

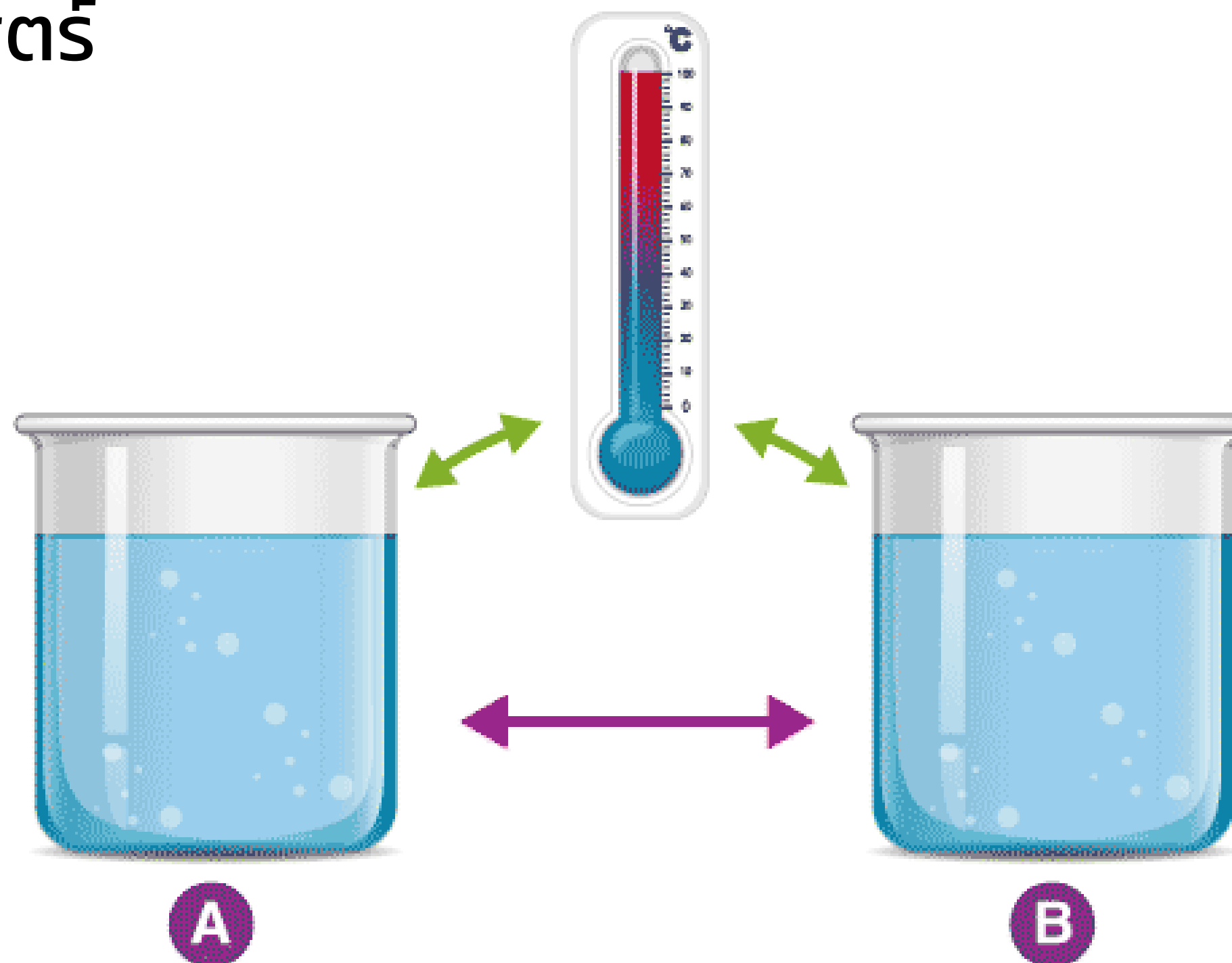


อุณหพลศาสตร์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ จันทรสุวรรณ



EP2: กฎทางอุณหพลศาสตร์



 Chemographics

  woravith

 woravith.c@rmutp.ac.th

 <http://web.rmutp.ac.th/woravith>



อุณหพลศาสตร์ เบื้องต้น

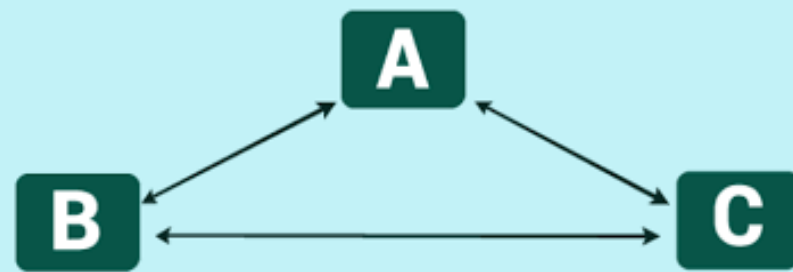


- กฏข้อที่ศูนย์ทางอุณหพลศาสตร์
- กฏข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์
- กฏข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์
- กฏข้อที่สามทางอุณหพลศาสตร์

Zero law

Temperature

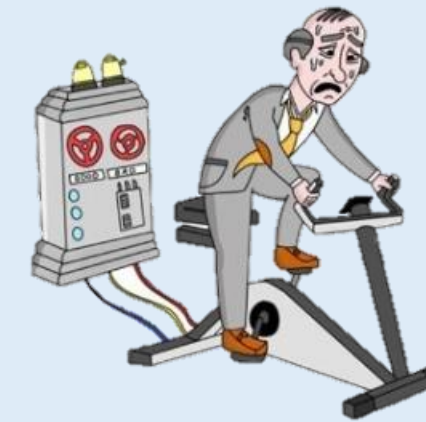
Two systems in equilibrium with a third system are thermal equilibrium with each other.



First law

Conservation of energy

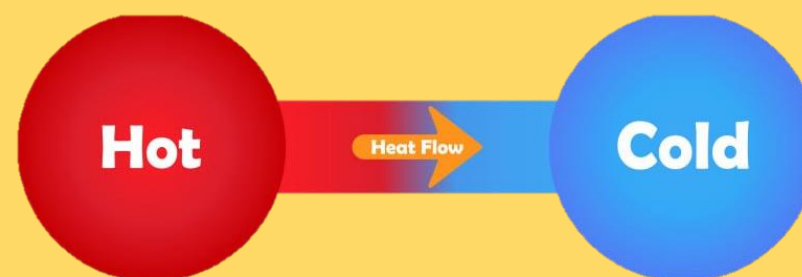
Energy can change forms but is neither created nor destroyed.



Laws of Thermodynamics

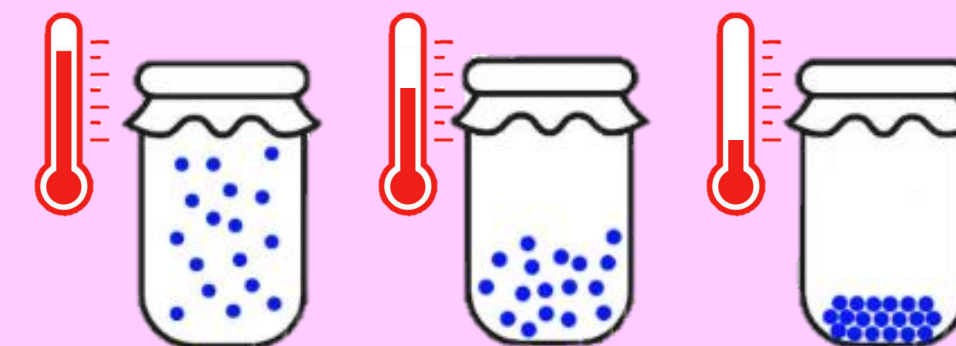
Second law

Entropy of the isolated systems always increases.



Third law

Entropy of the system approaches a constant as temperature approaches absolute zero.

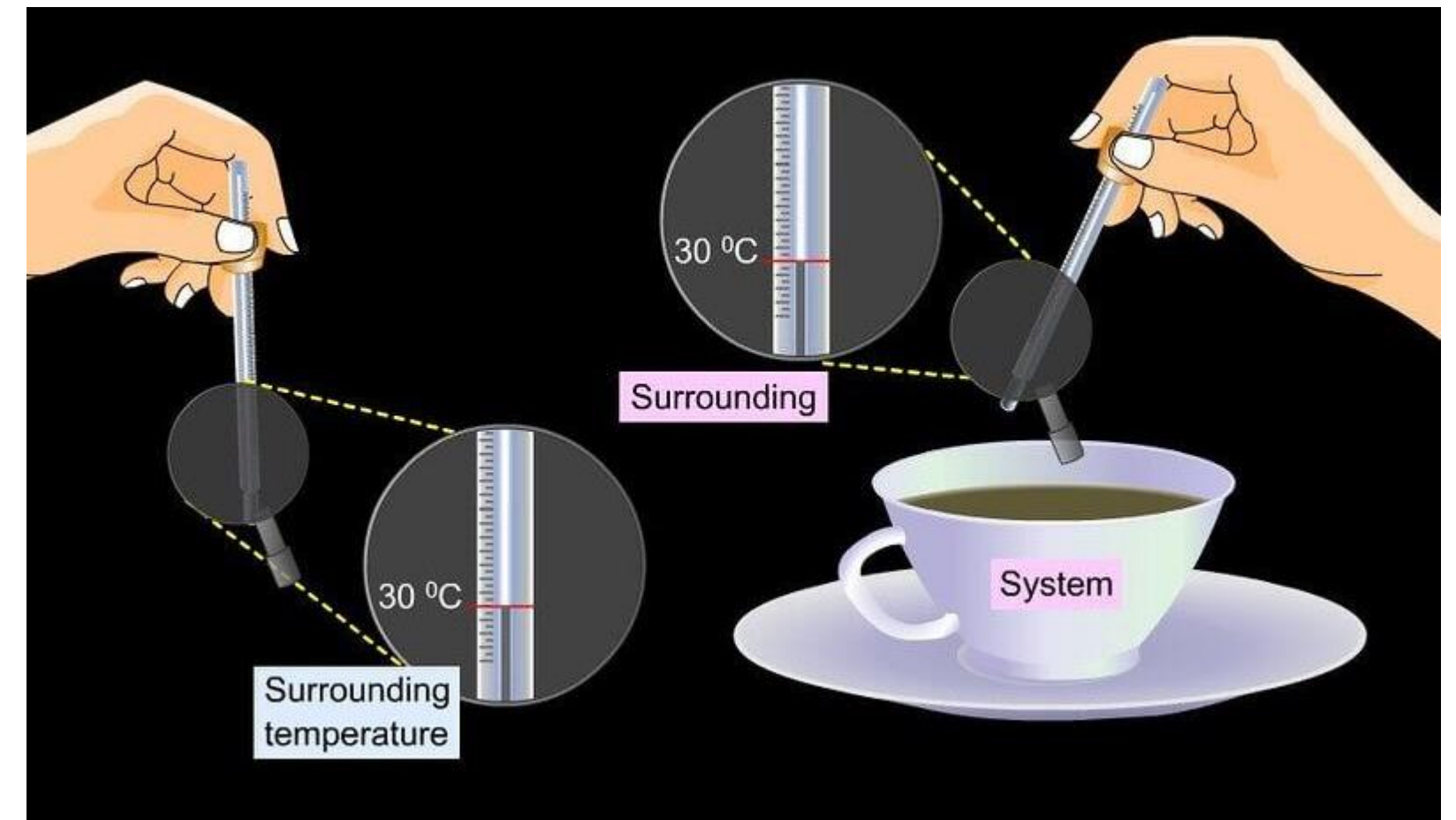
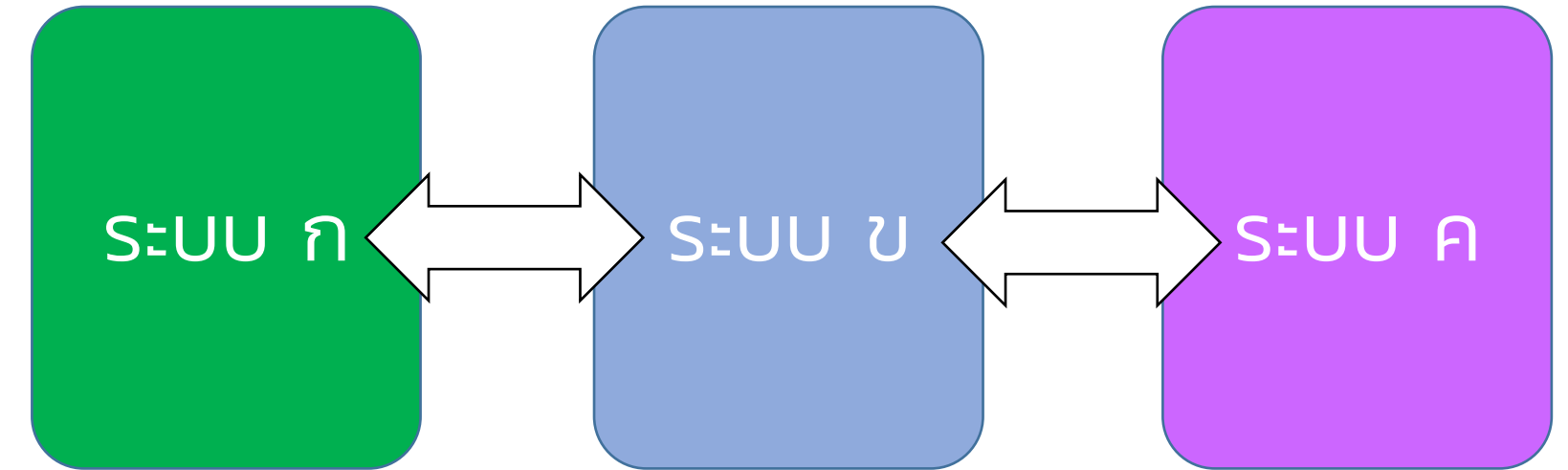


กฎข้อที่ศูนย์ทางอุณหพลศาสตร์

ระบบ 3 ระบบ คือ ก ข และ ค แล้วระบบทั้งสามนี้สัมผัสกันอยู่และสามารถถ่ายเทความร้อนไปมาระหว่างกันได้ ถ้าหากว่าระบบ ก กับระบบ ข อยู่ในสภาวะสมดุลกันทางความร้อน (มีความร้อนเท่ากัน) และ ระบบ ข กับ ระบบ ค อยู่ในสภาวะสมดุลกันทางความร้อนเช่นกัน นั้นย่อมหมายความว่า ระบบ ก กับ ระบบ ค อยู่ในสภาวะสมดุลกันทางความร้อนเหมือนกัน

เรียกกฎข้อที่ศูนย์ว่าเป็น สมดุลความร้อนกับอุณหภูมิตัว (Thermal equilibrium)

วัตถุสองชิ้นมีอุณหภูมิเท่ากัน
จะมีความสมดุลทางความร้อน
คือ ไม่ถ่ายเทความร้อนให้แก่กัน



Zeroth Law of Thermodynamics Example



The hot coffee is surrounded by the cold air of the room. This hot coffee loses its heat to the surrounding air of the room.

Hot coffee will keep on losing the heat until its temperature becomes equal to the temperature of the surrounding air of the room.

กฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์

“ในกระบวนการเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ นั้น พลังงานจะไม่ถูกสร้างขึ้นใหม่และไม่มี การสูญหายไป แต่สามารถเปลี่ยนไปอยู่ ในรูปอื่นได้”

จากพื้นฐานของกฎอนุรักษ์พลังงาน

กำหนด

ความร้อนที่ระบบใช้ทำงาน = +q

ความร้อนที่ระบบคายออกมา = -q

งานที่ระบบกระทำต่อสิ่งแวดล้อม = -w

งานที่สิ่งแวดล้อมกระทำต่อระบบ = +w

พลังงานทั้งหมดในเอกภพมีค่าคงที่เสมอ

$$\Delta E_{\text{uni}} = \Delta E_{\text{sys}} + \Delta E_{\text{sur}} = 0$$

การเปลี่ยนแปลงพลังงานของระบบที่เกิดขึ้น เป็นผลเนื่องมาจากความร้อนที่ระบบได้รับ กับ งานที่กระทำกับระบบ

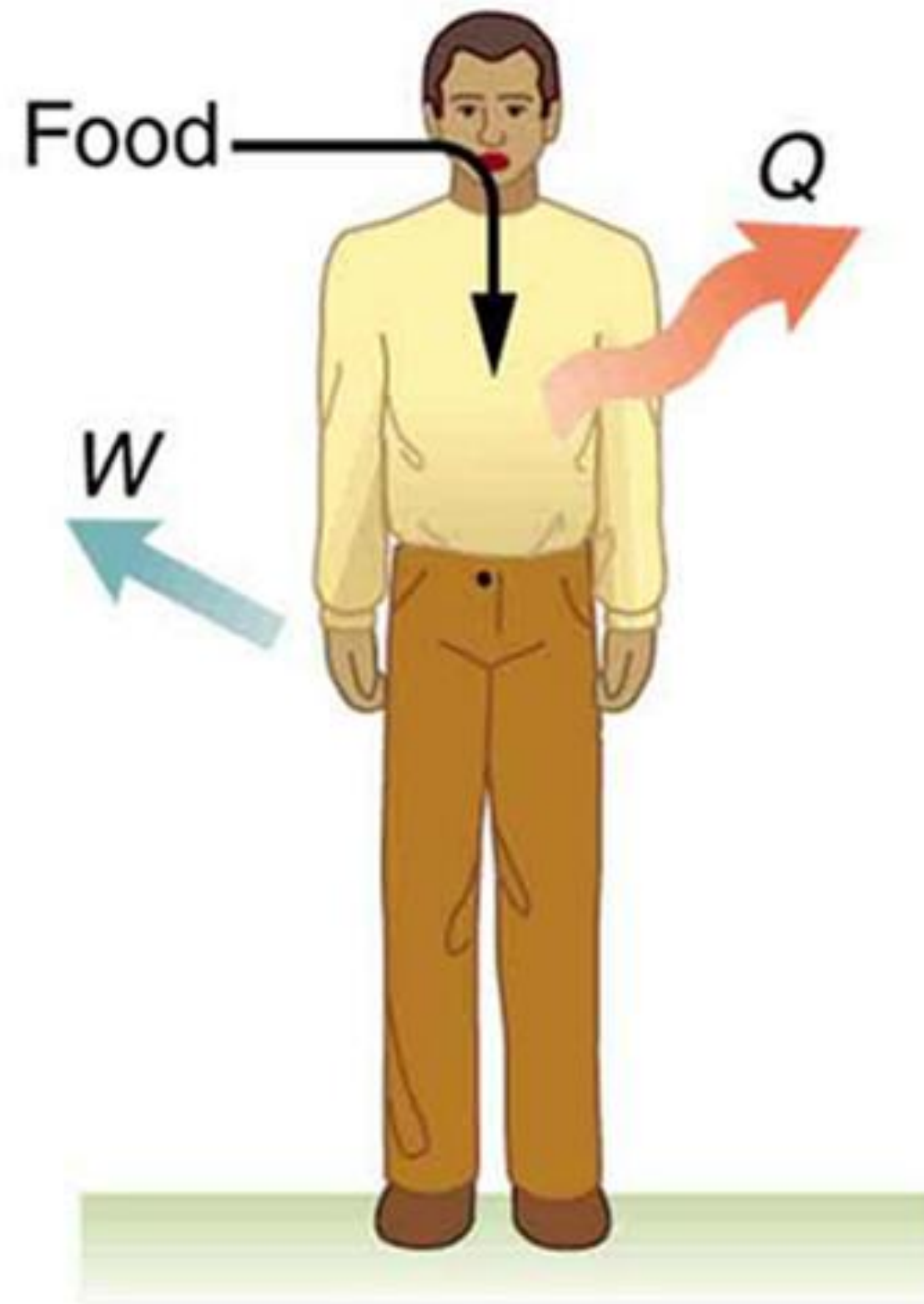
$$\Delta E = q + w$$

ΔE = การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในของระบบ

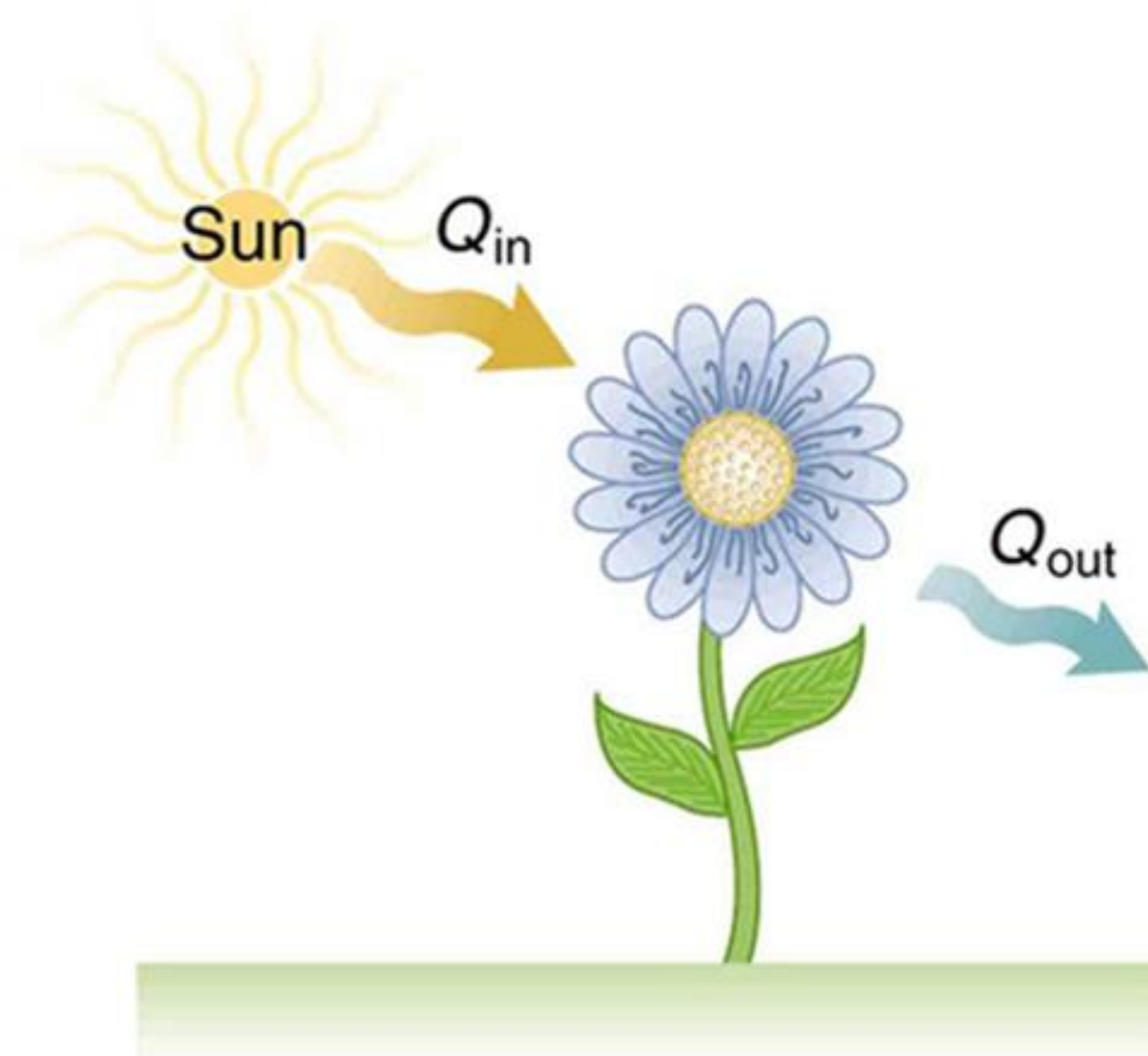
q = ความร้อนที่ระบบได้รับ

w = งานที่กระทำกับระบบ = $-P\Delta V$

$$\Delta E = q - w + \text{food energy}$$



$$\Delta E = \text{stored food energy}$$



พลังงานรวมในระบบที่เปลี่ยนแปลง = พลังงานที่เข้าสู่ระบบ - พลังงานที่ออกจากระบบ

$$\Delta E = q + w$$

การเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน (ΔE) จะเกิดขึ้นในลักษณะที่ทำให้เกิดงาน หรือเกิดความร้อน หรือเกิดทั้งสองอย่างพร้อม ๆ กัน เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นทีละน้อยยิ่ง (differential) ดังนี้

$$dE = dq + dw$$

งานที่เกี่ยวข้องกับการขยายตัวของระบบ (ปริมาตร) ที่ ความดันคงที่

$$dw = -PdV$$

$$w = \int_{V_i}^{V_f} -PdV$$

$$w = -P\Delta V$$

ทบทวน เอนทัลปี

จาก $\Delta E = q + w$

และเมื่อ P คงที่ $q = \Delta H$

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในของแก๊สสมบูรณ์แบบ

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(nRT)$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta(nRT)$$

$$\Delta E = \Delta H - RT\Delta n$$

$$\text{จาก } w = \int_{V_i}^{V_f} -PdV$$

การขยายตัวแบบผันกลับได้ของแก๊สสมบูรณ์แบบ
ที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิคงที่ จากสมการ $PV = nRT$

$$w = \int_{V_i}^{V_f} -\frac{nRT}{V} dV$$

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV$$

$$w = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

สามารถคำนวณหางานที่เกิดขึ้น เมื่อมีการขยายตัว
ของระบบที่มีแก๊สสมบูรณ์แบบ บรรจุอยู่ภายในและ
เกิดที่อุณหภูมิคงที่

งานที่เกี่ยวข้องกับระบบสถานะปิด ปริมาตร
คงที่ ($dV=0$)

$$dw = -PdV = 0$$

$$\begin{aligned} \text{จาก } \Delta E &= q + w \\ &= q + 0 \end{aligned}$$

การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในของระบบจะ
เท่ากับความร้อน

$$\Delta E = q_v$$

#asU $\Delta E = q + w$

Isobaric : P คงที่

$$w = -P\Delta V = P(V_f - V_i)$$



$$\Delta q = \Delta E - \Delta w$$

Isochoric : V คงที่
(no motion no work)

$$w = 0$$



$$\Delta q = \Delta E$$

Isothermal : T คงที่
($\Delta E = 0$)

$$w = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$
$$w = -PV \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$



$$\Delta q = \Delta w$$
$$\Delta E = 0$$

Adiabatic : no heat transfer
($q = 0$)

$$w = -\frac{3}{2}nR(T_i - T_f)$$
$$w = -\frac{3}{2}(P_i V_i - P_f V_f)$$



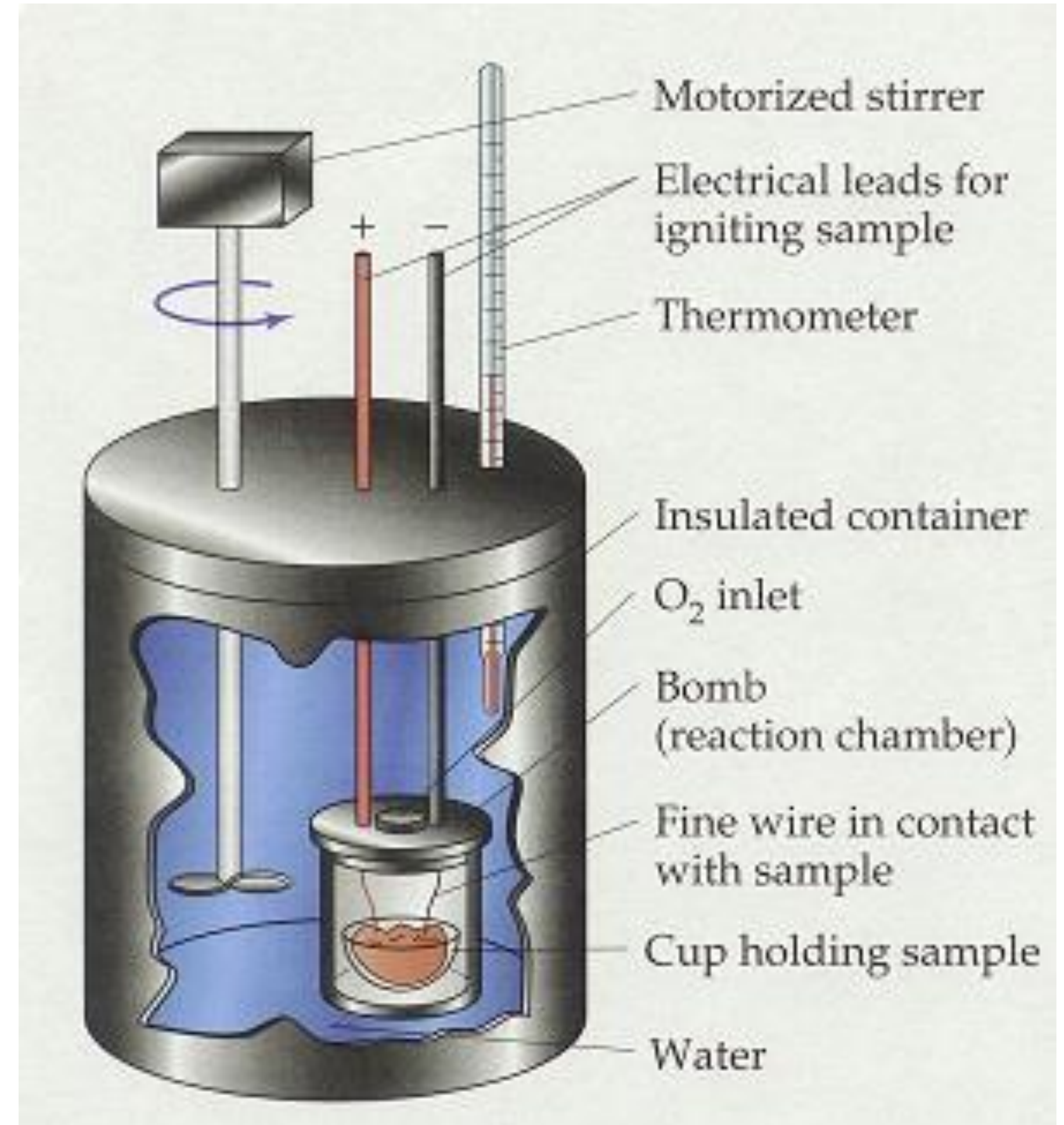
$$\Delta q = 0$$
$$\Delta E = \Delta w$$

การหา q

1) คำนวณจากสูตร $\Delta E = q + w$

2) ระบบสภาวะปิด (ปริมาตรคงที่) $\Delta E = q_v$

3) เครื่องบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ (bomb calorimeter)



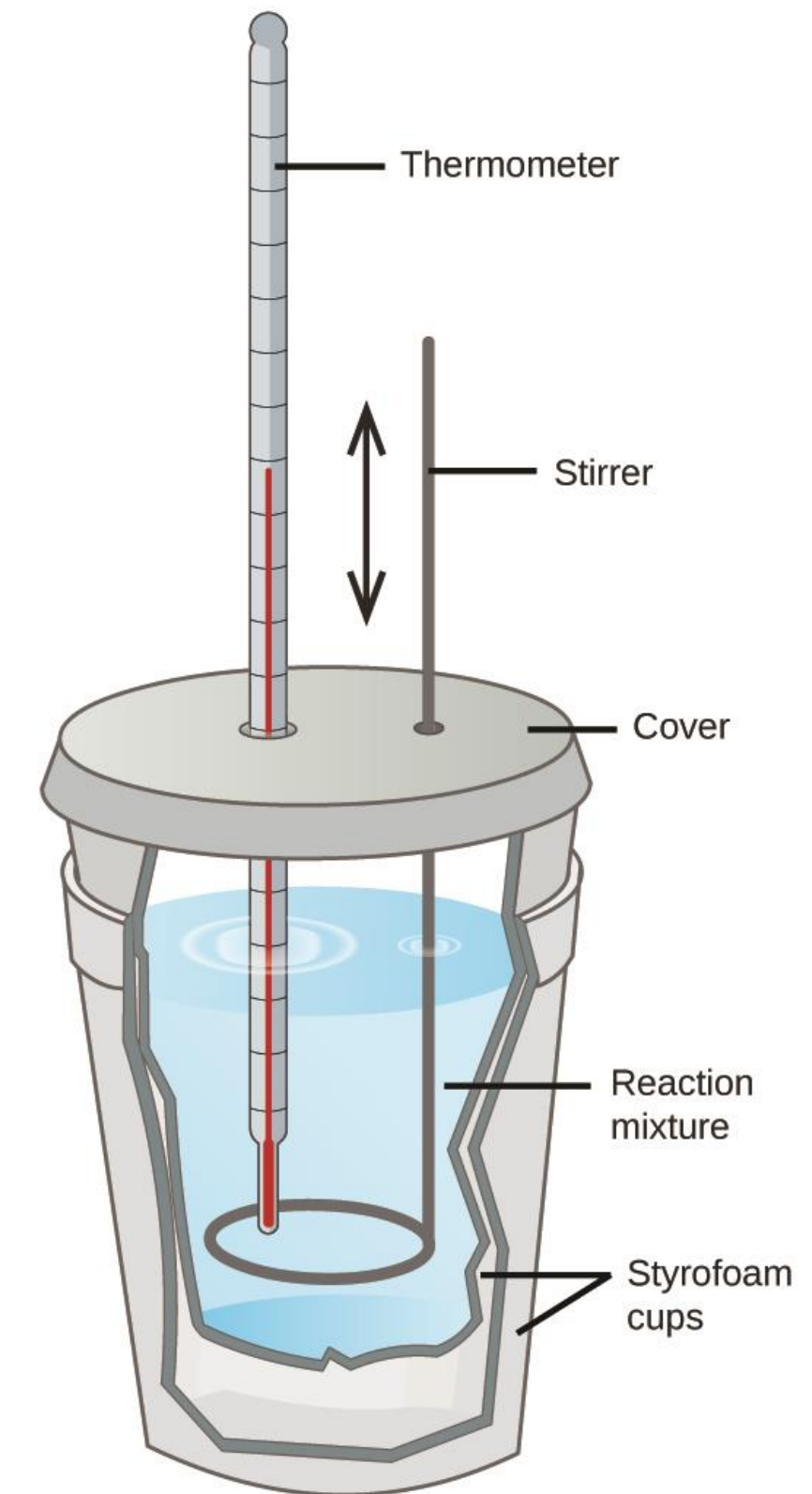
Calorimetry วิธีวัดความร้อนของปฏิกิริยาหรือการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ โดยปฏิกิริยาหรือการเปลี่ยนแปลงนั้นจะถูกทำให้เกิดขึ้นภายใน calorimeter ซึ่งเป็นภาชนะที่หุ้มด้วยฉนวนความร้อนที่ดี (ภายใน calorimeter เป็น isolated system) เนื่องจากไม่มีความร้อนไหลออกจากหรือเข้าสู่ระบบ

ความร้อนสุทธิใน calorimeter,

$$\sum_{\text{sys}} q_i = 0$$

ความร้อนของส่วนที่ i ในระบบ คำนวณได้จาก

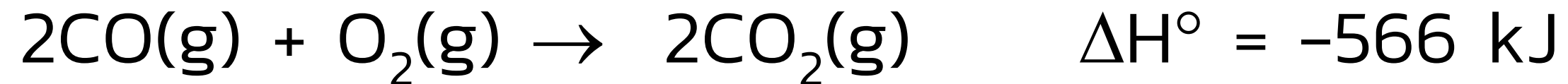
$$q_i = m_i c_i \Delta T_i$$



No heat enters or leaves!

#ตัวอย่าง

จงคำนวณพลังงานภายใน (ΔE) ของปฏิกิริยา



$$R = 8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Delta n = 2 - 3 = -1 \text{ mol}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$\Delta E = \Delta H - RT(\Delta n)$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= (-566 \times 1000 \text{ J}) - (8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K})(-1 \text{ mol}) \\ &= -563.5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

กฎข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์

กระบวนการที่เกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ
(spontaneous process)
ทุกกระบวนการจะมีการเพิ่มขึ้นของเอนโทรปี
(entropy; S) เสมอ

เอนโทรปี (S) = ปริมาณที่บอกถึงความไม่เป็นระเบียบของระบบ

$$\Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}}$$

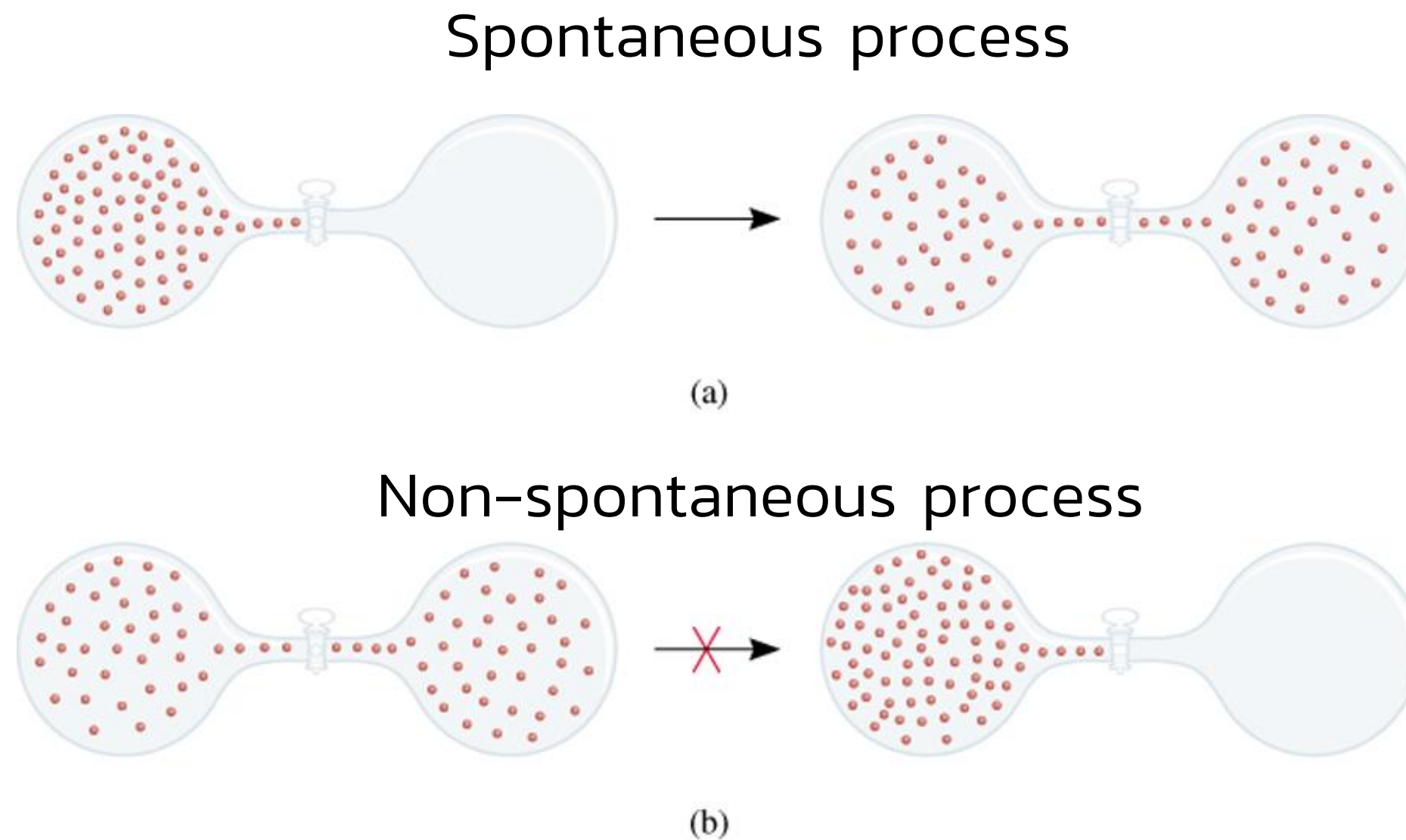
กฎข้อนี้เป็นการระบุความสัมพันธ์ระหว่าง เอนโทรปี กับ การเกิดได้เองของปฏิกิริยา ว่า

- ในกระบวนการสมดุล (equilibrium process) หรือกระบวนการแบบผันกลับได้ (reversible process) การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของจักรวาลจะไม่เปลี่ยนแปลง ($\Delta S = 0$)
- ในกระบวนการที่เกิดขึ้นได้เอง หรือกระบวนการแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible process) การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของจักรวาลจะเพิ่มขึ้นเสมอ ($\Delta S > 0$)
- ในกระบวนการที่เกิดขึ้นเองไม่ได้ (non-spontaneous process) การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของจักรวาลจะเป็นลบ ($\Delta S < 0$)

#กระบวนการที่เกิดขึ้นได้เอง : Spontaneous process

- น้ำไหลจากที่สูงลงที่ต่ำได้เองแต่ไหลย้อนกลับขึ้นข้างบนไม่ได้
- ก้อนน้ำตาลละลายในน้ำได้เอง แต่เมื่อละลายไปแล้วไม่สามารถกลับเป็นก้อนได้เหมือนเดิม
- เหล็กทำปฏิกิริยากับน้ำและออกซิเจนกลายเป็นสนิม แต่สนิมเปลี่ยนกลับเป็นเหล็กอย่างเดิมไม่ได้

Spontaneity : การทำนายว่าปฏิกิริยาเกิดเองได้หรือไม่ จะดูจาก ΔE หรือ ΔH อย่างเดียวไม่ได้ต้องพิจารณาจาก entropy (S)



#เอนโทรปี (S)

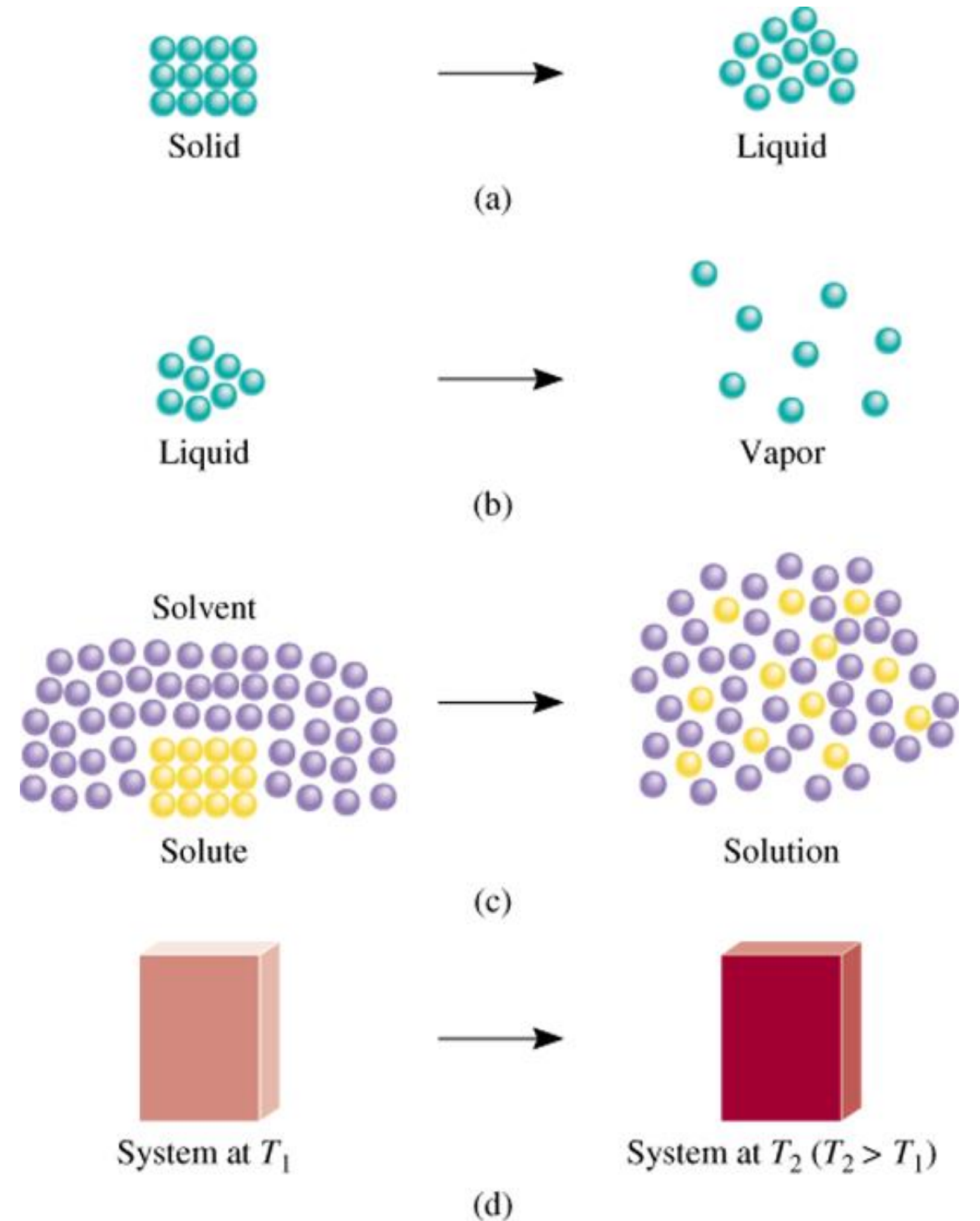
ปริมาณที่บอกถึงความไม่เป็นระเบียบของระบบ หรืออาจกล่าวได้ว่าเอนโทรปีบอกให้ทราบว่าอะตอม โมเลกุล ไอออน หรือพลังงานกระจายตัว (dispersal) อยู่ในระบบอย่างไม่เป็นระเบียบมากน้อยเพียงใด

- ระบบมีความไม่เป็นระเบียบสูง ค่าเอนโทรปีจะมีค่ามาก
- ระบบมีความไม่เป็นระเบียบต่ำ ค่าเอนโทรปีจะมีค่าต่ำ

“

การเปลี่ยนแปลงที่ทำให้ระบบเกิดความไม่เป็นระเบียบเพิ่มมากขึ้น จะทำให้ค่าเอนโทรปีเพิ่มขึ้น และการเปลี่ยนแปลงที่ทำให้ระบบมีความเป็นมากขึ้น ค่าเอนโทรปีจะลดลง

”



การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS) หรือ การเพิ่มขึ้นของเอนโทรปีรวม (ΔS_{total})
คิดจากผลรวมของการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของทั้งระบบ (ΔS_{sys}) และ
สิ่งแวดล้อม (ΔS_{sur})

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}}$$

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี (ΔS) คำนวณได้จากปริมาณ
ความร้อนที่ถ่ายเทในกระบวนการที่ผันกลับได้เท่านั้น

เมื่อ q_{rev} = ความร้อนที่เปลี่ยนไปของกระบวนการที่
เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ T

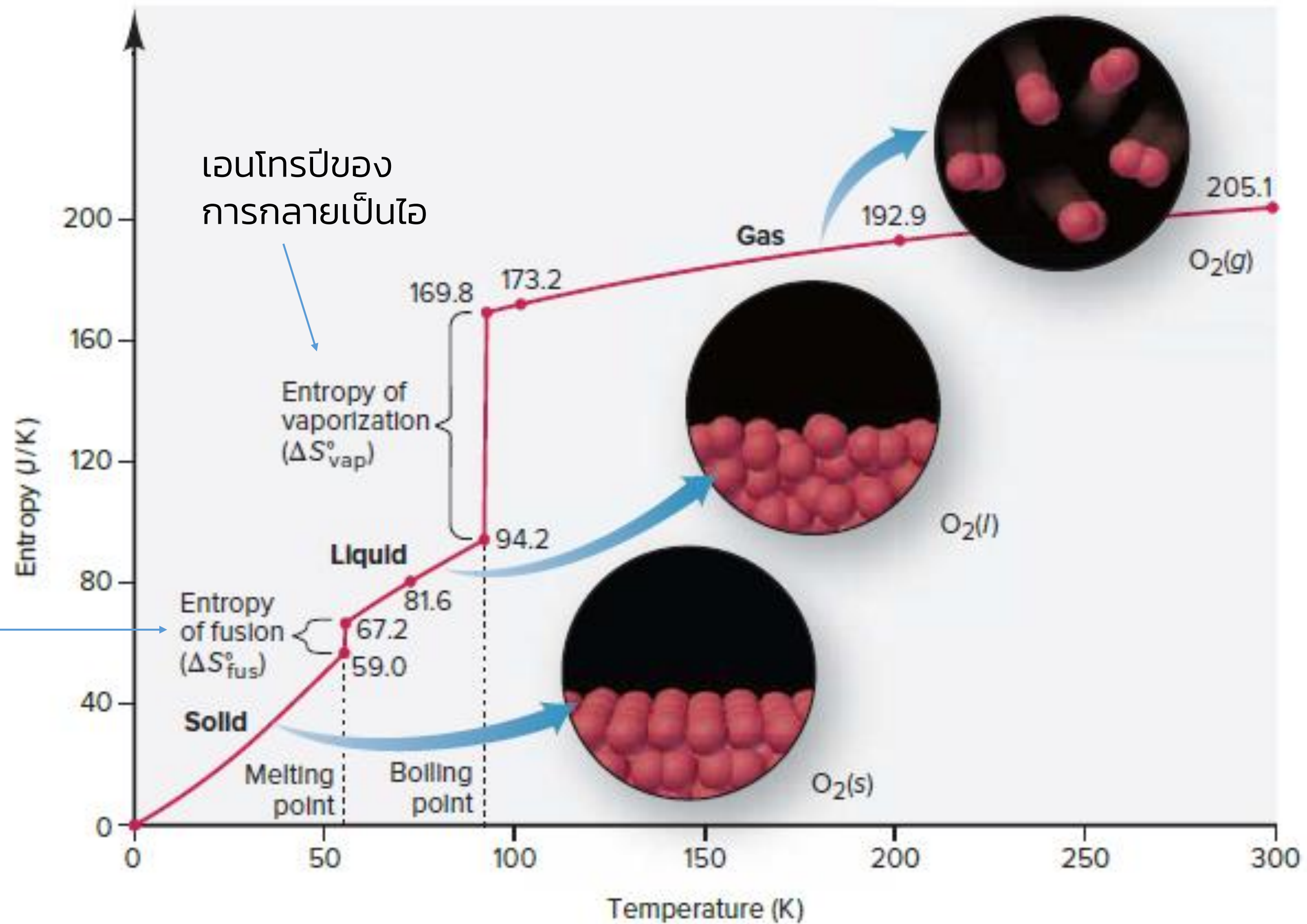
$$\Delta S = \frac{\Delta q_{\text{rev}}}{T}$$

เอนโทรปีมาตรฐาน (Standard Entropy, S°)

ค่า entropy ที่ 25°C , 1 atm
หน่วย J/K หรือ J/K·mol

1. ค่า S° ของธาตุหรือสารประกอบ > 0
(เป็นบวก)
2. $S_{\text{solid}} < S_{\text{liquid}} < S_{\text{gas}}$
3. อะตอมที่มีอิเล็กตรอนมากจะมีค่า S มาก

เอนโทรปีของ
การหลอมเหลว



เอนโทรปีของ
การกลายเป็นไอ

จาก *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change* (p. 915). by M.S. Silberberg & P.G. Amateis, 2021, McGraw-Hill Publishing Company.

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีในกระบวนการแบบผันกลับได้ที่อุณหภูมิคงที่ (isothermal reversible process) จากสถานะหนึ่ง (i) ไปยังสถานะที่สอง (f)

$$\Delta S = \Delta S_f + \Delta S_i$$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_i^f dq_{\text{rev}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

$$q_{\text{rev}} = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของแก๊สสมบูรณ์แบบที่เกิดการเปลี่ยนแปลงความดันของระบบจากความดันเริ่มต้น (P_i) ไปเป็นความดันสุดท้าย (P_f)

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

การเพิ่มความดัน ($P_f > P_i$) จะทำให้ ΔS มีค่าเป็นลบ (เอนโทรปีลดลง)

#Entropy Change of Surroundings

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีในสิ่งแวดล้อม เกิดจากความร้อนที่ระบบให้แก่สิ่งแวดล้อม หรือสิ่งแวดล้อมรับความร้อนจากระบบ (q_{sur}) ต่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมนั้น

$$\Delta S_{sur} = \frac{q_{sur}}{T_{sur}}$$

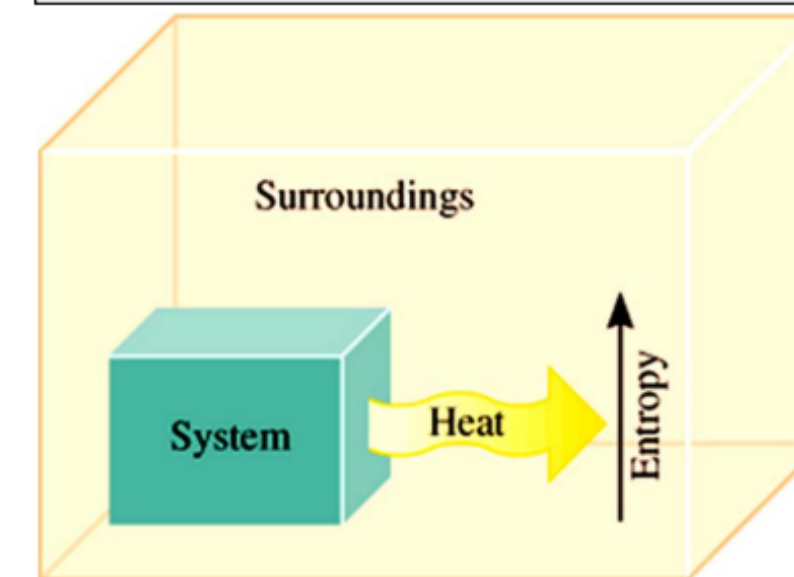
ความร้อนที่ให้แก่สิ่งแวดล้อมเท่ากับความร้อนที่คายออกมาจากปฏิกิริยาเคมี ($-\Delta H$)

$$q_{sur} = -\Delta H_{rxn}$$

$$\Delta S_{sur} = -\frac{\Delta H_{rxn}}{T_{sur}}$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} - \frac{\Delta H_{rxn}}{T_{sur}}$$

Entropy Changes in the Surroundings (ΔS_{sur})

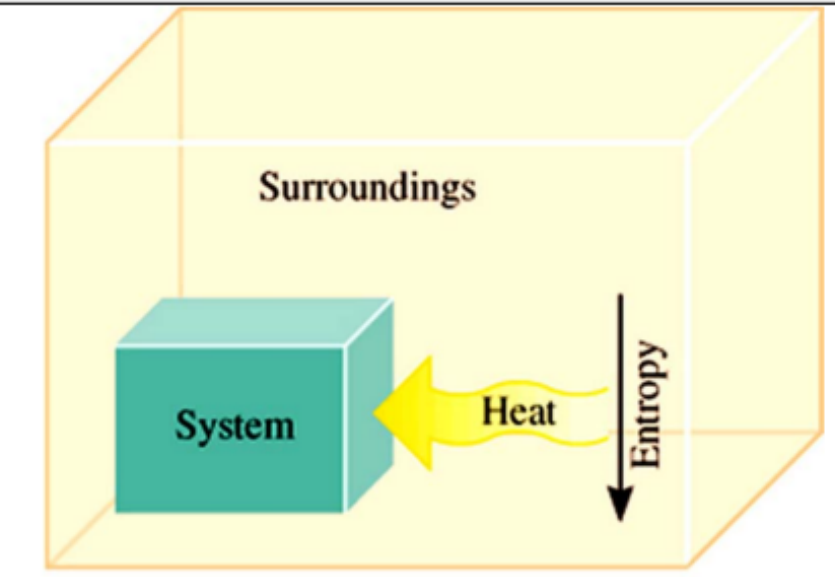


Exothermic Process

$$q_{sys} < 0$$

$$q_{surr} > 0$$

$$\Delta S_{surr} > 0$$



Endothermic Process

$$q_{sys} > 0$$

$$q_{surr} < 0$$

$$\Delta S_{surr} < 0$$

- ถ้า $\Delta S_{total} > 0$ แสดงว่า กระบวนการนั้นเกิดขึ้นเองได้ และดำเนินไปในทิศทางที่ระบุ
- ถ้า $\Delta S_{total} = 0$ แสดงว่า ระบบอยู่ในสภาวะสมดุล
- ถ้า $\Delta S_{total} < 0$ แสดงว่า กระบวนการนั้นเกิดขึ้นเองได้ในทิศทางตรงข้ามกับทิศทางที่ระบุ

#Entropy of Reactions

ที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของปฏิกิริยา

$$\Delta S_{\text{rxn}}^{\circ} = \sum n \Delta S_{\text{products}}^{\circ} - \sum n \Delta S_{\text{reactants}}^{\circ}$$



กำหนด S° (298 K) ดังนี้

$$\text{CO(g)} = 197.7 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$\text{H}_2\text{(g)} = 130.7 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$\text{CH}_3\text{OH(g)} = 239.8 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

คำนวณ S° ที่ 298 K

$$\Delta S_{\text{rxn}}^{\circ} = (1)S^{\circ}_{(\text{CH}_3\text{OH})} - [(1)S^{\circ}_{(\text{CO})} + (2)S^{\circ}_{(\text{H}_2)}]$$

$$= 239.8 - [197.7 + 2(130.7)]$$

$$= -219.3 \text{ J/K}$$

เอนโทรปีลดลง เนื่องจาก โมลของแก๊สลดลงหลังเกิดปฏิกิริยา

#ตัวอย่าง



$$S^\circ(\text{N}_2, \text{g}) = 192 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 131 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$S^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = 193 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

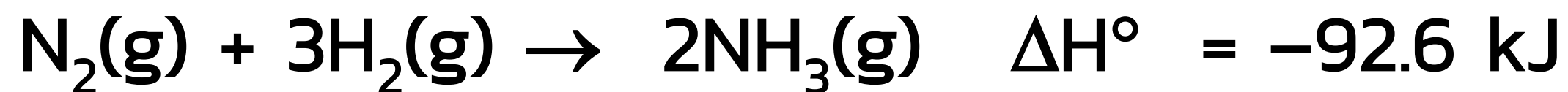
คำนวณ S° ที่ 298 K

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

เนื่องจาก $\Delta S_{\text{rxn}}^\circ$ เป็น ΔS° ของระบบ จึงยังไม่สามารถบอกได้ว่าเป็น spontaneous process หรือไม่

- ถ้าปฏิกิริยาผลิตจำนวนโมลของแก๊สเพิ่มขึ้น :
 $\Delta S_{\text{rxn}}^\circ$ มีค่าเป็นบวก
- ถ้าปฏิกิริยาผลิตจำนวนโมลของแก๊สลดลง :
 $\Delta S_{\text{rxn}}^\circ$ มีค่าเป็นลบ
- ถ้าปฏิกิริยาผลิตจำนวนโมลของแก๊สเท่าเดิม :
 $\Delta S_{\text{rxn}}^\circ$ มีค่าใกล้ 0

#ตัวอย่าง : จงคำนวณ entropy of Universe at 25°C



คำนวณหา ΔS_{sur}

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sur}} &= -\frac{\Delta H_{\text{rxn}}}{T_{\text{sur}}} \\ &= -\frac{-92.6 \times 1000 \text{ J}}{298 \text{ K}} = 311 \text{ J/K}\end{aligned}$$

คำนวณหา ΔS_{sys}

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

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{uni}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} \\ &= -119 + 311 \\ &= 112 \text{ J/K}\end{aligned}$$

$\Delta S_{\text{uni}} > 0$ แสดงว่าเป็น Spontaneous process

กระบวนการ ΔS เป็นบวก	กระบวนการ ΔS เป็นลบ
<ul style="list-style-type: none"> ▪ การทำให้โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่แตกสลายเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง เช่น เปลี่ยน N_2H_4 เป็น $2NO_2$ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ การรวมตัวของโมเลกุลที่มีขนาดเล็ก เกิดเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ขึ้น เช่น $2NO_2$ เป็น N_2O_4
<ul style="list-style-type: none"> ▪ เมื่อจำนวนโมลของแก๊สในระบบเพิ่มขึ้น เช่น $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ จำนวนโมลของแก๊สลดลงหลังเกิดปฏิกิริยา เช่น $CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g)$
<ul style="list-style-type: none"> ▪ เมื่อของแข็งหลอมเหลว 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ การรวมตัวของแก๊สเกิดเป็นของแข็งหรือของเหลว เช่น $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$
<ul style="list-style-type: none"> ▪ เมื่อของเหลวระเหยเป็นไอ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ เมื่อแก๊สเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลว
<ul style="list-style-type: none"> ▪ เมื่อนำสารบริสุทธิ์สองสาร หรือมากกว่าสองสารมาผสมกัน รวมทั้งกระบวนการเกิดสารละลาย 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ เมื่อของเหลวเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็ง
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ เมื่อสารในสารละลายตกผลึก
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ปฏิกิริยาของสารละลายเป็นผลให้เกิดตะกอนเป็นผลิตภัณฑ์ เช่น $HCl(aq) + AgCl(aq) \rightarrow AgCl(s) + HNO_3(aq)$

#ตัวอย่าง

เมื่ออุณหภูมิคงที่ แก๊ส He ซึ่งเป็นแก๊สสมบูรณ์แบบจำนวน 5 mol ขยายตัวจากปริมาตร 10 m³ ไปเป็น 50 m³ โดยกระบวนการผันกลับได้ จงหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของแก๊ส

วิธีทำ เนื่องจากเป็นกระบวนการผันกลับได้ และอุณหภูมิคงที่

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$\Delta S = (5 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \ln\left(\frac{50 \text{ m}^3}{10 \text{ m}^3}\right)$$

$$= 66.9 \text{ J/K}$$

กระบวนการที่เกิดขึ้นเองได้ตามธรรมชาติจะมีค่าเอนโทรปีรวม (ทั้ง ΔS_{sys} และ ΔS_{sur}) เพิ่มขึ้น โดยปกติจะสนใจศึกษาเฉพาะระบบใดระบบหนึ่งเท่านั้น ไม่ได้ศึกษาทั้งจักรวาล และค่าของ ΔS_{sur} มักคำนวณได้ยาก จึงนิยมใช้พลังงานอิสระกิบส์ในการทำนายทิศทางของปฏิกิริยา

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบที่ อุณหภูมิและความดันคงที่

$$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{q}{T} = \frac{\Delta H_{\text{rxn}}}{T}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}} - T\Delta S_{\text{sys}} = 0$$

$$(H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) = 0$$

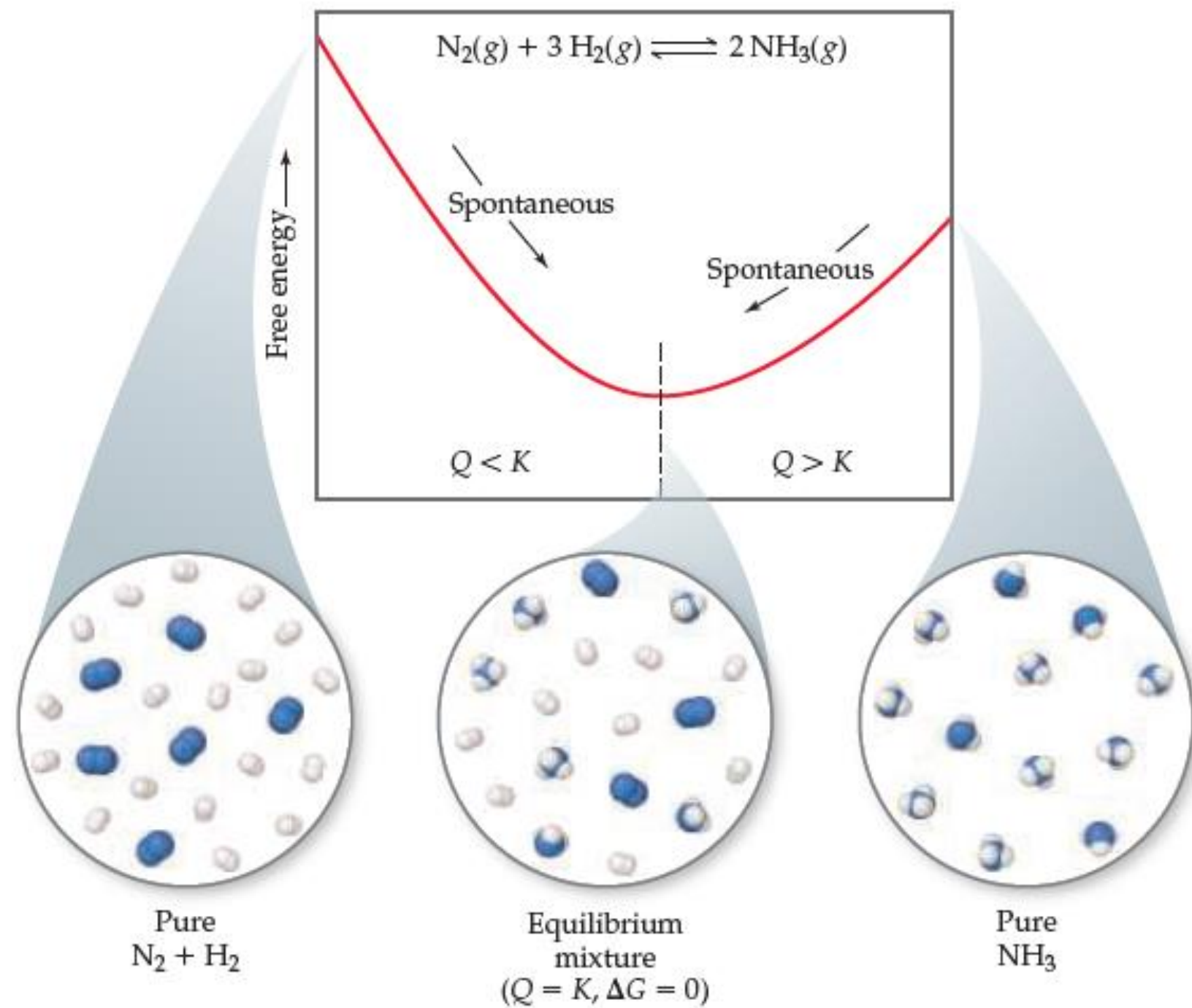
$$(H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) = 0$$

กำหนดฟังก์ชัน H-TS เรียกว่า พลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy) ใช้สัญลักษณ์ G ซึ่งเป็นฟังก์ชันสภาวะ

$$\Delta G = G_2 - G_1 = 0$$

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

ระบบจะเปลี่ยนแปลงเข้าสู่สภาวะสมดุลที่สภาวะพลังงานอิสระกิบส์มีค่าต่ำที่สุด และการที่ระบบอยู่ในสภาวะสมดุลหนึ่ง แล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยไปสู่สภาวะสมดุลหนึ่ง จะไม่ทำให้พลังงานอิสระกิบส์เกิดการเปลี่ยนแปลง



การใช้ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ในการทำนาย หรือระบุทิศทางของกระบวนการมีเงื่อนไขดังนี้

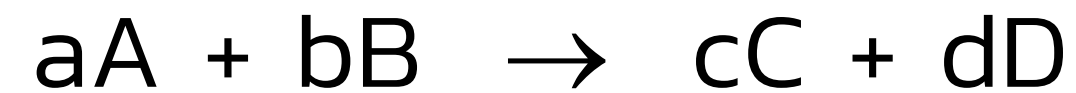
- (1) ถ้า $\Delta G < 0$ แสดงว่า กระบวนการนั้นเกิดขึ้นเองได้ และดำเนินไปในทิศทางที่ระบุ
- (2) ถ้า $\Delta G = 0$ แสดงว่า ระบบอยู่ในสภาวะสมดุล
- (3) ถ้า $\Delta G > 0$ แสดงว่า กระบวนการนั้นเกิดขึ้นเองได้ ในทิศทางตรงข้ามกับทิศทางที่ระบุ

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

ΔH	ΔS	ΔG
+	+	จะเป็นลบ ก็ต่อเมื่อ $T\Delta S$ มากกว่า ΔH ก็คือที่ T มีค่าสูง
+	-	จะเป็นบวกเสมอ ไม่ว่า T จะเป็นเท่าใด
-	+	จะเป็นลบเสมอ ไม่ว่า T จะเป็นเท่าใด
-	-	จะเป็นบวก ก็ต่อเมื่อ $T\Delta S$ น้อยกว่า ΔH ก็คือที่ T มีค่าต่ำ

Case	ΔH	ΔS	ΔG	Result	Example
1	-	+	-	Spontaneous at all T	$2\text{O}_3(\text{g}) \rightarrow 3\text{O}_2(\text{g})$
2	-	-	-	Spontaneous toward low T	$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$
	-	-	+	Non-spontaneous toward high T	
3	+	+	+	Non-spontaneous toward low T	$2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
	+	+	-	Spontaneous toward high T	
4	+	-	+	Non-spontaneous at all T	$2\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$

#การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐาน (Standard free-energy changes)



ที่สภาวะมาตรฐาน (standard state) : gas ความดัน 1 atm สารละลายจะมีความเข้มข้น 1 M

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

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

เช่นปฏิกิริยา $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = [\Delta G^\circ_{f(\text{CO}_2)} + 2\Delta G^\circ_{f(\text{H}_2\text{O})}] - [\Delta G^\circ_{f(\text{CH}_4)} + 2\Delta G^\circ_{f(\text{O}_2)}]$$

#Gibbs free energy

ΔG° of any element in its stable form is zero.

TABLE 19.1 Standard Molar Entropies of Selected Substances at 298 K

Substance	S° (J/mol-K)
$\text{H}_2(g)$	130.6
$\text{N}_2(g)$	191.5
$\text{O}_2(g)$	205.0
$\text{H}_2\text{O}(g)$	188.8
$\text{NH}_3(g)$	192.5
$\text{CH}_3\text{OH}(g)$	237.6
$\text{C}_6\text{H}_6(g)$	269.2
$\text{H}_2\text{O}(l)$	69.9
$\text{CH}_3\text{OH}(l)$	126.8
$\text{C}_6\text{H}_6(l)$	172.8
$\text{Li}(s)$	29.1
$\text{Na}(s)$	51.4
$\text{K}(s)$	64.7
$\text{Fe}(s)$	27.23
$\text{FeCl}_3(s)$	142.3
$\text{NaCl}(s)$	72.3

TABLE 19.2 Conventions Used in Establishing Standard Free Energies

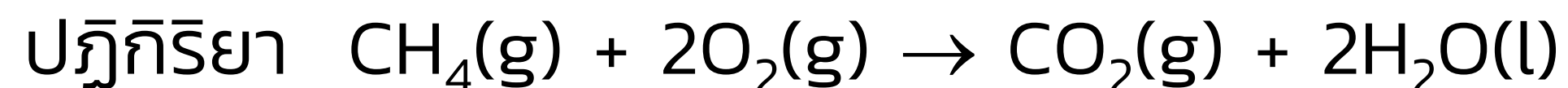
State of Matter	Standard State
Solid	Pure solid
Liquid	Pure liquid
Gas	1 atm pressure
Solution	1 M concentration
Element	$\Delta G_f^\circ = 0$ for element in standard state

#การคำนวณ ΔS และ ΔG ของระบบที่เป็นปฏิกิริยาเคมี

$$\Delta S^\circ = \sum n\Delta S^\circ_{\text{(products)}} - \sum n\Delta S^\circ_{\text{(reactants)}}$$

$$\Delta G^\circ = \sum n\Delta G^\circ_{f(\text{products})} - \sum n\Delta G^\circ_{f(\text{reactants})}$$

Substance	State	$\Delta_f G^\circ(\text{kJ/mol})$	$\Delta_f G^\circ(\text{kcal/mol})$
NO	g	87.6	20.9
NO ₂	g	51.3	12.3
N ₂ O	g	103.7	24.78
H ₂ O	g	-228.6	-54.64
H ₂ O	l	-237.1	-56.67
CO ₂	g	-394.4	-94.26
CO	g	-137.2	-32.79
CH ₄	g	-50.5	-12.1
C ₂ H ₆	g	-32.0	-7.65
C ₃ H ₈	g	-23.4	-5.59
C ₆ H ₆	g	124.5	29.76
C ₆ H ₆	l	129.7	31.00



$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \sum[\Delta G^\circ_{f(\text{CO}_2,\text{g})} + 2\Delta G^\circ_{f(\text{H}_2\text{O},\text{l})}] - \sum[\Delta G^\circ_{f(\text{CH}_4,\text{g})} + 2\Delta G^\circ_{f(\text{O}_2,\text{g})}] \\ &= [394.4 + 2(-237.1)] - [-50.5 + 2(0)] \\ &= -817.3 \text{ kJ}\end{aligned}$$

ดังนั้น $\Delta G^\circ_{\text{rxn}}$ ติดลบ เป็น spontaneous process

กฎข้อที่สามทางอุณหพลศาสตร์

เอนโทรปีของผลึกสมบูรณ์แบบทุกชนิดมีค่าเท่ากับศูนย์ที่อุณหภูมิศูนย์สัมบูรณ์ (0 K)

ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นโมเลกุลจะมีอิสระในการเคลื่อนที่มากขึ้น ทำให้เอนโทรปีมีค่ามากขึ้น หรือในกรณีที่ผลึกของสารมีตำหนิ เอนโทรปีก็จะมีค่ามากกว่าศูนย์ที่อุณหภูมิ 0 K เนื่องจากการจัดเรียงตัวของผลึกไม่เป็นระเบียบอย่างสมบูรณ์แบบ

$$\Delta S = S_f - S_i$$

$$\text{(เมื่อ } S_i = 0)$$

$$\Delta S = S_f$$

- เอนโทรปีของสารใด ๆ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 0 K มีค่ามากกว่า 0 เสมอ
- ผลึกไม่บริสุทธิ์ (impure) หรือมีตำหนิ (defect) ค่าเอนโทรปีมีค่ามากกว่า 0 ถึงแม้ว่าที่อุณหภูมิ 0 K

#กิจกรรม work@class

แบ่งกลุ่มทำกิจกรรม 4.2
มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่ม
ระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการ
ร่วมแสดงความคิดเห็น

ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา

- 1) หลักการสำคัญหรือหลักพื้นฐานที่ถูกต้อง
- 2) วิธีการคำนวณค่าที่ถูกต้อง
- 3) วิธีอธิบายเชิงพฤติกรรม (วิธีปฏิบัติ) ที่ถูกต้อง

โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย