแก้วเคลื่อนที่ไปเป็นพลังงานระดับมหัพภาค โดยที่พลังงานระดับจุลทรรศน์อาจจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงก็ได้
- น้ำ 1 กรัม ที่ 0 °C กับทองแดง 1 กรัม ที่ 0 °C มีพลังงานภายในเท่ากันหรือไม่ ?

25

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

- ถ้าในการเปลี่ยนแปลงมีการทำงานเกิดขึ้นโดย*ไม่มีการถ่ายโอนความร้อน*ระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในของระบบจะขึ้นอยู่กับขนาดของงานที่กระทำ

$$\Delta U = w$$

- แต่ถ้าในการเปลี่ยนแปลง*มีการถ่ายโอนความร้อน*และมีการทำงานเกิดขึ้นด้วยในขณะเดียวกัน การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในของระบบจะขึ้นอยู่กับทั้งปริมาณความร้อนและขนาดของงาน

$$\Delta U = q + w$$

26

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

$$\Delta U = q + w$$

สมการข้างบนนี้คือ กฎข้อที่หนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์

- ถ้าต้องการให้พลังงานของระบบเพิ่มขึ้นจำนวนหนึ่ง จะต้องใช้ความร้อนใส่เข้าไป หรือไม่ก็ต้องทำงานให้กับระบบ (พลังงานต้องมาจากที่ใดที่หนึ่ง)
- ถ้าต้องการทำให้พลังงานของระบบลดลง พลังงานที่ลดลงไม่ได้สูญหายไปไหน แต่จะเปลี่ยนเป็นความร้อน หรือถูกใช้ไปในการทำงาน (พลังงานต้องไปที่ใดที่หนึ่ง)

27

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

- พลังงานจะ*ไม่มีการสูญหาย*แต่จะมีการแปลงไปเป็นความร้อนหรืองาน
- กฎของการอนุรักษ์พลังงาน (Law of Conservation of Energy)

28

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ตัวอย่าง เมื่อให้ความร้อน 4.0 kJ กับอากาศจำนวนหนึ่ง ให้คำนวณหาค่า ΔU ของอากาศเมื่อ

- อากาศไม่ได้ทำงานใดๆ
- เมื่ออากาศขยายตัวและทำงาน 0.5 kJ (expansion work)
- ถ้ามีงาน 1.0 kJ กระทำต่ออากาศ (compression work) ในขณะให้ความร้อน

29

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

(ก) ไม่มีการทำงาน $w = 0$

$$\Delta U = q + w = q = 4.0 \text{ kJ}$$

(ข) ระบบทำงาน - 0.5 kJ

$$\Delta U = q + w = 4.0 \text{ kJ} + (-0.5 \text{ kJ}) = 3.5 \text{ kJ}$$

(ค) อากาศถูกกดด้วยงาน 1.0 kJ

$$\Delta U = q + w = 4.0 \text{ kJ} + 1.0 \text{ kJ} = 5.0 \text{ kJ}$$

30

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

WORK OF EXPANSION : งานการขยายตัว

ระบบทำงานให้กับสิ่งแวดล้อมได้อย่างไร ?

- งานเชิงกล คืองานที่เกิดขึ้นเมื่อวัตถุเคลื่อนที่ต้านแรงที่มากกระทำ
- พิจารณางานขยายตัวของแก๊ส

ให้ระบบคือแก๊สที่บรรจุอยู่ในกระบอกสูบซึ่งมีลูกสูบปิดพอดีกับกระบอกสูบโดยไม่มีแรงเสียดทานใดๆ

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ให้ V_1 เป็นปริมาตรเริ่มต้นของแก๊สก่อนการขยายตัว

F_{ext} เป็นแรงภายนอกซึ่งมีค่าคงที่แต่มีค่าน้อยกว่าแรงดันภายในของแก๊ส

ดังนั้น แก๊สจะมีการขยายตัวต้านแรงที่กระทำจากภายนอก F_{ext}

ลูกสูบจะถูกดันให้เคลื่อนที่ออกมา

และเมื่อแก๊สขยายตัว ความดันภายในจะลดลงไปเรื่อยๆจนในที่สุดเมื่อความดันของแก๊สเท่ากับ F_{ext} ลูกสูบจะหยุดเคลื่อนที่

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ให้ L เป็นระยะทางที่ลูกสูบเคลื่อนที่จากแรงดันของแก๊ส

งานที่แก๊สทำเนื่องจากการขยายตัว $= L \times F_{ext}$

ให้ลูกสูบลูกมีพื้นที่ A และเนื่องจากความดันคือ แรง / พื้นที่

ดังนั้น ความดันภายนอก P_{ext} ที่ลูกสูบกระทำต่อแก๊ส

$$P_{ext} = F_{ext} / A$$

$$F_{ext} = P_{ext} A$$

งานที่แก๊สทำ

$$= P_{ext} A L$$

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

แต่ AL คือปริมาตรของกระบอกสูบทรงกระบอกที่มีพื้นที่หน้าตัด

A และความยาว L และเท่ากับปริมาตรของแก๊สที่เพิ่มขึ้น

$$AL = V_2 - V_1 = \Delta V$$

ดังนั้นงานที่เกิดขึ้น

$$= P_{ext} \Delta V$$

และเนื่องจากการเป็นการทำงานของระบบต่อสิ่งแวดล้อม

$$w = -P_{ext} \Delta V$$

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ถ้าใช้หน่วยความดันเป็น atm

และปริมาตรเป็น L

งานจะมีหน่วยเป็น L atm

แต่หน่วยที่นิยมใช้สำหรับ ความร้อน งาน หรือพลังงาน คือ

Joule , J และสามารถเปลี่ยนหน่วยได้ดังนี้

$$1 \text{ L atm} = 101.3 \text{ J}$$

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

1. จงคำนวณหา w เมื่อสารขยายตัวจากปริมาตร 14.0 L ไปเป็น

18.0 L ต้านแรงภายนอก 1 atm ให้ตอบในหน่วย L atm และ J

(-4.00 L atm , -405 J)

2. จงคำนวณหา w ในหน่วย J เมื่อของเหลวขยายตัวต้านแรงภายนอก

1.0000 atm จากปริมาตร 1.0000 cm³ เป็น 1.0010 cm³

(1.0 x 10⁻⁴ J)

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ในกรณีที่ระบบมีการเปลี่ยนแปลงในขณะที่มีการถ่ายเทความร้อน และมีการขยายตัวเกิดขึ้นด้วย

$$\begin{aligned}\Delta U &= q + w \\ &= q + (-P_{\text{ext}} \Delta V) \\ &= q - P_{\text{ext}} \Delta V\end{aligned}$$

37

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ตัวอย่าง ระบบซึ่งมีปริมาตร 25.00 L ดูดกลืนความร้อน 1.000 kJ
จงคำนวณหา ΔU ของระบบเมื่อ

- (ก) การดูดความร้อนเกิดที่ปริมาตรคงที่
- (ข) ระบบมีการขยายตัวด้านความดันคงที่ภายนอก 1 atm จนมีปริมาตรเป็น 28.95 L
- (ค) ระบบขยายตัวด้านความดันคงที่ภายนอก 0.560 atm จนมีปริมาตร 42.63 L

38

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

- (ก) เมื่อปริมาตรคงที่ $\Delta V = 0$, $w = -P_{\text{ext}} \Delta V = 0$
 $\Delta U = q + w = q = 1.000 \text{ kJ}$
- (ข) ระบบมีการทำงาน $w = -P_{\text{ext}} \Delta V$
 $= -(1.00 \text{ atm})(28.95 - 25.00) \text{ L}$
 $= -3.95 \text{ L atm} = -0.400 \text{ kJ}$
 $\Delta U = q + w$
 $= 1.000 \text{ kJ} + (-0.400 \text{ kJ}) = 0.600 \text{ kJ}$

39

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

- (ค) $w = -P_{\text{ext}} \Delta V$
 $= -(0.560 \text{ atm})(42.63 - 25.00) \text{ L}$
 $= -9.87 \text{ L atm}$
 $= -1.00 \text{ kJ}$
- จากกฎข้อที่หนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์
- $$\Delta U = q + w = 1.000 \text{ kJ} + (-1.00 \text{ kJ}) = 0$$

40

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

กระบวนการผันกลับได้ (REVERSIBLE PROCESS) และ
กระบวนการผันกลับไม่ได้ (IRREVERSIBLE PROCESS)
พิจารณาการขยายตัวของแก๊สในกระบอกสูบที่มีลูกสูบพิศพอ
ติแต่ไม่มีแรงเสียดทานใด ๆ ด้านแรงภายนอก F_{ext} ซึ่งมีค่า
แตกต่างจากแรงดันของแก๊สน้อยยิ่ง (Infinitesimal different)
ตลอดช่วงเวลากการขยายตัว จะสามารถเปลี่ยนทิศทาง
ของกระบวนการได้โดยเปลี่ยนแปลงค่า F_{ext} เพียงน้อยยิ่ง
เท่านั้น

41

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

การขยายตัวของแก๊สเป็นไปอย่างช้ามาก ๆ และอยู่ในสมดุลตลอด
เวลา ถ้าสามารถทำให้สภาวะดังกล่าวเกิดได้จริง กระบวนการนี้
จะเป็นกระบวนการผันกลับได้
แต่ในความเป็นจริง ไม่สามารถทำให้กระบวนการเช่นนี้เกิดขึ้นได้
การขยายตัวของแก๊สจะเป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้

42

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

พิจารณาแก๊สอุดมคติ n โมลอยู่ในกระบอกสูบ มีความดัน P , ปริมาตร V_1 และมีอุณหภูมิคงที่ T_1 (โดยใช้ heat bath) ปล่อยให้แก๊สขยายตัวจนมีปริมาตร V_2 ด้านแรงภายนอก P_{ext} ที่ทำให้มีค่าน้อยกว่าความดันของแก๊ส P น้อยยิ่งตลอดช่วงการขยายตัว งานที่ได้จากการขยายตัว $dW_1 = -P_{ext} dV \sim -P dV$ เพราะ $P_{ext} \sim P$
Integrate ระหว่าง V_1, V_2

43

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

แล้วแทนค่า P จากสมการสภาวะของแก๊สอุดมคติ

$$P = \frac{nRT}{V}$$

สุดท้ายจะได้ว่า $W_1 = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$
 $= -2.303 nRT_1 \log \frac{V_2}{V_1}$

เนื่องจาก heat bath มีขนาดใหญ่ทำให้อุณหภูมิเปลี่ยนน้อยมากจนไม่มีผลต่อสภาวะของแก๊ส

44

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ความร้อนที่แก๊สดูดกลืนจะเท่ากับขนาดของงานที่เกิดขึ้นแต่เครื่องหมายตรงกันข้าม

$$q = 2.303nRT_1 \log \frac{V_2}{V_1}$$

จาก $\Delta U = q + w$

$$= 2.303nRT_1 \log \frac{V_2}{V_1} - 2.303nRT_1 \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 0$$

45

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

- ในกรณีนี้ ระบบทำงาน ($w < 0$) และความร้อนถ่ายเทจากสิ่งแวดล้อมให้สู่ระบบ ($q > 0$) แต่ q และ w มีขนาดเท่ากันและมีเครื่องหมายตรงกันข้าม ระบบจึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน
- งานที่ได้จากกระบวนการผันกลับได้จะเป็นงานที่มีค่ามากที่สุด (Maximum work) มีค่ามากกว่างานจากกระบวนการผันกลับไม่ได้
- แสดงให้เห็นว่า งานไม่ใช่สมบัติสภาวะ เพราะค่าขึ้นอยู่กับวิถีของการเปลี่ยนแปลง

46

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

การทดลองที่ 2 เป็นการทดลองของ Joule

- แก๊สถูกอัดเข้าไปใน bulb ทางซ้ายจนมีความดัน 1 atm
- bulb ทางขวาทำให้เป็นสุญญากาศ
- ปริมาตรรวมของทั้งสอง bulb เป็น V_2
- จุ่ม bulb ไว้ใน heat bath ซึ่งมีการคงอยู่ตลอดเวลาโดยมีเทอร์โมมิเตอร์ที่ไวมากอยู่ด้วย
- เมื่อเปิด stopcock แก๊สจะขยายตัวเข้าไป bulb ทางขวาจนเต็ม

47

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

- ที่สมมุติพบว่าอุณหภูมิของ heat bath ไม่เปลี่ยนแปลงจากอุณหภูมิเริ่มต้น - isothermal process
- ความดันสุดท้ายเป็น P_2
- เนื่องจากการขยายตัวด้านสุญญากาศ งานจึงเป็นศูนย์
- อุณหภูมิ heat bath คงที่ ไม่มีการถ่ายเทความร้อน

$$W_2 = 0$$

$$q = 0$$

48

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

จากกฎข้อที่หนึ่ง $\Delta U = q + w$
 $= 0 + 0 = 0$

จากการทดลอง 2 ลักษณะ แสดงให้เห็นว่า q, w เป็นปริมาณที่ขึ้นกับวิถีของการเปลี่ยนแปลงจึงไม่เป็นสมบัติสภาวะ

ในขณะที่ ΔU ไม่ขึ้นกับวิถีของการเปลี่ยนแปลง

การทดลองที่ 1 Reversible process

การทดลองที่ 2 Irreversible process

49

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ปริมาณ	การทดลอง 1	การทดลอง 2
q	$2.303 nRT_1 \log V_2/V_1$	0
w	$-2.303 nRT_1 \log V_2/V_1$	0
ΔU	0	0

50

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ENERGY AND ENTHALPY

จากกฎข้อที่หนึ่งของเทอร์โมไดนามิกส์ จะเห็นว่า ΔU ของระบบขึ้นอยู่กับความร้อนและงาน ในที่นี้จะพิจารณาเฉพาะงานขยายตัว ในข้อกำหนดนี้ แสดงว่า ถ้าทำให้ระบบมีปริมาตรคงที่ คือไม่ยอมให้ระบบมีการขยายตัวหรือหดตัว ระบบจะไม่สามารถทำงานได้ และสิ่งแวดล้อมก็ไม่สามารถทำงานให้กับระบบได้เช่นกัน และจะได้ว่า $q = \Delta U - w = \Delta U - 0 = \Delta U$

51

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ความร้อนที่ถูกดูดกลืนในกระบวนการที่ปริมาตรคงที่มีค่าเท่ากับ การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในของระบบ

$$q_v = \Delta U \quad (\text{at constant volume})$$

ตัวอย่างของกระบวนการที่เกิดขึ้นที่ปริมาตรคงที่คือ ปฏิกิริยาที่ทำใน Bomb Calorimeter

52

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

แต่ในห้องปฏิบัติการนั้น กระบวนการส่วนใหญ่เกิดภายใต้ความดันคงที่หรือเกือบจะคงที่ (ความดันบรรยากาศ)

จากกฎข้อที่หนึ่ง $q_p = \Delta U - w$

ถ้าระบบเช่นแก๊สทำงานโดยการขยายตัวที่ความดันคงที่

$$w = -P \Delta V$$

$$q_p = \Delta U + P \Delta V$$

นิยามให้ เอนทัลปี $H = U + PV$

53

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

เมื่อ U = พลังงานภายในของระบบ

P, V = ความดันและปริมาตรของระบบ

U, PV มีหน่วยเป็นหน่วยของพลังงาน และเป็นสมบัติสภาวะ

การเปลี่ยนแปลงค่า $(U + PV)$ ย่อมขึ้นอยู่กับสภาวะเริ่มต้นและสภาวะสุดท้ายเท่านั้น ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงค่า H จึงขึ้นอยู่กับสภาวะตั้งต้นกับสภาวะสุดท้ายเช่นกัน นั่นคือ H เป็นตัวแปรสภาวะ

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P \Delta V + V \Delta P$$

54

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ที่ความดันคงที่ $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$
ดังนั้น $\Delta H = q_p$ ที่ความดันคงที่และมีงาน
ขยายตัวอย่างเดียว

เอนทัลปีมาตรฐานของการเกิด

(Standard enthalpy of formation, ΔH_f°)

เอนทัลปีเป็นสมบัติเอกซ์เทนซีฟ ขนาดของ H ขึ้นกับปริมาณของ
สาร เราไม่สามารถจะหาค่า H ของสารได้ แต่เราวัดค่าการเปลี่ยนแปลงของ H, คือ ΔH ได้

55

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

เอนทัลปีของปฏิกิริยา ΔH คือ ผลต่างระหว่างเอนทัลปีของ
ผลิตภัณฑ์กับเอนทัลปีของสารตั้งต้น

$$\Delta H = H(\text{products}) - H(\text{reactants})$$

ΔH ก็คือความร้อนที่ถูกดูดกลืนหรือคายออกในระหว่างการเกิด
ปฏิกิริยานั้นเอง

ในกระบวนการดูดความร้อน $\Delta H > 0$

ในกระบวนการคายความร้อน $\Delta H < 0$

56

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

เราจะหาค่า ΔH ได้โดยการวัดความร้อนที่ดูดกลืนหรือคายออก
(ที่ความดันคงที่) หรือถ้าทราบค่า H ของสารแต่ละตัวที่ทำ
ปฏิกิริยากันก็หา ΔH ได้ แต่เนื่องจากไม่สามารถหาค่า absolute ของ
H ของสารได้ จึงต้องหาค่า relative โดยการเทียบกับค่า reference
นิยามให้ ค่าเอนทัลปีมาตรฐานของการเกิด คือ *การเปลี่ยนแปลง
ความร้อนเมื่อเกิดสารประกอบ 1 โมลจากธาตุองค์ประกอบที่
ความดัน 1 บรรยากาศ*

57

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

เรากำหนดว่าธาตุต่าง ๆ จะอยู่ที่สภาวะมาตรฐานที่ความดัน 1
บรรยากาศ ดังนั้น คำว่า เอนทัลปีมาตรฐาน จึงหมายถึงความถึงค่า
เอนทัลปีที่ 1 บรรยากาศ

superscript 'o' แทนสภาวะมาตรฐาน (1 atm)

subscript 'f' หมายถึงการเกิด (formation)

สภาวะมาตรฐานไม่ได้กำหนดค่าอุณหภูมิ แต่ตามปกติใช้ที่ 25 °C

58

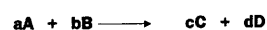
เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

- ตามข้อตกลงจะกำหนดให้ ΔH_f° ของธาตุใด ๆ ในฟอร์มที่เสถียร
ที่สุดมีค่าเป็นศูนย์
- ประโยชน์ของค่า ΔH° คือจะนำมาคำนวณหาค่าเอนทัลปี
มาตรฐานของปฏิกิริยา (Standard enthalpy of reaction, ΔH_r°)
ต่าง ๆ ได้
- ΔH_r° นี้คือค่าเอนทัลปีของปฏิกิริยาที่ 1 บรรยากาศ

59

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

สมมุติว่ามีปฏิกิริยา



$$\Delta H_{rxn}^\circ = c \Delta H_f^\circ (C) + d \Delta H_f^\circ (D) - a \Delta H_f^\circ (A) + b \Delta H_f^\circ (B)$$

โดยเขียนเป็นสมการทั่วไปได้ดังนี้

$$\Delta H_{rxn}^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{products}) - \sum m \Delta H_f^\circ (\text{reactants})$$

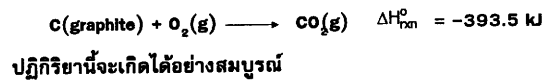
60

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

- ในการคำนวณหาเอนทัลปีมาตรฐานของปฏิกิริยาจำเป็นต้องรู้ค่าเอนทัลปีมาตรฐานของการเกิดของสารต่าง ๆ ที่เข้าทำปฏิกิริยา
- การหาค่าต่าง ๆ นี้ทำได้ 2 วิธี คือวิธีตรง และวิธีทางอ้อมวิธีตรง
- การหาค่า ΔH_f° ของสารวิธีตรง ทำได้กับสารที่สังเคราะห์ได้จากธาตุองค์ประกอบ เช่น ต้องการหา ΔH_f° ของ CO_2 จะต้องหาค่า $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$ ของปฏิกิริยาต่อไปนี้

61

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS



$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = \text{mol} \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - [(1 \text{ mol}) \Delta H_f^\circ(\text{C, graphite}) + (1 \text{ mol}) \Delta H_f^\circ(\text{O}_2, \text{g})]$$

$$= -393.5 \text{ kJ}$$

แต่ *graphite* และ O_2 เป็นอัญรูปที่เสถียร ค่าเอนทัลปีมาตรฐานของการเกิดของสารทั้งสองมีค่าเป็นศูนย์

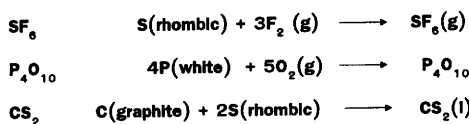
$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = (1 \text{ mol}) \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ}$$

62

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

$$\text{นั่นคือ } \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ}$$

สารประกอบตัวอื่น ๆ ที่สามารถหาค่าเอนทัลปีมาตรฐานของการเกิดด้วยวิธีตรงได้แก่



63

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

วิธีทางอ้อม

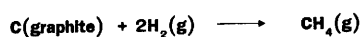
- สารประกอบหลายชนิดไม่สามารถสังเคราะห์จากธาตุองค์ประกอบ เพราะปฏิกิริยาเกิดช้า มีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดสารตัวอื่นด้วย
- ต้องใช้วิธีทางอ้อมโดยใช้ กฎการรวมความร้อนของเฮสส์ (Law of heat summation, Hess's Law) - เมื่อสารตั้งต้นเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ ค่า ΔH จะมีค่าเท่ากันไม่ว่าปฏิกิริยานั้นจะเกิดแบบขั้นตอนเดียวหรือหลายขั้นตอนก็ตาม

64

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

- ถ้าเราสามารถแบ่งปฏิกิริยาที่สนใจออกเป็นหลายขั้นตอน โดยที่สามารถหาค่า $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$ ของแต่ละขั้นตอนได้ จะหาค่า $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$ ของปฏิกิริยารวมได้

ตัวอย่าง ต้องการหาค่า ΔH_f° ของมีเทน (CH_4)
ปฏิกิริยาการสังเคราะห์มีเทนจากธาตุองค์ประกอบคือ

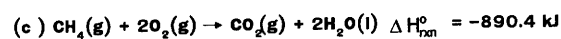
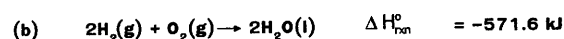
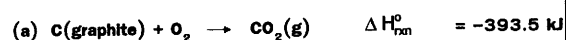


แต่ปฏิกิริยาจะไม่เกิดตามที่เขียน จึงต้องใช้ Hess's Law

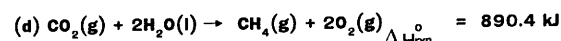
65

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

โดยพิจารณาปฏิกิริยาต่อไปนี้



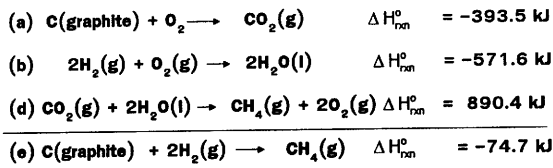
กลับทิศทางของ (c)



รวมปฏิกิริยา (a), (b), (d)

66

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS



สมการ (e) คือสมการที่แสดงการสังเคราะห์มีเทนจากธาตุองค์ประกอบที่สภาวะมาตรฐาน $\Delta H_f^\circ (CH_4)$ จึงมีค่าเท่ากับ -74.7 kJ

67

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ความจุความร้อน (HEAT CAPACITY)

ในการคำนวณหาปริมาณความร้อนที่ดูดกลืนหรือคายออกมาในปฏิกิริยาต้องรู้ค่าความจุความร้อนของสาร

ความจุความร้อนของระบบคือปริมาณความร้อนที่ต้องใช้ในการทำให้ระบบมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1°C (หรือ องศา K)

ส่วนใหญ่จะบอกเป็นค่าต่อโมล : Molar heat capacity, C หรือ \bar{C} มีหน่วย SI เป็น $J/mol^\circ\text{C}$ หรือ $J/mol/K$

68

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ความจุความร้อน, C , จะมีความสัมพันธ์กับปริมาณความร้อนที่ระบบดูดกลืน, q , กับอุณหภูมิของระบบที่เพิ่มขึ้น ΔT

$$q = nC \Delta T$$

เมื่อ $n =$ จำนวนโมลของสาร

$$\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{initial}}$$

เมื่อปริมาตรคงที่ $q_v = \bar{C}_v \Delta T$

เมื่อความดันคงที่ $q_p = \bar{C}_p \Delta T$

69

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ความร้อนจำเพาะ, c : ปริมาณความร้อนที่ทำให้สาร 1 กรัมมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1°C มีหน่วยเป็น $J/g^\circ\text{C}$ หรือ $J/g/K$

ความจุความร้อนของสารจำนวนที่กำหนด = $mc \quad J/K$

ตัวอย่าง ความร้อนจำเพาะของน้ำมีค่า $4.184 J/g^\circ\text{C}$ จงคำนวณ

หาความจุความร้อนของน้ำ 10 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ความจุความร้อนของน้ำ 10 กรัม} &= 4.184 J/g^\circ\text{C} \times 10 \text{ g} \\ &= 41.84 J/K \end{aligned}$$

70

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

SECOND LAW OF THERMODYNAMICS

• กฎข้อที่หนึ่งบอกเราว่า ในการเปลี่ยนแปลงใด ๆ พลังงานจะไม่สูญหาย การเปลี่ยนแปลงที่ไม่อนุรักษ์พลังงานไม่สามารถเกิดขึ้นได้แต่กฎข้อที่หนึ่งไม่สามารถบอกได้ว่าการเปลี่ยนแปลงนั้น ๆ เกิดจริงหรือไม่

• การทำนายว่าการเปลี่ยนแปลงใด ๆ จะเกิดหรือไม่ต้องใช้ พารามิเตอร์ตัวใหม่

71

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

SPONTANEOUS CHANGE

• การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเองและเกิดขึ้นได้จริงมีลักษณะเฉพาะที่เป็นแนวโน้มร่วมกันอยู่ 2 ประการ คือ

1. ระบบจะเปลี่ยนแปลงไปสู่สภาวะที่มีพลังงานลดลงโดยสูญเสียพลังงานให้กับสิ่งแวดล้อม (ไม่แน่นอนเสมอไป)
2. ระบบจะเปลี่ยนแปลงไปสู่สภาวะที่มีความไม่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้น

72

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

PROBABILITY AND DISORDER

- ระบบมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนไปสู่สภาวะที่มีความไม่เป็นระเบียบเพิ่มมากขึ้น เพราะสภาวะดังกล่าวมี *ความเป็นไปได้* มากกว่าสภาวะที่มีความเป็นระเบียบ
- จากการศึกษาการบรรจุโมเลกุลแก๊สใน double container แล้วดูความเป็นไปได้ของ microstate แบบต่าง ๆ จะพบข้อเท็จจริงที่ว่า

73

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

1. ความเป็นไปได้ของการบรรจุในภาชนะแบบสมมูลทั้งสองข้างมีมากกว่าการบรรจุแบบอื่น ๆ
2. ความเป็นไปได้ที่จะบรรจุโมเลกุลทั้งหมดในภาชนะด้านเดียวมีน้อยมาก และมีความเป็นไปได้เท่ากับ $(1/2)^n$
เมื่อ n = จำนวนโมเลกุลทั้งหมด
3. การบรรจุโมเลกุลแบบสมมูลหรือเกือบสมมูลมีความเป็นไปได้มากกว่าการบรรจุแบบที่ไม่สมมูลอย่างเด่นชัด

74

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

- ถ้าบังคับให้ระบบอยู่ในสภาวะที่มีความเป็นไปได้น้อย แล้วปล่อยให้มันเป็นอิสระ ระบบจะกลับไปสู่สภาวะที่มีความเป็นไปได้เอง
- ในเทอมของความเป็นไปได้ นั่นคือ ถ้าให้โอกาส ระบบโดดเดี่ยวจะเปลี่ยนจากสภาวะที่มีความเป็นไปได้น้อยไปสู่สภาวะที่มีความเป็นไปได้สูงกว่าได้ทันที หรือ ระบบโดดเดี่ยวมีแนวโน้มตามธรรมชาติที่จะมีความไม่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้น นี่คือกฎข้อที่สอง

75

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

PROBABILITY, ENTROPY, AND THE SECOND LAW

จะแสดงความไม่เป็นระเบียบของระบบในสภาวะที่กำหนดในเชิงปริมาณได้ จากจำนวน microstates ที่มีได้ในสภาวะนั้น จำนวนดังกล่าวแทนได้ด้วย W (thermodynamic probability) ซึ่งเทอมนี้มีความสัมพันธ์กับ เอนโทรปี (Entropy, S) ตามสมการนี้

$$S = k \ln W$$

$$k = \text{Boltzmann's constant}$$

76

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

k เป็นค่าคงตัวสำหรับแก๊สอุดมคติ ต่อ โมเลกุล

$$k = \frac{R}{N_A}$$

เอนโทรปีของระบบโดดเดี่ยวจะมีค่าเพิ่มขึ้น ในการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเองทุกกระบวนการ เพราะระบบพยายามที่จะไปอยู่ในสภาวะที่เสถียรที่สุด และมีความเป็นไปได้สูงสุด

$$\Delta S > 0 \quad (\text{spontaneous change, isolated system})$$

77

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

แต่ถ้าไม่เป็นระบบโดดเดี่ยว ระบบมีการแลกเปลี่ยนพลังงานกับสิ่งแวดล้อมได้ อาจพิจารณาว่า ระบบรวมกับสิ่งแวดล้อม เป็นระบบโดดเดี่ยวที่ใหญ่ขึ้นกว่าเดิม จะได้ว่า

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surroundings}} > 0 \quad (\text{spontaneous change})$$

เนื่องจากสิ่งแวดล้อมของระบบ จริง ๆ แล้วก็คือจักรวาลส่วนที่นอกเหนือไปจากระบบ ดังนั้น จักรวาลก็เป็นระบบโดดเดี่ยวด้วย และจากการที่ spontaneous changes เกิดได้ทุกหนแห่ง

78

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ข้อสรุปที่ได้ซึ่งเป็นกฎข้อที่สองของเทอร์โมไดนามิกส์ คือ :

เอนโทรปีของจักรวาลมีแนวโน้มจะเพิ่มขึ้นอยู่ตลอดเวลา

- เอนโทรปีเป็นสมบัติสภาวะเช่นเดียวกับพลังงานและเอนทัลปี

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

และเมื่อกระบวนการเข้าสู่สมดุล

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = 0$$

ในกรณีนี้ ΔS_{sys} และ ΔS_{surr} ต้องมีค่าเท่ากันแต่เครื่องหมายตรงกันข้าม

79

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบ ΔS_{sys}

ในการที่จะหาค่า ΔS_{univ} จำเป็นต้องรู้ทั้ง ΔS_{sys} และ ΔS_{surr} แต่ในขั้นตอนนี้จะพิจารณาเอนโทรปีของระบบก่อน

ถ้าต้องการศึกษาปฏิกิริยา



ค่าเอนโทรปีมาตรฐานของปฏิกิริยา ΔS_{rxn}° หาได้จาก

$$\Delta S_{rxn}^\circ = [cS^\circ(C) + dS^\circ(D)] - [aS^\circ(A) + bS^\circ(B)]$$

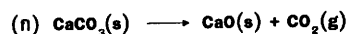
80

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

หรือเขียนในเทอมทั่วไปได้คือ

$$\Delta S_{rxn}^\circ = \sum nS^\circ(\text{products}) - \sum mS^\circ(\text{reactants})$$

ตัวอย่าง จากค่า absolute entropy จงคำนวณหาค่า ΔS_{rxn}° ของ



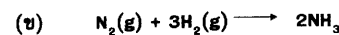
$$\begin{aligned} \Delta S_{rxn}^\circ &= [S^\circ(\text{CaO}) + S^\circ(\text{CO}_2)] - [S^\circ(\text{CaCO}_3)] \\ &= [(1\text{mol})(39.8\text{J/K.mol}) + (1\text{mol})(213.6\text{J/K.mol})] \\ &\quad - (1\text{mol})(92.9\text{J/K.mol}) = 160.5\text{ J/K} \end{aligned}$$

81

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

เมื่อ 1 โมลของ CaCO_3 สลายตัวให้ 1 โมล CaO และ 1 โมล CO_2

เอนโทรปีจะเพิ่มขึ้น 160.5 J/K



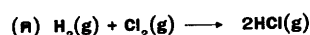
$$\begin{aligned} \Delta S_{rxn}^\circ &= [2S^\circ(\text{NH}_3)] - [S^\circ(\text{N}_2) + 3S^\circ(\text{H}_2)] \\ &= (2\text{mol})(193\text{ J/K.mol}) - [(1\text{mol})(192\text{ J/K.mol}) + \\ &\quad (3\text{mol})(131\text{ J/K.mol})] \\ &= -199\text{ J/K} \end{aligned}$$

82

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

เมื่อ 1 โมลของ N_2 ทำปฏิกิริยากับ 3 โมล H_2 ได้ 2 โมล NH_3 จะ

ทำให้เอนโทรปีลดลง 199 J/K



$$\begin{aligned} \Delta S_{rxn}^\circ &= [2S^\circ(\text{HCl})] - [S^\circ(\text{H}_2) + S^\circ(\text{Cl}_2)] \\ &= (2\text{mol})(187\text{ J/K.mol}) - [(1\text{mol})(131\text{ J/K.mol}) + \\ &\quad (1\text{mol})(223\text{ J/K.mol})] = 20\text{ J/K} \end{aligned}$$

เมื่อเกิด 2 โมล HCl จาก 1 โมล H_2 กับ 1 โมล Cl_2 เอนโทรปีเพิ่มขึ้น 20 J/K

83

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

สรุปได้ว่า

- ถ้าในปฏิกิริยามีโมเลกุลของแก๊สเกิดขึ้นมากกว่าที่ใช้ไป $\Delta S^\circ > 0$
- ถ้าจำนวนโมเลกุลของแก๊สลดลง $\Delta S^\circ < 0$
- ถ้าจำนวนโมเลกุลสุทธิของแก๊สไม่เปลี่ยนแปลง ΔS° อาจมีค่าเป็นบวกหรือลบก็ได้ แต่จะเป็นตัวเลขจำนวนน้อยๆ

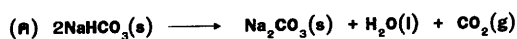
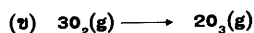
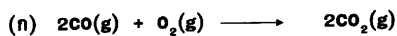
อย่าลืมว่าเอนโทรปีจะมีค่าจากมากไปน้อยดังนี้

แก๊ส > ของเหลว > ของแข็ง

84

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

จงคำนวณหาค่า $\Delta S_{\text{tot}}^{\circ}$ ของปฏิกิริยาต่อไปนี้ที่ 25 °C



85

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของสิ่งแวดล้อม ΔS_{sur}

- เมื่อระบบเกิดกระบวนการคายความร้อน ความร้อนจะถูกถ่ายเทให้สิ่งแวดล้อม ทำให้โมเลกุลของสิ่งแวดล้อมเคลื่อนไหวนมากขึ้น ผลคือ ทำให้มีความไม่เป็นระเบียบในระดับโมเลกุลเพิ่มขึ้น เอนโทรปีของสิ่งแวดล้อมเพิ่มขึ้น
- เมื่อระบบเกิดกระบวนการดูดความร้อน ความร้อนถ่ายเทจากสิ่งแวดล้อมเข้าสู่ระบบ โมเลกุลของสิ่งแวดล้อมเคลื่อนไหวน้อยลง เอนโทรปีของสิ่งแวดล้อมลดลง

86

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ในกระบวนการที่เกิดที่ความดันคงที่ การเปลี่ยนแปลงความร้อนมีค่าเท่ากับกับการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของระบบ

$$\text{ดังนั้น } \Delta S_{\text{sur}} \propto -\Delta H_{\text{sys}}$$

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของสิ่งแวดล้อมจะแปรผันตาม ΔH_{sys}

เครื่องหมายบ่งชี้ถึงกระบวนการคายความร้อน ΔH_{sys} เป็นลบ

ΔS_{sur} เป็นบวก แสดงว่าเอนโทรปีเพิ่มขึ้น

ในกระบวนการดูดความร้อน ΔH_{sys} และ ΔS_{sur} มีเครื่องหมาย ?

87

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

อุณหภูมิมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี

- ถ้าสิ่งแวดล้อมมีอุณหภูมิสูง โมเลกุลจะมีพลังงานสูงอยู่แล้ว การได้รับความร้อนเพิ่มจากกระบวนการคายความร้อนของระบบจะมีผลน้อยมากต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุล เอนโทรปีจึงเพิ่มเพียงเล็กน้อยเท่านั้น
- แต่ถ้าอุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมต่ำ การเพิ่มความร้อนจะมีผลอย่างมากต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุล และเอนโทรปีจะเพิ่มขึ้นมากกว่า

88

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

จากความสัมพันธ์แบบผกผันระหว่าง ΔS_{sur} กับ T (Kelvin) จะได้

$$\Delta S_{\text{sur}} = -\frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T}$$

ต่อไปจะหาค่า ΔS_{sys} กับ ΔS_{sur} ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ NH_3



จากตัวอย่างเก่า $\Delta S_{\text{sys}} = -199 \text{ J/K}$

$$\Delta S_{\text{sur}} = -\frac{(-92.6 \times 1000 \text{ J})}{298 \text{ K}} = 311 \text{ J/K}$$

89

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของจักรวาล

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} \\ &= -199 \text{ J/K} + 311 \text{ J/K} \\ &= 112 \text{ J/K} \end{aligned}$$

การที่ ΔS_{univ} เป็นบวก แสดงว่าปฏิกิริยาเกิดได้แบบ spontaneous ที่ 25 °C แต่ไม่ได้บอกว่าจะเกิดด้วยอัตราเร็วเท่าใด (ที่จริงเกิดได้ช้ามากที่อุณหภูมิห้อง)

90

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

THIRD LAW OF THERMODYNAMICS AND ABSOLUTE ENTROPY

จากความสัมพันธ์ระหว่างเอนโทรปีกับความไม่เป็นระเบียบของ
โมเลกุล : ยิ่งระบบมีความไม่เป็นระเบียบเพิ่มมากขึ้นเท่าใด

ระบบจะมีเอนโทรปีมากขึ้นเท่านั้น

สารที่มีความเป็นระเบียบมากที่สุดที่โมเลกุลหรืออะตอมแทบไม่
สามารถเคลื่อนที่ได้เลยคือ perfect crystal ที่อุณหภูมิศูนย์สัมบูรณ์
(0 K) ดังนั้น ค่าเอนโทรปีน้อยที่สุดที่สารจะมีได้คือเอนโทรปีของ
ผลึกสมบูรณ์แบบที่ 0 K

91

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

THIRD LAW OF THERMODYNAMICS : เอนโทรปีของผลึกสมบูรณ์
แบบมีค่าเป็นศูนย์ที่ศูนย์องศาสัมบูรณ์

- เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความอิสระของการเคลื่อนที่เพิ่มขึ้น ดังนั้น
เอนโทรปีของสารใด ๆ จะมีค่ามากกว่าศูนย์ ที่ $T > 0\text{ K}$
- ถ้าผลึกมีตำหนิหรือไม่บริสุทธิ์ ค่าเอนโทรปีจะมากกว่าศูนย์ ถึงแม้จะอยู่ที่ 0 K เพราะไม่เป็นผลึกสมบูรณ์แบบ
- กฎข้อที่สามนี้ ทำให้คำนวณ absolute entropy ของสารได้

92

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

จากการที่ผลึกสมบูรณ์แบบมีเอนโทรปีเป็นศูนย์ที่ 0 K เราจึงวัดค่า
เอนโทรปีที่เพิ่มขึ้นเมื่อเราให้ความร้อนกับผลึกได้

$$\Delta S = S_f - S_i = S_f \text{ เพราะ } S_i \text{ เป็นศูนย์}$$

และจะได้ค่า absolute entropy ของสารจากค่า ΔS หรือ S_f

ในขณะที่เราไม่มีค่า absolute ของพลังงานหรือเอนทัลปี เพราะไม่
มีการนิยามค่าพลังงาน และเอนทัลปีที่เป็นศูนย์ดังเช่นค่า
เอนโทรปี

93

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

GIBBS FREE ENERGY AND SPONTANEOUS CHANGE

กฎข้อที่สองบอกว่า spontaneous reaction จะเพิ่มค่าเอนโทรปีของ
จักรวาล ($\Delta S_{univ} > 0$) แต่การที่จะบอกว่า ΔS_{univ} มีเครื่องหมาย
+/- จะต้องรู้ค่า ΔS_{sys} และค่า ΔS_{sur} แต่ตามปกติเรามักจะสนใจ
ระบบมากกว่า และการคำนวณหา ΔS_{univ} เป็นเรื่องยุ่งยาก ดังนั้นเรา
จะใช้ฟังก์ชันอีกตัวหนึ่งมาใช้พิจารณาว่าปฏิกิริยาจะเกิดเองได้หรือไม่
ถ้าดูเฉพาะระบบเท่านั้น

94

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

$$\begin{aligned} \Delta S_{univ} &= \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur} > 0 \\ &= \Delta S_{sys} - \frac{\Delta H_{sys}}{T} > 0 \end{aligned}$$

คูณด้วย T ทั้งสองข้าง

$$T \Delta S_{univ} = -\Delta H_{sys} + T \Delta S_{sys} > 0$$

จะได้ข้อบ่งชี้ของ spontaneous reaction ในเทอมของระบบเท่านั้น
โดยไม่ต้องสนใจสิ่งแวดล้อม

คูณสมการด้วย -1

95

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

$$-T \Delta S_{univ} = \Delta H_{sys} - T \Delta S_{sys} < 0$$

สมการนี้บอกว่า สำหรับกระบวนการที่เกิดที่อุณหภูมิคงที่ ถ้า
 ΔS_{sys} ทำให้ค่า $\Delta H_{sys} - T \Delta S_{sys} < 0$ กระบวนการนั้นเกิดได้เอง

- มีการนิยามฟังก์ชันทางเทอร์โมไดนามิกส์ตัวใหม่เรียกว่า
พลังงานอิสระของกิบส์ (Gibbs free energy, G) หรือ พลังงานอิสระ
โดยให้ $G = H - TS$
ทุกเทอมในสมการรวมทั้ง T เป็นค่าของระบบ

96

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

- จะเห็นว่า G มีหน่วยของพลังงาน (H , TS มีหน่วยพลังงาน)
 G เป็นสมบัติสภาวะเช่นเดียวกับ H , S
- สำหรับกระบวนการที่เกิดที่อุณหภูมิคงที่

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

คำว่าพลังงานอิสระในที่นี้หมายถึง พลังงานที่เอาไปใช้ทำงานได้

- ดังนั้น ถ้าปฏิกิริยาใด ๆ ให้พลังงานที่เอาไปใช้ได้ออกมาด้วย ($\Delta G < 0$) แสดงว่าปฏิกิริยานั้น spontaneous โดยไม่ต้องพิจารณาสิ่งแวดล้อมเลย

97

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

สรุป สภาวะการเกิดปฏิกิริยาแบบ spontaneous และสมดุลกับค่า

ΔG ในกระบวนการที่ T , P คงที่

$\Delta G < 0$ ปฏิกิริยา spontaneous ตามทิศทางที่เขียน

$\Delta G > 0$ ปฏิกิริยาเป็น nonspontaneous แต่ จะเป็นปฏิกิริยา spontaneous ในทิศตรงกันข้าม

$\Delta G = 0$ ในสภาวะสมดุล

98

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

STANDARD FREE ENERGY CHANGES

พลังงานอิสระมาตรฐานของปฏิกิริยา (ΔG°_{rxn}) คือการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่สภาวะมาตรฐาน โดยสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ต่างก็อยู่ที่สภาวะมาตรฐานด้วย

แก๊ส	ที่ความดัน 1 บรรยากาศ
ของเหลว, ของแข็ง	ของเหลวบริสุทธิ์, ของแข็งบริสุทธิ์
ธาตุ	อัญรูปฟอร์มที่เสถียรที่สุด
สารละลาย	เข้มข้น 1 โมลาร์

99

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ปฏิกิริยา $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\Delta G^\circ_{rxn} = [c \Delta G^\circ_f(C) + d \Delta G^\circ_f(D)] - [a \Delta G^\circ_f(A) + b \Delta G^\circ_f(B)]$$

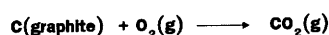
$$\Delta G^\circ_{rxn} = \sum n \Delta G^\circ_f(\text{products}) - \sum m \Delta G^\circ_f(\text{reactants})$$

ΔG°_f = standard free energy of formation ของสารประกอบ
การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระเมื่อเกิดสารประกอบ
1 โมล จากธาตุองค์ประกอบที่สภาวะมาตรฐาน
ของธาตุในฟอร์มที่เสถียรมีค่าเป็น 0

100

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

เช่น ปฏิกิริยาการเผาไหม้แกรไฟต์



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{rxn} &= \Delta G^\circ_f(CO_2) - [\Delta G^\circ_f(C, \text{graphite}) + \Delta G^\circ_f(O_2)] \\ &= \Delta G^\circ_f(CO_2) \end{aligned}$$

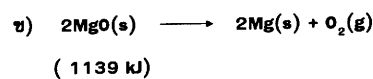
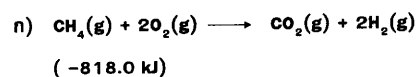
หน่วย ΔG°_{rxn} kJ

ΔG°_f kJ/mol

101

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

จงคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐานของปฏิกิริยาที่กำหนดที่ 25 °C



102

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

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

จะต้องรู้ค่า ΔH และ ΔS ถึงจะทำนายเครื่องหมายของ ΔG ได้

- ทั้ง ΔH และ ΔS เป็นบวก, ΔG จะเป็นลบเมื่อเทอม $T \Delta S$ มีขนาดมากกว่า ΔH เท่านั้น ซึ่งเป็นไปได้ถ้า T มีค่าสูง
- ถ้า ΔH เป็นบวกแต่ ΔS เป็นลบ, ΔG จะเป็นบวกเสมอ ไม่ว่า T จะมีค่าเท่าใด
- ถ้า ΔH เป็นลบ แต่ ΔS เป็นบวก, ΔG จะเป็นลบเสมอโดยไม่มีขึ้นกับ T

103

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

- ถ้า ΔH เป็นลบ และ ΔS เป็นลบด้วย, ΔG จะเป็นลบเมื่อเทอม $T \Delta S$ มีขนาดเล็กกว่า ΔH เท่านั้น และจะเป็นจริงได้เมื่อ T มีค่าต่ำ

สรุป พร้อมตัวอย่างปฏิกิริยาได้ดังนี้

1. $\Delta H > 0, \Delta S > 0$

ΔG : ปฏิกิริยาเกิดได้เองที่อุณหภูมิสูง แต่ที่อุณหภูมิต่ำ ปฏิกิริยาจะเกิดได้เองในทิศทางตรงกันข้าม

104

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ปฏิกิริยา $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$

2. $\Delta H > 0, \Delta S < 0$

ΔG : มีค่าเป็นบวกเสมอ ปฏิกิริยาจะเกิดได้เองในทิศทางตรงกันข้ามทุกค่าอุณหภูมิ

ปฏิกิริยา $3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$

3. $\Delta H < 0, \Delta S > 0$

ΔG : มีค่าเป็นลบเสมอ ปฏิกิริยาจะเกิดได้เองทุกค่าอุณหภูมิ

105

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ปฏิกิริยา $2H_2O_2(l) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$

4. $\Delta H < 0, \Delta S < 0$

ΔG : ปฏิกิริยาเกิดได้เองที่อุณหภูมิต่ำ ที่อุณหภูมิสูงปฏิกิริยาจะเกิดได้เองในทิศทางตรงกันข้าม

ปฏิกิริยา $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$

106

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

พลังงานอิสระและสมการทางเคมี

ถ้าเราทำปฏิกิริยาในสารละลายที่สารตั้งต้นทุกตัวอยู่ที่สภาวะมาตรฐานคือ มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ ทันทีที่ปฏิกิริยาเริ่มต้น สภาวะมาตรฐานจะหมดไปเพราะความเข้มข้นจะเปลี่ยน ในสภาวะเช่นนี้ จะต้องใช้ค่า ΔG แทนค่า ΔG° ในการทำนายทิศทางของปฏิกิริยา ทั้งสองเทอมนั้นมีความสัมพันธ์ดังนี้

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

107

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

เมื่อ R = ค่าคงตัวของแก๊ส (8.314 J/K.mol)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์

Q = reaction quotient

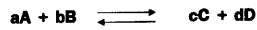
ΔG ขึ้นอยู่กับเทอม ΔG° และ $RT \ln Q$

สำหรับปฏิกิริยาที่กำหนดที่อุณหภูมิ T ค่า ΔG° จะคงที่แต่ $RT \ln Q$ ไม่คงที่ เพราะ Q จะเปลี่ยนไปตามส่วนประกอบตอนทำปฏิกิริยา

108

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

REACTION QUOTIENT



$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

109

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

พิจารณากรณีพิเศษ 2 กรณี ดังนี้

กรณีที่ 1 ถ้า ΔG° มีค่าเป็นลบมาก ๆ เทอม $RT \ln Q$ จะเป็นบวก ไม่มากพอเมื่อเทียบกับ ΔG° จนกว่าจะเกิดผลิตภัณฑ์ มากพอสมควร

กรณีที่ 2 ถ้า ΔG° มีค่าเป็นบวกมาก ๆ เทอม $RT \ln Q$ จะมีค่าเป็นลบมากกว่าที่ ΔG° เป็นบวก トラบใดที่มีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยและสารตั้งต้นมีความเข้มข้นค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์

110

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ที่สมดุล จากนิยาม $\Delta G = 0$

$$Q = K = \text{equilibrium constant}$$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

หรือ $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

ในกรณีของแก๊สจะใช้ค่า K_p

ในสารละลายจะใช้ K_c

จะเห็นว่ายิ่ง K มีค่ามากเท่าใด ΔG° จะเป็นลบมากขึ้นเท่านั้น

111

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

สมการนี้มีความสำคัญต่อนักเคมีมากเพราะทำให้หาค่า equilibrium constant ได้เมื่อรู้ค่า ΔG° หรือถ้ารู้ค่าคงตัวก็หาค่า ΔG° ได้

• อย่าลืมว่าในสมการเป็นค่า ΔG° ไม่ใช่ ΔG ซึ่งเป็นค่าจริงขณะทำปฏิกิริยา, ΔG จะเปลี่ยนไปเรื่อย ๆ และมีค่าเป็นศูนย์ที่สมดุล ในขณะที่ค่า ΔG° และ K จะมีค่าคงที่สำหรับปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ ที่อุณหภูมิที่กำหนด

112

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ในกรณีที่ $\Delta G^\circ < 0$, ที่สมดุลจะได้ผลิตภัณฑ์มากกว่าสารตั้งต้น

$\Delta G^\circ > 0$, ที่สมดุลจะมีสารตั้งต้นมากกว่าผลิตภัณฑ์

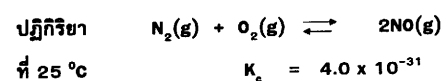
สรุป ความสัมพันธ์ระหว่าง ΔG° , K ทำนายตามสมการ

K	lnK	ΔG°	comments
> 1	positive	negative	ที่สมดุลมีผลิตภัณฑ์มากกว่า
= 1	0	0	ที่สมดุลมีทั้งสองอย่างเท่า ๆ กัน
< 1	negative	positive	ที่สมดุลมีสารตั้งต้นมากกว่า

113

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ในกรณีที่ปฏิกิริยามีค่า K สูงมากหรือต่ำมาก จะวัดค่า K โดยการวัดค่าความเข้มข้นของสารแต่ละตัวที่ทำปฏิกิริยา เช่น ในกรณีที่ค่า K ต่ำมาก

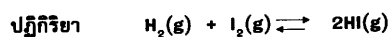


ในกรณีเช่นนี้ การใช้ค่า ΔG° มาหาค่า K จะสะดวกมากกว่า เพราะค่า ΔG° หาได้จากค่า ΔH° และค่า ΔS°

114

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

ในกรณีที่ค่า K สูงมาก



K_p มีค่าเกือบเท่า 1 ที่อุณหภูมิห้อง

ในกรณีเช่นนี้ อาจจะง่ายกว่าที่จะวัดค่า K แล้วคำนวณหา ΔG°

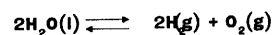
จากสมการ $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

หน่วย ΔG° คือ J , kJ หน่วย $RT \ln K$ คือ J/mol

115

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

จงคำนวณหาค่า K_p ของปฏิกิริยาที่กำหนดที่ 25 °C



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{\text{rxn}} &= [2\Delta G^\circ_f(\text{H}_2) + \Delta G^\circ_f(\text{O}_2)] - [2\Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O})] \\ &= [(2\text{mol})(0 \text{ kJ/mol}) + (1\text{mol})(0 \text{ kJ/mol})] - [(2\text{mol})(-237.2 \text{ kJ/mol})] \\ &= 474.4 \text{ kJ} \end{aligned}$$

จากสมการ $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$

116

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

$$474.4 \times \frac{1000\text{J}}{1\text{kJ}} = - (1\text{mol})(8.314\text{J/K}\cdot\text{mol})(298\text{K}) \ln K_p$$

$$\ln K_p = -191.5$$

$$K_p = e^{-191.5}$$

$$= 7 \times 10^{-84}$$

จงคำนวณหาค่า K_p ของปฏิกิริยา $2\text{O}_3(\text{g}) \rightarrow 3\text{O}_2(\text{g})$ ที่ 25 °C

117

เทอร์โมไดนามิกส์ THERMODYNAMICS

-

118