

บทที่ 8

การเกิดได้เองและสภาวะสมดุล SPONTANEITY AND EQUILIBRIUM

ที่เคยกล่าวมาแล้วว่า การเปลี่ยนแปลงหรือปฏิกิริยาเคมีใด ๆ จะเกิดขึ้นได้เองหรือไม่นั้น จะอาศัยกฎข้อสองของเทอร์โมไดนามิกส์มาพิจารณา ซึ่งพอจะสรุปได้ดังนี้

$\Delta S_{\text{univ}} > 0$ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้เอง

แต่ถ้า $\Delta S_{\text{univ}} < 0$ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเองไม่ได้

การพิจารณา ΔS_{univ} จำเป็นที่จะต้องพิจารณาทั้ง ΔS_{sys} และ ΔS_{surr} ซึ่งค่อนข้างจะยุ่งยาก เมื่อเป็นเช่นนี้แล้ว เราจะต้องหาฟังก์ชันใหม่มาพิจารณาการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นแทน ΔS_{univ} และฟังก์ชันใหม่จะต้องเป็นฟังก์ชันของสถานะที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงภายในระบบเท่านั้น โดยอยู่ในเทอมของตัวแปร (variable) ที่วัดได้ เช่น P, V, T และ S, E หรือ H

ฟังก์ชันใหม่ที่จะนำมาพิจารณาแทน ΔS_{univ} คือ

1. พลังงานอิสระเฮล์มโฮลตซ์ (Helmholtz free energy) ใช้ตัวย่อว่า A
2. พลังงานอิสระกิบบส์ (Gibbs free energy) ใช้ตัวย่อว่า G

8.1 พลังงานอิสระเฮล์มโฮลตซ์ (A)

พลังงานอิสระเฮล์มโฮลตซ์มีนิยามเป็น

$$A = E - TS \quad \dots\dots\dots(8.1)$$

เนื่องจาก E, T และ S ต่างเป็นฟังก์ชันสถานะ ทำให้ A เป็นฟังก์ชันสถานะด้วยเช่นกัน เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงจะเขียนสมการ (8.1) ในรูปดิฟเฟอเรนเชียล ได้ว่า

$$dA = dE - TdS - SdT \quad \dots\dots\dots(8.2)$$

การเปลี่ยนแปลงในขบวนการใด ๆ อาจเกิดขึ้นแบบผันกลับได้หรือผันกลับไม่ได้ ดังนั้นจะแยกพิจารณาในแต่ละขบวนการดังนี้

สำหรับขบวนการผันกลับได้

จากกฎข้อหนึ่งทราบว่า $dE = dq + dW$

เนื่องจากเป็นขบวนการผันกลับได้

$$\begin{aligned}\therefore dE &= dq_{rev} + dW_{rev} \\ &= TdS + dW_{rev}\end{aligned}$$

$$\text{หรือ } dE - TdS = dW_{rev} \quad \dots\dots\dots(8.3)$$

เมื่อดิฟเฟอเรนเชียลสมการ (8.1) ที่อุณหภูมิ T คงที่ ผลลัพธ์ที่ได้คือ

$$(dA)_T = dE - TdS \quad \dots\dots\dots(8.4)$$

แทนสมการ (8.3) ลงในสมการ (8.4)

$$\therefore (dA)_T = dW_{rev} \quad \dots\dots\dots(8.5)$$

$$= dW_{max} \quad \dots\dots\dots(8.6)$$

จากผลลัพธ์ของสมการ (8.6) แสดงให้เห็นว่า ในขบวนการแบบผันกลับได้ที่อุณหภูมิ T คงที่ จะได้ค่า A เท่ากับงานแบบผันกลับได้ซึ่งมีค่าสูงสุด (maximum work) ถ้างานที่ได้นั้นเป็นแบบการขยาย-อัดตัวเพียงอย่างเดียว ($dW_{max} = PdV$) และถ้าปริมาตรคงที่แล้ว ($dV = 0$) จะได้พลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์ในขบวนการแบบผันกลับได้ภายใต้อุณหภูมิและปริมาตรคงที่ คือ

$$(dA)_{T,V} = 0 \quad \dots\dots\dots(8.7)$$

เนื่องจาก A มีค่าเท่ากับศูนย์ แสดงว่าในขบวนการแบบผันกลับได้จะอยู่ในสภาวะสมดุลไม่มีการเปลี่ยนแปลงภายใต้อุณหภูมิและปริมาตรคงที่

สำหรับขบวนการผันกลับไม่ได้

จากสมการ (8.2)

$$dA = dE - TdS - SdT$$

หากดิฟเฟอเรนเชียลสมการนี้ที่อุณหภูมิ T และปริมาตร V คงที่ จะได้ความสัมพันธ์ของ $dE = dq_v$ และ $dT = 0$ ซึ่งเขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$(dA)_{T,V} = dq_v - TdS$$

$$\text{เนื่องจาก } TdS = dq_{rev}$$

$$\therefore (dA)_{T,V} = dq_v - dq_{rev} \quad \dots\dots\dots(8.8)$$

เนื่องจากเป็นขบวนการผันกลับไม่ได้ ความร้อน q_v ที่ได้จากสิ่งแวดล้อมจะต้องเป็นแบบผันกลับไม่ได้ คือ q_{irrev} ซึ่งมีค่าน้อยกว่าความร้อนแบบผันกลับได้ q_{rev} เมื่อแทนค่า q_v ด้วย q_{irrev} ในสมการ (8.8) จะได้ผลลัพธ์คือ

$$(dA)_{T,V} = dq_{\text{irrev}} - dq_{\text{rev}}$$

$$\therefore (dA)_{T,V} < 0 \quad \dots\dots\dots(8.9)$$

ดังนั้น ในขบวนการแบบผันกลับไม่ได้ภายใต้อุณหภูมิ T และปริมาตร V คงที่ จะได้ A มีค่าน้อยกว่าศูนย์หรือมีค่าเป็นลบ ซึ่งเป็นขบวนการที่เกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ

8.2 พลังงานอิสระกิบบส์ (G)

ให้นิยามของพลังงานอิสระกิบบส์ไว้ว่า

$$G = H - TS \quad \dots\dots\dots(8.10)$$

เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงสามารถเขียนสมการในรูปดิฟเฟอเรนเชียลได้

$$dG = dH - TdS - SdT \quad \dots\dots\dots(8.11)$$

หากสมการ (8.11) มีการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิ T และความดัน P ที่คงที่แล้ว จะได้รับความสัมพันธ์ของ $dH = dq_p$ และ $dT = 0$

$$\therefore dG = dq_p - TdS$$

$$= dq_p - dq_{\text{rev}} \text{ (เมื่อ } dq_{\text{rev}} = TdS)$$

ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงของ G ที่อุณหภูมิ T และความดัน P ที่คงที่ ซึ่งเขียนเป็นสมการทั่วไปได้ว่า

$$(dG)_{T,P} = dq_p - dq_{\text{rev}} \quad \dots\dots\dots(8.12)$$

สำหรับขบวนการผันกลับได้

ความร้อนที่ระบบได้จากสิ่งแวดล้อมในขบวนการผันกลับได้ที่ความดันคงที่ (q_p) เท่ากับ q_{rev} หรือ $dq_p = dq_{\text{rev}}$ แทนค่าลงในสมการ (8.12)

$$\therefore (dG)_{T,P} = dq_{\text{rev}} - dq_{\text{rev}}$$

$$= 0 \quad \dots\dots\dots(8.13)$$

นั่นคือ ในขบวนการผันกลับได้ที่อุณหภูมิ T และความดัน P ที่คงที่ จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระกิบบส์ แสดงว่าขบวนการอยู่ในสภาวะสมดุล

สำหรับขบวนการผันกลับไม่ได้

ในกรณีนี้ความร้อนที่ระบบได้รับมาจากสิ่งแวดล้อม (q_p) เท่ากับความร้อนแบบผันกลับ
ไม่ได้ q_{irrev}

$$\text{นั่นคือ } dq_p = dq_{irrev}$$

แทนค่าในสมการ (8.12) จะได้สมการใหม่คือ

$$(dG)_{T,P} = dq_{irrev} - dq_{rev}$$

เนื่องจาก $q_{rev} > q_{irrev}$

$$\therefore (dG)_{T,P} < 0 \quad \dots\dots\dots(8.14)$$

จากสมการ (8.14) สามารถอธิบายได้ว่าในขบวนการแบบผันกลับไม่ได้จะเป็นขบวนการที่
เกิดได้เองตามธรรมชาติ ภายใต้อุณหภูมิ T และความดัน P ที่คงที่ และการเปลี่ยนแปลง ของ G จะไป
ในทางลดลงคือมีค่าน้อยกว่าศูนย์หรือมีค่าเป็นลบ

8.3 การอธิบายทิศทางการเปลี่ยนแปลงด้วยพลังงานอิสระ

ดังที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ (8.1) และ (8.2) ว่า การแสดงทิศทางการเปลี่ยนแปลงในขบวนการ
ต่าง ๆ สามารถชี้ให้เห็นได้โดยพลังงานอิสระ พอสรุปได้ดังนี้

1. ขบวนการที่เกิดขึ้นในสถานะที่อุณหภูมิและปริมาตรคงที่ จะอธิบายทิศทางการเปลี่ยนแปลงด้วย $(dA)_{T,V}$ เพื่อชี้ว่าขบวนการดังกล่าวสามารถเกิดขึ้นได้เองหรือไม่
เมื่อ $(dA)_{T,V} = \Delta A = 0$ ขบวนการอยู่ในสถานะสมดุล (equilibrium)
 $\Delta A < 0$ ขบวนการเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ (spontaneous process)
 $\Delta A > 0$ ขบวนการเกิดขึ้นไม่ได้เองตามธรรมชาติ (non-spontaneous process)

2. ขบวนการที่เกิดขึ้นในสถานะที่อุณหภูมิและความดันคงที่ จะใช้ $(dG)_{T,P}$ ชี้ทิศทางการเปลี่ยนแปลงของขบวนการดังกล่าวได้

$$\begin{aligned} (dG)_{T,P} = \Delta G &= 0 \text{ ขบวนการอยู่ในสถานะสมดุล} \\ \Delta G &< 0 \text{ ขบวนการเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ} \\ \Delta G &> 0 \text{ ขบวนการเกิดขึ้นไม่ได้เองตามธรรมชาติ} \end{aligned}$$

โดยทั่วไป การชี้ว่าขบวนการใดสามารถเกิดขึ้นได้เองหรือไม่นั้น นิยมพิจารณาจาก ΔG มากกว่า ΔA นอกจากนี้ ΔG ยังมีความสัมพันธ์กับ ΔH และ ΔS อีกด้วย ความสัมพันธ์ดังกล่าว ได้มาจากนิยามของ G คือ

$$G = H - TS$$

เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิ T และความดัน P คงที่

$$\therefore \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots\dots\dots(8.15)$$

สมการ (8.15) คือ สมการของกิบส์-เฮล์มโฮลตซ์ จากสมการนี้สามารถนำมาพิจารณาว่า ปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นได้เองหรือไม่ โดยพิจารณาจาก ΔG ซึ่งขึ้นอยู่กับ ΔH , ΔS และอุณหภูมิ T ที่คงที่

พิจารณาสมการ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ จะเห็นได้ว่า ΔG เป็นลบ เมื่อ ΔH เป็นลบ และ ΔS เป็นบวก ไม่ว่าอุณหภูมิ T ที่คงที่นั้น จะมีอุณหภูมิสูงหรือต่ำ จะทำให้ ΔG เป็นลบเสมอ ทำให้ ปฏิกิริยานั้นสามารถเกิดขึ้นได้เอง แต่ถ้า ΔH มีค่าเป็นลบเพียงอย่างเดียว ไม่ทำให้ ΔG เป็นลบเสมอไป เพราะถ้าหาก ΔS เป็นลบด้วย เทอม $(-T\Delta S)$ ในสมการจะมีค่าเป็นบวก และค่าที่เป็นบวกนี้อาจมากกว่าค่า ΔH ที่เป็นลบได้ เมื่ออุณหภูมิ (T) สูงพอ ทำให้ ΔG เป็นบวก ปฏิกิริยานั้นจะไม่เกิดขึ้นเอง แสดงให้เห็นว่าค่า ΔG จะมีค่าเป็นบวกหรือลบขึ้นอยู่กับ ΔH , ΔS และ T ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ไว้ในตาราง (8.1)

ตารางที่ (8.1) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ΔG , ΔH และ ΔS ที่อุณหภูมิ T และทิศทางการเปลี่ยนแปลง

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	ความหมาย
-	+	-	เกิดได้เอง ทุก ๆ อุณหภูมิ T
+	-	+	เกิดไม่ได้เอง ทุก ๆ อุณหภูมิ T
+	+	+ (ที่ T ต่ำ)	เกิดไม่ได้เองที่ T ต่ำ: $\Delta H > T\Delta S$
+	+	- (ที่ T สูง)	เกิดได้เองที่ T สูง: $\Delta H < T\Delta S$
-	-	- (ที่ T ต่ำ)	เกิดได้เองที่ T ต่ำ: $\Delta H > T\Delta S$
-	-	+ (ที่ T สูง)	เกิดไม่ได้เองที่ T สูง: $\Delta H < T\Delta S$

ถ้า $\Delta G = 0$ แสดงว่าสถานะตอนเริ่มต้นและสถานะสุดท้ายจะอยู่ในสภาวะสมดุลซึ่งกันและกัน ทำให้ไม่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์คือค่า G ของทั้งสองสถานะเท่ากันเช่น ของแข็งและของเหลวอยู่ในสภาวะสมดุลต่อกันที่อุณหภูมิหนึ่งคือจุดหลอมเหลว หรือจุดเยือกแข็ง

ตัวอย่างที่ (8.1) จงพิจารณา 1 โมลของน้ำ ซึ่งจะกลายเป็นไอที่ 100°C กำหนดให้ความร้อนของการกลายเป็นไอของน้ำมีค่าเท่ากับ 40.668 กิโลจูลต่อโมล และ ΔS เท่ากับ 108.986 จูลต่อองศาเซลวิน.โมล

วิธีทำ จากสูตร $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
 $\qquad \qquad \qquad = (40.668 \text{ kJ/mol}) - (273.15 + 100)\text{K}(108.986 \text{ J/K.mol})$
 $\qquad \qquad \qquad \therefore \Delta G = 0$

เนื่องจาก ΔG มีค่าเท่ากับศูนย์ แสดงว่าน้ำและไอน้ำอยู่ในสภาวะสมดุลซึ่งกันและกัน แต่ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นเกิน 100°C ($T > 373.15\text{ K}$) แล้ว จะได้ค่า ΔG เป็นลบ ซึ่งบอกได้ว่าน้ำเดือดเป็นไอได้เรื่อยไปภายใต้ความดัน 1 บรรยากาศ แต่ถ้าอุณหภูมิต่ำกว่า 100°C ($T < 373.15\text{ K}$) จะได้ค่า ΔG เป็นบวก ซึ่งในสภาวะนี้ น้ำจะไม่เดือดที่ความดัน 1 บรรยากาศ

8.4 การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐาน (Standard free energy change)

การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐาน ใช้ตัวย่อว่า ΔG° ซึ่งหมายถึง ΔG ของการเปลี่ยนแปลงที่สารเข้าทำปฏิกิริยา (reactant) เปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ (product) ภายใต้สภาวะมาตรฐานเดียวกัน คือที่อุณหภูมิ 25°C และความดัน 1 บรรยากาศ ส่วนพลังงานอิสระมาตรฐานของการเกิดสาร (Standard free energy of formation) ใช้สัญลักษณ์ว่า ΔG_f° ซึ่งได้ให้คำจำกัดความไว้ว่า "เป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระเมื่อหนึ่งโมลของสารเกิดจากธาตุที่เป็นองค์ประกอบที่สภาวะมาตรฐาน" และเป็นที่ยอมรับกันว่า ธาตุในสภาวะมาตรฐานจะมีค่า ΔG_f° เท่ากับศูนย์ ส่วนค่า ΔG_f° ของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์สามารถหาได้จากตารางในภาคผนวก จากนั้นคำนวณหาค่า ΔG° ของปฏิกิริยาได้จากสูตรข้างล่างนี้

$$\Delta G^{\circ} = \sum_{p,p} \Delta G_f^{\circ} (\text{สารผลิตภัณฑ์}) - \sum_{r,r} \Delta G_f^{\circ} (\text{สารตั้งต้น}) \quad \dots\dots\dots(8.16)$$

ถ้า ΔG° มีค่าเป็นลบ แสดงว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เอง
 แต่ถ้า ΔG° มีค่าเป็นบวก บอกได้ว่าปฏิกิริยานั้นไม่สามารถเกิดขึ้นได้เอง

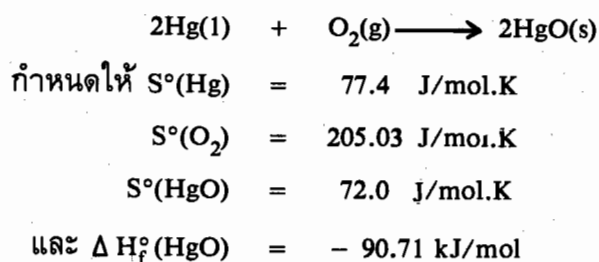
นอกจาก ΔG° ของปฏิกิริยาจะคำนวณได้จากค่า ΔG_f° ของสารต่าง ๆ แล้วยังสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของ ΔH° , ΔS° และ T ดังนี้

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad \dots\dots\dots(8.17)$$

เมื่อ ΔH° คำนวณได้จากตาราง ΔH_f° ของสารต่าง ๆ ในภาคผนวก

ΔS° คำนวณได้จากตาราง S° ของสารต่าง ๆ ในภาคผนวก

ตัวอย่างที่ 8.2 สำหรับปฏิกิริยา



จงคำนวณพลังงานอิสระมาตรฐานของการเกิดสาร HgO(s) ที่อุณหภูมิ 25 °C และบอกด้วยว่าปฏิกิริยานี้เกิดได้เองหรือไม่

วิธีทำ จากโจทย์กำหนดมาให้ เราสามารถคำนวณ ΔG° ของปฏิกิริยา ได้จากสูตร

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

$$\begin{aligned} \text{การคำนวณ } \Delta S^\circ &= \sum_p n_p S^\circ (\text{สารผลิตภัณฑ์}) - \sum_R n_R S^\circ (\text{สารตั้งต้น}) \\ &= 2 S^\circ(\text{HgO}) - [2S^\circ(\text{Hg}) + S^\circ(\text{O}_2)] \end{aligned}$$

$$\text{แทนค่า} = (2 \text{ mol})(72 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) - ((2)(77.4) + (1)(205.03))\text{J/K}$$

$$\therefore \Delta S^\circ = -215.83 \text{ J/K}$$

$$\begin{aligned} \text{การคำนวณ } \Delta H^\circ &= \sum_p n_p \Delta H_f^\circ (\text{สารผลิตภัณฑ์}) - \sum_R n_R \Delta H_f^\circ (\text{สารตั้งต้น}) \\ &= 2 \Delta H_f^\circ(\text{HgO}) - (2\Delta H_f^\circ(\text{Hg}) + \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)) \end{aligned}$$

$$= (2 \text{ mol})(-90.71 \text{ kJ/mol}) - ((2)(0) + (1)(0))$$

$$\therefore \Delta H^\circ = -181.42 \text{ kJ}$$

เพราะว่า ΔH_f° ของธาตุจะมีค่าเท่ากับศูนย์ที่ 25 °C

$$\text{จากสูตร } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\text{แทนค่า} = -181.42 \times 10^3 \text{ J} - (298.15 \text{ K})(-215.83 \text{ J/K})$$

$$\therefore \Delta G^\circ = -117.07 \text{ kJ}$$

จากสมการที่โจทย์กำหนดมา จะเห็นว่าเกิด 2 โมลของ HgO แต่ ΔG_f° ของ HgO จะต้องคิดการเกิด HgO เพียง 1 โมล

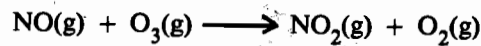
$$\therefore \Delta G_f^\circ \text{ ของ HgO} = \Delta G^\circ / 2$$

$$= -117.07 \text{ kJ}/2$$

$$= -58.54 \text{ kJ}$$

ดังนั้น ΔG_f° ของ HgO มีค่าเท่ากับ -58.54 กิโลจูล/โมล. และจากการคำนวณจะได้ ΔG° มีค่าเป็นลบ แสดงว่าปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้เอง

ตัวอย่างที่ 8.3 จงคำนวณหา ΔG° ของปฏิกิริยา



กำหนดให้ $\Delta G_f^\circ (\text{NO}_2) = 51.84 \text{ kJ/mol}$

$\Delta G_f^\circ (\text{NO}) = 86.69 \text{ kJ/mol}$

$\Delta G_f^\circ (\text{O}_3) = 163.43 \text{ kJ/mol}$

วิธีทำ จากสูตร $\Delta G^\circ = \sum_p n_p \Delta G_f^\circ (\text{สารผลิตภัณฑ์}) - \sum_R n_R \Delta G_f^\circ (\text{สารตั้งต้น})$

$$= (1)\Delta G_f^\circ(\text{NO}_2) + (1)\Delta G_f^\circ(\text{O}_2) - ((1)\Delta G_f^\circ(\text{NO}) + (1)\Delta G_f^\circ(\text{O}_3))$$

$$= ((1)(51.84) + (1)(0))\text{kJ} - ((1)(86.69) + (1)(163.43))\text{kJ}$$

$$\therefore \Delta G^\circ = -198.28 \text{ kJ}$$

แสดงว่าปฏิกิริยานี้สามารถเกิดขึ้นได้เอง และให้พลังงานอิสระออกมาเท่ากับ 198.28 กิโลจูล

8.5 พลังงานอิสระและค่าคงตัวสมดุล (Free energy and the Equilibrium constant)

จากที่เคยกล่าวมาแล้วว่า ที่สภาวะสมดุลจะได้ $\Delta G = 0$ ซึ่งอาจจะนำมาใช้หาความสัมพันธ์ของตัวแปรต่าง ๆ ของแต่ละระบบที่สภาวะสมดุล โดยเฉพาะสมดุลในปฏิกิริยาเคมี

จากนิยาม $G = H - TS$

เมื่อ $H = E + PV$

$$\therefore G = E + PV - TS \quad \dots\dots\dots(8.18)$$

ดิฟเฟอเรนเชียลสมการ (8.18) จะได้

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT \quad \dots\dots\dots(8.19)$$

ถ้างานที่ได้เป็นแบบการขยาย-อัดตัวเพียงอย่างเดียว จากกฎข้อหนึ่งเทอร์โมไดนามิกส์จะได้ว่า $dE = dq - PdV$ แทนค่าในสมการ (8.19) ผลลัพธ์ที่ได้คือ

$$dG = dq + VdP - TdS - SdT$$

จากกฎข้อสองและเป็นขบวนการแบบผันกลับได้ ทราบว่า $dq = TdS$

$$\therefore dG = VdP - SdT \quad \dots\dots\dots(8.20)$$

ถ้าอุณหภูมิคงที่ ($dT = 0$)

$$\therefore (dG)_T = VdP \quad \dots\dots\dots(8.21)$$

ถ้าพิจารณา 1 โมลของก๊าซอุดมคติ จะได้ว่า $v = RT/P$ แทนค่าในสมการ (8.21)

$$(dG)_T = RT \frac{dP}{P}$$

อินทิเกรตสมการจากสภาวะ 1 ไปยังสภาวะ 2 จะได้

$$\int_{G_1}^{G_2} (dG)_T = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\therefore \Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \dots\dots\dots(8.22)$$

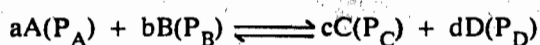
ถ้า $P_1 = 1$ บรรยากาศ เปลี่ยนไปเป็นความดันใด ๆ P_2 แล้ว เขียนสมการ (8.22) ใหม่
ได้ว่า

$$G_2 - G_1^\circ = RT \ln P_2 \quad \dots\dots\dots(8.23)$$

ถ้าพิจารณา n โมลของก๊าซจะได้สูตรทั่วไปดังนี้

$$G_2 - G_1^\circ = nRT \ln P_2 \quad \dots\dots\dots(8.24)$$

เมื่อ G_1° คือ พลังงานอิสระมาตรฐานที่ความดัน 1 บรรยากาศ
จากสมการ (8.24) จะช่วยในการหาความสัมพันธ์ระหว่าง ΔG° กับค่าคงตัวสมดุล (equilibrium constant) แต่ต้องคำนวณหา ΔG ในปฏิกิริยาทั่ว ๆ ไป ของก๊าซอุดมคติเสียก่อน เช่น
พิจารณาปฏิกิริยาต่อไปนี้



เมื่อ P_A และ P_B เป็นความดันของสารตั้งต้น A และ B ตามลำดับ
 P_C และ P_D เป็นความดันของสารผลิตภัณฑ์ C และ D ตามลำดับ

$$\therefore \Delta G = \sum_p n_p G(\text{สารผลิตภัณฑ์}) - \sum_R n_R G(\text{สารตั้งต้น}) \quad \dots\dots\dots(8.25)$$

$$= cG(C) + dG(D) - aG(A) - bG(B)$$

แทนค่า $G = G^\circ + RT \ln P$ ลงในสมการ (8.25) จะได้สมการใหม่คือ

$$\Delta G = (cG^\circ(C) + dG^\circ(D) - aG^\circ(A) - bG^\circ(B))$$

$$+ cRT \ln P_C + dRT \ln P_D - aRT \ln P_A - bRT \ln P_B$$

สำหรับเทอมในวงเล็บทางขวามือคือ ΔG° เมื่อรวมเทอมที่เหลือเข้าด้วยกัน จะได้ผลลัพธ์คือ

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \quad \dots\dots\dots(8.26)$$

เนื่องจากที่สภาวะสมดุล จะได้ ΔG ของปฏิกิริยาเท่ากับศูนย์ เมื่อจัดเรียงสมการ (8.26) ใหม่จะได้

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \dots\dots\dots(8.27)$$

$$\begin{aligned} \text{กำหนดให้ } K &= \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \\ &= \text{ค่าคงตัวสมดุลของปฏิกิริยา} \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta G^\circ = -RT \ln K \dots\dots\dots(8.28)$$

$$\text{หรือ } K = e^{-\Delta G^\circ/RT} \dots\dots\dots(8.29)$$

$$= 10^{-\Delta G^\circ/2.303RT} \dots\dots\dots(8.30)$$

เมื่อพิจารณาสมการ (8.30) โดยแทน ΔG° ที่มีค่าแตกต่างกันแล้วสรุปผลได้ดังนี้ ΔG° มีค่าเป็นลบ หรือน้อยกว่าศูนย์ ค่า K ที่คำนวณได้จะมีค่ามากกว่าหนึ่ง แสดงว่าปฏิกิริยานั้นเกิดได้เองและเป็นแบบผันกลับไม่ได้

ถ้า ΔG° มีค่าเป็นศูนย์ จะได้ค่า K เท่ากับหนึ่ง ซึ่งจะทำให้ปฏิกิริยานั้นอยู่ในสภาวะสมดุลและเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้

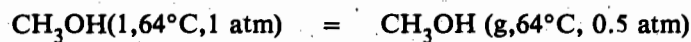
เมื่อ ΔG° มีค่าเป็นบวกหรือมากกว่าศูนย์ ค่า K ที่ได้จะมีค่าน้อยกว่าหนึ่ง ทำให้ปฏิกิริยาไม่สามารถเกิดขึ้นได้เอง

นอกจากค่า K จะพิจารณาได้จาก ΔG° แล้ว ยังสามารถเปลี่ยนมาพิจารณา ΔS° และ ΔH° แทนได้อีกด้วย โดยใช้ความสัมพันธ์ที่ว่า $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ โดยแทนในสมการ (8.30) จะได้ผลลัพธ์

$$K = 10^{\Delta S^\circ/2.303R} \cdot 10^{-\Delta H^\circ/2.303RT} \dots\dots\dots(8.31)$$

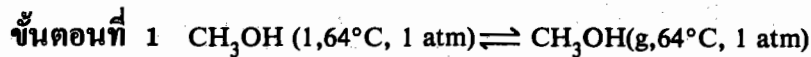
จากสมการ (8.31) จะเห็นว่า ถ้า ΔS° มีค่ามาก ค่า K ก็จะมีค่ามากขึ้นด้วย ซึ่งหมายความว่าความไม่เป็นระเบียบของสารมีอิทธิพลโดยตรงต่อสภาวะสมดุล และถ้า ΔH° มีค่าเป็นลบมาก ค่า K ที่ได้ยังมีค่าสูงขึ้น ซึ่งมีความหมายว่า ที่สภาวะสมดุลอะตอมต่าง ๆ พยายามหาหนทางที่จะไปอยู่ในสถานะที่มีพลังงานน้อย โดยการคายพลังงานออกมาในรูปของความร้อนหรือในรูปอื่น ๆ

ตัวอย่างที่ 8.4 จงคำนวณ ΔH และ ΔG สำหรับขบวนการ



กำหนดให้จุดเดือดปกติของ CH_3OH อยู่ที่อุณหภูมิ 64°C และความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอเท่ากับ 34.811 กิโลจูล/โมล

วิธีทำ จากโจทย์ จะแบ่งการคำนวณออกเป็น 2 ขั้นตอน ซึ่งในแต่ละขั้นตอนจะเป็นแบบผันกลับได้

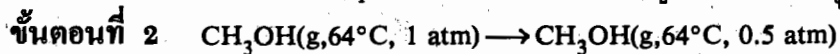


ในขั้นตอนนี้จะเป็นการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวไปเป็นก๊าซ ภายใต้ความดันและอุณหภูมิเดียวกันและสถานะทั้งสองอยู่ในสภาวะสมดุลซึ่งกันและกัน

$$\therefore \Delta H_1 = n\Delta H_{\text{vap}} \quad (\text{เมื่อ } n = 1 \text{ โมล})$$

$$= 34.811 \text{ กิโลจูล}$$

$$\text{และ } \Delta G_1 = 0 \quad \text{เพราะอยู่ในสภาวะสมดุล}$$



ในขั้นตอนนี้ จะเห็นว่าความดันจะเปลี่ยนจาก 1 บรรยากาศไปเป็น 0.5 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิคงที่ (64°C) และอยู่ในสถานะที่เป็นก๊าซด้วยกัน

$$\text{เมื่ออุณหภูมิคงที่ } \Delta H_2 = 0$$

$$\Delta G_2 = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$= (1 \text{ mol})(8.3143 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(273.15 + 64)\text{K} \ln \left(\frac{0.5 \text{ atm}}{1.0 \text{ atm}} \right)$$

$$= -1.943 \text{ kJ}$$

เนื่องจาก ΔH และ ΔG ต่างเป็นฟังก์ชันของสถานะ

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$= 34.811 \text{ kJ} + 0$$

$$= 34.811 \text{ kJ}$$

$$\text{และ } \Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$$

$$= 0 + (-1.943 \text{ kJ})$$

$$= -1.943 \text{ kJ}$$

\therefore จากการคำนวณในขบวนการดังกล่าวจะได้ ΔH เท่ากับ 34.811 กิโลจูล และ ΔG มีค่าเท่ากับ -1.943 กิโลจูล

8.6 การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและสมดุล (Variation of Temperature an Equilibrium)

พิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงตัวสมดุล (K) และอุณหภูมิ T โดยอาศัยสมการ (8.28) และสมการ (8.17) คือ

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

$$\text{และ } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

ถ้านำสมการทั้งสองมาพิจารณาจะได้สมการใหม่คือ

$$-RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \dots\dots\dots(8.32)$$

จากสมการ (8.32) ถ้าหาก ΔH° และ ΔS° เป็นค่าคงที่ ซึ่งไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิแล้ว เทอม $\ln K$ จะเป็นฟังก์ชันโดยตรงกับ $1/T$ ดังนั้นสามารถหาความสัมพันธ์ของ K กับ T ได้ดังนี้

$$\text{ที่อุณหภูมิ } T_1 \text{ จะได้ } \ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \dots\dots\dots(8.33)$$

$$\text{ที่อุณหภูมิ } T_2 \text{ จะได้ } \ln K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \dots\dots\dots(8.34)$$

สมการ (8.34) - (8.33) และจัดเรียงสมการใหม่จะได้

$$\begin{aligned} \ln(K_2/K_1) &= -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ &= \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad \dots\dots\dots(8.35) \end{aligned}$$

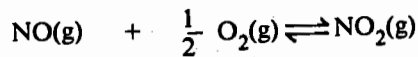
จากสมการ (8.35) นี้ ถ้าทราบค่า K ที่อุณหภูมิหนึ่งก็ใช้คำนวณหาค่า K ที่อุณหภูมิต่างกันได้
หมายเหตุ จากที่กำหนดให้ ΔH° และ ΔS° เป็นค่าคงที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมินั้น จะต้องมีการตั้ง
ต่อไปนี้

$$\text{จากสมการที่เคยทราบ } \Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\text{และ } \Delta S^\circ = \Delta S^\circ_{298.15} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

ถ้าหากว่า ΔC_p ระหว่างอุณหภูมิตั้งสองแตกต่างกันน้อยมาก ($\Delta C_p \approx 0$) จะถือได้ว่า ΔH และ ΔS มีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ

ตัวอย่างที่ 8.5 สำหรับปฏิกิริยา



กำหนดให้ $\Delta G^\circ = -34.853 \text{ kJ/mol}$ ที่อุณหภูมิ 25°ซ

$\Delta H^\circ = -56.484 \text{ kJ/mol}$ ที่อุณหภูมิ 25°ซ

จงหาค่าคงตัวสมดุลที่อุณหภูมิ 298.15 K และที่อุณหภูมิ 598.15 K

วิธีทำ จากสูตร

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

$$\therefore \ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad 225$$

ที่อุณหภูมิ 298.15 K

$$\ln K = -\frac{(-34853 \text{ J/mol})}{(8.3143 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298.15 \text{ K})}$$

$$K = 1.277 \times 10^6$$

ดังนั้น ค่าคงตัวสมดุลของปฏิกิริยาที่ 298.15 K มีค่าเท่ากับ 1.277×10^6

จากสูตร
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\ln K_2 - \ln (1.277 \times 10^6) = \frac{(-56484 \text{ J/mol})}{(8.3143 \text{ J/Kmol})} \left(\frac{(598.15 - 298.15) \text{ K}}{(598.15 \text{ K})(298.15 \text{ K})} \right)$$

$$\ln K_2 = -11.428 + 14.06$$

$$\therefore K_2 = 13.9$$

จากการคำนวณค่าคงตัวสมดุลของปฏิกิริยาที่ 598.15 K มีค่าเท่ากับ 13.9

8.7 การเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระกับอุณหภูมิ (Variation of Free energy with temperature)

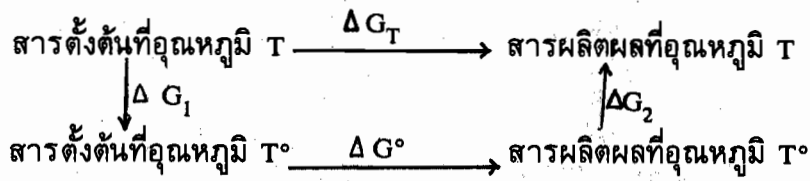
การเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระที่สภาวะมาตรฐาน (ที่อุณหภูมิ 25°ซ และความดัน 1 บรรยากาศ) นั้น หาได้จากสมการ (8.17) และ (8.16) คือ

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

$$\text{และ } \Delta G^\circ = \sum_p n_p \Delta G_f^\circ (\text{สารผลิตภัณฑ์}) - \sum_R n_R \Delta G_f^\circ (\text{สารตั้งต้น})$$

ถ้าอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปจากสภาวะมาตรฐาน ค่า ΔG ที่เปลี่ยนแปลงไปจากสภาวะมาตรฐานนั้นจะคำนวณได้เช่นเดียวกับการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (ΔH) กับอุณหภูมิ

เมื่อพิจารณาจากแผนภาพข้างล่างนี้



เนื่องจากพลังงานอิสระเป็นฟังก์ชันของสถานะ

$$\therefore \Delta G_T = \Delta G^\circ + \Delta G_1 + \Delta G_2 \quad \dots\dots\dots(8.36)$$

เมื่อ ΔG_1 คือ ΔG ของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนจากอุณหภูมิ T ไปยังอุณหภูมิมาตรฐาน T°

ΔG_2 คือ ΔG ของสารผลิตภัณฑ์ที่เปลี่ยนจากอุณหภูมิมาตรฐาน T° ไปยังอุณหภูมิ T

จากสมการ (8.20) $dG = VdP - SdT$

ในกรณีที่ความดันคงที่ จะได้ $dP = 0$

$$\therefore dG = -SdT \quad \dots\dots\dots(8.37)$$

เมื่อพิจารณาขบวนการที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิจาก T_1 ไปยัง T_2 ภายใต้ความดันคงที่ จากสมการ (8.37) เขียนใหม่ได้ว่า

$$\Delta G = - \int_{T_1}^{T_2} SdT \quad \dots\dots\dots(8.38)$$

$$\text{ดังนั้น } \Delta G_1 = - \int_T^{T^\circ} S_R dT \quad \dots\dots\dots(8.39)$$

เมื่อ S_R คือ เอนโทรปีของสารตั้งต้น

$$\text{และ } \Delta G_2 = - \int_{T^\circ}^T S_P dT \quad \dots\dots\dots(8.40)$$

เมื่อ S_P คือ เอนโทรปีของสารผลิตภัณฑ์

จากสมการ (8.36) $\Delta G_T = \Delta G^\circ + \Delta G_1 + \Delta G_2$

เมื่อแทนสมการ (8.39) และ (8.40) ลงในสมการ

$$\therefore \Delta G_T = \Delta G^\circ - \int_T^{T^\circ} S_R dT - \int_{T^\circ}^T S_P dT$$

$$= \Delta G^\circ - \int_{T^\circ}^T (S_p - S_R) dT \quad \dots\dots\dots(8.41)$$

$$\therefore \Delta G_T = \Delta G^\circ - \int_{T^\circ}^T \Delta S dT \quad \dots\dots\dots(8.42)$$

$$\text{เมื่อ } \Delta S = S_p - S_R$$

สมการ (8.42) เมื่อเขียนในรูปดิฟเฟอเรนเชียลจะได้ดังนี้

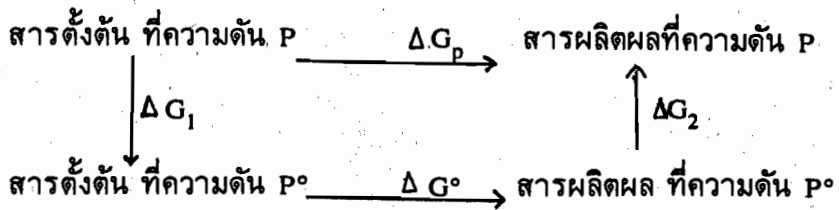
$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right) = - \Delta S \quad \dots\dots\dots(8.43)$$

สมการนี้กำหนดขึ้นโดยกิบส์และเฮล์มโฮลตซ์ ถ้าทราบ ΔG ที่อุณหภูมิหนึ่งและ ΔS ของปฏิกิริยาซึ่งเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิแล้ว เราสามารถคำนวณ ΔG ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ได้

8.8 การเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระกับความดัน (Variation of Free energy with Pressure)

ต่อไปนี้จะพิจารณาถึงความดันที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่า ΔG เมื่อความดันเปลี่ยนไปจากสภาวะมาตรฐาน ภายใต้อุณหภูมิต่าง ๆ
พิจารณาแผนภาพข้างล่างนี้

227



เนื่องจาก ΔG เป็นฟังก์ชันของสถานะ (state function) และจากแผนภาพ จะได้ความสัมพันธ์ของ ΔG ดังนี้

$$\Delta G_p = \Delta G^\circ + \Delta G_1 + \Delta G_2 \quad \dots\dots\dots(8.44)$$

จากสมการ (8.20) $dG = VdP - SdT$
ที่อุณหภูมิ T คงที่จะได้ $dT = 0$

$$\therefore dG = VdP \quad \dots\dots\dots(8.45)$$

เมื่อพิจารณาขบวนการผันกลับได้ที่อุณหภูมิคงที่และมีการเปลี่ยนความดันจาก P_1 ไปเป็น P_2 แล้ว หาค่า ΔG โดยอินทิเกรตสมการ (8.45) จะได้

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad \dots\dots\dots(8.46)$$

ดังนั้น $\Delta G_1 = \int_P^{P^0} V_R dP \quad \dots\dots\dots(8.47)$

เมื่อ V_R คือ ปริมาตรของสารตั้งต้น

$$\Delta G_2 = \int_{P^0}^P V_p dP \quad \dots\dots\dots(8.48)$$

โดย V_p คือ ปริมาตรของสารผลิตภัณฑ์

จากสมการ (8.44) $\Delta G_p = \Delta G^0 + \Delta G_1 + \Delta G_2$
 $= \Delta G^0 + \int_P^{P^0} V_R dP + \int_{P^0}^P V_p dP$
 $= \Delta G^0 + \int_{P^0}^P (V_p - V_R) dP$
 $\therefore \Delta G_p = \Delta G^0 + \int_{P^0}^P \Delta V dP \quad \dots\dots\dots(8.49)$

หรือจะเขียนในรูปดิฟเฟอเรนเชียลได้ดังนี้

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = \Delta V \quad \dots\dots\dots(8.50)$$

8.9 สมการพื้นฐานของเทอร์โมไดนามิกส์

จะพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างนิยามกับกฎข้อหนึ่งและกฎข้อสองของเทอร์โมไดนามิกส์ เพื่อสร้างสมการพื้นฐานของเทอร์โมไดนามิกส์

1. พลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์ (A)

จากนิยาม $A = E - TS$

เมื่อเขียนในรูปดิฟเฟอเรนเชียล

$$dA = dE - TdS - SdT$$

จากนั้นแทนค่า $dE = dq_{rev} - PdV$ และ $dq_{rev} = TdS$

$$\therefore dA = -PdV - SdT \quad \dots\dots\dots(8.51)$$

2. พลังงานอิสระกิบบส์ (G)

จากนิยาม $G = H - TS$

ในรูปดิฟเฟอเรนเชียล

$$dG = dH - TdS - SdT$$

เมื่อแทนค่า $dH = dE + d(PV)$ และ $dE = dq_{rev} - PdV$

$$\therefore dG = dq_{rev} - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

เนื่องจาก $dq_{rev} = TdS$

$$\therefore dG = VdP - SdT \dots\dots\dots(8.52)$$

3. หาความสัมพันธ์ของ dE และ dH โดยอาศัยจากกฎข้อหนึ่งและกฎข้อสองของเทอร์โมไดนามิกส์

จากกฎข้อหนึ่ง $dE = dq + dW$

เมื่อแทนค่า $dq = TdS$ และ $dW = -PdV$

$$\therefore dE = TdS - PdV \dots\dots\dots(8.53)$$

จากความสัมพันธ์ที่ว่า

$$dH = dE + d(PV)$$

แทนค่า $dE = TdS - PdV$ (จากสมการ (8.53))

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$\therefore dH = TdS + VdP \dots\dots\dots(8.54)$$

สมการ (8.51), (8.52) (8.53) และ (8.54) ทั้งสี่สมการนี้เป็นสมการพื้นฐานของเทอร์โมไดนามิกส์ เมื่อนำสมการทั้งสี่มาเขียนในรูปของสัมประสิทธิ์ดิฟเฟอเรนเชียลบางส่วน (partial differential coefficients) จะได้ผลลัพธ์ดังนี้

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT \dots\dots\dots(8.55)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \dots\dots\dots(8.56)$$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS \dots\dots\dots(8.57)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS \dots\dots\dots(8.58)$$

เมื่อเปรียบเทียบสัมประสิทธิ์ของสมการ (8.55) กับ (8.51) จะได้ความสัมพันธ์ใหม่คือ

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad \text{และ} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_P = -S \quad \dots\dots\dots(8.59)$$

ในทำนองเดียวกันจะได้ความสัมพันธ์ต่าง ๆ ดังนี้

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \dots\dots\dots(8.60)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P \quad \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T \quad \dots\dots\dots(8.61)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \dots\dots\dots(8.62)$$

ถ้านำความสัมพันธ์ของการกลับส่วนกันมาใช้กับสมการพื้นฐานทั้งสี่ เราจะได้ความสัมพันธ์ของแมกซเวลล์ ดังนี้

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \text{ได้จากสมการ (8.51)} \dots\dots\dots(8.63)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad \text{ได้จากสมการ (8.52)} \dots\dots\dots(8.64)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad \text{ได้จากสมการ (8.53)} \dots\dots\dots(8.65)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad \text{ได้จากสมการ (8.54)} \dots\dots\dots(8.66)$$

ในที่สุดเราจะได้สมการของสถานะในเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamic equation of state) อยู่ 2 สมการ ซึ่งจะบอกความสัมพันธ์ระหว่าง E และ H ในเทอมของ P, V และ T

สำหรับพลังงานภายใน (E)

$$\text{จากสมการ (8.1)} \quad A = E - TS$$

$$E = A + TS$$

เมื่อดิฟเฟอเรนเชียล E ตาม V ที่อุณหภูมิคงที่ T จะได้ผลลัพธ์คือ

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial(A + TS)}{\partial V}\right)_T \\ &= \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \dots\dots\dots(8.67) \end{aligned}$$

จากสมการ (8.59) และ (8.63) จะได้

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \text{ และ } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

เมื่อแทนในสมการ (8.67) จะได้สมการใหม่คือ

$$\therefore \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \dots\dots\dots(8.68)$$

สำหรับเอนทาลปี (H)

$$\text{จากสมการ (8.10)} \quad G = H - TS$$

$$H = G + TS$$

เมื่อดิฟเฟอเรนเชียล H ด้วย P ที่อุณหภูมิ T คงที่ จะได้ผลลัพธ์คือ

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial(G + TS)}{\partial P}\right)_T \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad \dots\dots\dots(8.69) \end{aligned}$$

จากสมการ (8.60) และ (8.64) จะได้

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \text{ และ } \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

แทนในสมการ (8.69) จะได้สมการใหม่คือ

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \dots\dots\dots(8.70)$$

เพื่อความสะดวก เราจะสรุปสูตรแสดงความสัมพันธ์ระหว่างฟังก์ชันเทอร์โมไดนามิกส์

ต่าง ๆ ไว้ในตารางที่ (8.2)

ตารางที่ (8.2) แสดงความสัมพันธ์ของฟังก์ชันเทอร์โมไดนามิกส์

สัญลักษณ์และ ธรรมชาติของตัวแปร	นิยาม	สมการพื้นฐาน	ความสัมพันธ์ แมกซเวลล์
พลังงานภายใน $E(S,V)$		$dE = TdS - PdV$	$(\frac{\partial T}{\partial V})_S = -(\frac{\partial P}{\partial S})_V$
เอนทาลปี $H(S,P)$	$H = E + PV$	$dH = TdS + VdP$	$(\frac{\partial T}{\partial P})_S = (\frac{\partial V}{\partial S})_P$
พลังงานอิสระเฮล์มโฮลทซ์ $A(T,V)$	$A = E - TS$	$dA = -SdT - PdV$	$(\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial P}{\partial T})_V$
พลังงานอิสระกิบบส์ $G(T,P)$	$G = H - TS$	$dG = -SdT + VdP$	$(\frac{\partial S}{\partial P})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_P$

ตัวอย่างที่ 8.6 จงคำนวณ q , W , ΔE , ΔH , ΔS , ΔA และ ΔG สำหรับขบวนการอัดตัวผันกลับได้แบบ
ไอโซเทอร์มอลของก๊าซออกซิเจน 1 โมล จาก 1 บรรยากาศไปเป็น 50 บรรยากาศที่อุณหภูมิ
30°C ที่คงที่ สมมติว่าก๊าซออกซิเจนประพฤติตัวเป็นก๊าซอุดมคติ

วิธีทำ ในขบวนการอัดตัวแบบผันกลับได้ที่อุณหภูมิกคงที่ (30°C)

ในสภาวะที่อุณหภูมิกคงที่จะได้ว่า ΔE และ $\Delta H = 0$
งานที่สิ่งแวดล้อมทำต่อระบบ คำนวณได้จากสูตร

$$\begin{aligned} W_{\text{rev}} &= nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \\ &= (1 \text{ mol})(8.3143 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(273.15 + 30)\text{K} \ln\left(\frac{50\text{atm}}{1\text{atm}}\right) \\ \therefore W_{\text{rev}} &= 9.860 \text{ kJ} \end{aligned}$$

งานที่เกิดจากสิ่งแวดล้อมทำต่อระบบมีค่าเท่ากับ 9.860 กิโลจูล
ความร้อนที่คายออกมาจากระบบ คำนวณจากสูตร

$$\begin{aligned} \Delta E &= q_{\text{rev}} + W_{\text{rev}} \\ \therefore \Delta E &= 0 \\ \therefore q_{\text{rev}} &= -W_{\text{rev}} \\ &= -9.860 \text{ กิโลจูล} \end{aligned}$$

ดังนั้น ระบบจะคายความร้อนออกมาเท่ากับ 9.860 กิโลจูล

เนื่องจากเป็นขบวนการผันกลับได้ที่อุณหภูมิกคงที่ 30°C หรือ 303.15 K
หา ΔS ของระบบ (ก๊าซอุดมคติ) ได้จากสูตร

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{q_{\text{rev}}}{T} \\ &= -9.860 \text{ kJ}/303.15 \text{ K} \\ &= -32.525 \text{ J/K} \end{aligned}$$

$\therefore \Delta S$ ของระบบมีค่าเท่ากับ -32.525 จูล/องศาเคลวิน

หาค่า ΔA จากสูตร $dA = -SdT - PdV$

เนื่องจากอุณหภูมิตั้งที่

$$\therefore dA = -PdV$$

$$\text{หรือ } \Delta A = W_{\text{rev}}$$

$$\therefore \Delta A = 9.860 \text{ กิโลจูล}$$

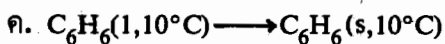
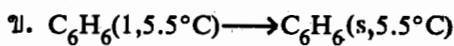
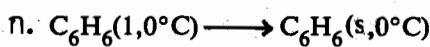
$$\text{หาค่า } \Delta G \text{ จากสูตร } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\text{แทนค่า} = 0 - 303.15 \text{ K}(-32.525 \text{ J/K})$$

$$= 9.860 \text{ kJ}$$

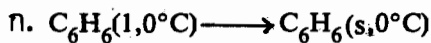
$$\therefore \Delta G = 9.860 \text{ กิโลจูล}$$

ตัวอย่างที่ 8.7 จงแสดงเครื่องหมายของ ΔG ในขบวนการต่อไปนี้



เมื่อกำหนดอุณหภูมิตั้งที่ 5.5°C เป็นจุดเยือกแข็งของเบนซีน

วิธีทำ จากโจทย์ เนื่องจากการเปลี่ยนสถานะของเบนซีนจากของเหลวไปเป็นของแข็งนั้น จะเปลี่ยนที่อุณหภูมิตั้งที่ 5.5°C ซึ่งเป็นจุดเยือกแข็งและที่อุณหภูมิตั้งที่สถานะทั้งสองจะอยู่สมดุลซึ่งกันและกัน จะได้ค่า $\Delta G = 0$



จะเห็นว่าการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวไปเป็นของแข็ง อยู่ที่อุณหภูมิตั้งที่ 0°C ซึ่งไม่ใช่จุดเยือกแข็งของเบนซีน

ดังนั้น ΔG ที่ได้จะมีค่าไม่เท่ากับศูนย์ ซึ่งคำนวณได้จากสูตร

$$\Delta G = - \int SdT$$

$$\Delta G = \int_{273.15}^{278.15} -S(l) \text{ ของเบนซีน } dT + \Delta G \text{ ที่อุณหภูมิตั้งที่ } 278.15 \text{ K}$$

$$+ \int_{278.15}^{273.15} -S(s) \text{ ของเบนซีน } dT$$

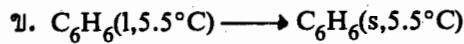
$$= -S(l)(278.15 - 273.15) + 0 + (-S(s)(273.15 - 278.15))$$

$$= -S(l) \text{ ของเบนซีน (5K)} + S(s) \text{ ของเบนซีน (5K)}$$

เนื่องจาก $S(l)$ ของเบนซีนมีค่ามากกว่า $S(s)$ ของเบนซีน

$\therefore \Delta G < 0$ หรือมีเครื่องหมายเป็นลบ

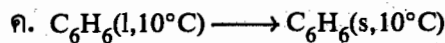
แสดงว่าขบวนการนี้เกิดขึ้นได้เอง



เนื่องจากอุณหภูมิ $5.5^\circ C$ เป็นจุดเยือกแข็งของเบนซีน จะเห็นว่าในขบวนการนี้เป็นการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวไปเป็นของแข็งที่อุณหภูมิ $5.5^\circ C$ ที่คงที่

$$\therefore \Delta G = 0$$

แสดงว่า ขบวนการนี้อยู่ในสภาวะสมดุล



จะเห็นว่าการเปลี่ยนสถานะอยู่ที่อุณหภูมิ $10^\circ C$ ซึ่งไม่ใช่จุดเยือกแข็งของเบนซีน

ดังนั้น ΔG จะมีค่าไม่เท่ากับศูนย์ เพราะทั้งสองสถานะไม่อยู่ในสภาวะที่สมดุลต่อกัน

$$\therefore \Delta G = \int_{283.15}^{278.15} -S(l) \text{ ของเบนซีน } dT + 0 + \int_{278.15}^{283.15} -S(s) \text{ ของเบนซีน } dT$$

จากสมการจะได้ว่า $\Delta G > 0$

แสดงว่าการเปลี่ยนแปลงของเบนซีนในขบวนการนี้ไม่สามารถเกิดขึ้นได้เอง

ตัวอย่างที่ 8.8 ในการแข็งตัวของเบนซีนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ $-5^\circ C$ และมีการเปลี่ยนแปลงสถานะภายใต้สภาวะดังนี้



จงคำนวณ ΔG ในการแข็งตัวของเบนซีน 1 โมล ซึ่งอยู่ในรูปของเหลวไปเป็นของแข็ง กำหนดให้ความดันไอของเบนซีนมีพฤติกรรมเป็นก๊าซอุดมคติ

วิธีทำ จากโจทย์ เราตีความหมายได้ว่า ในขบวนการที่เกิดขึ้นนี้ประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนดังนี้

1. การกลายเป็นไอของเบนซีน นั่นคือ เบนซีนซึ่งอยู่ในรูปของเหลวกลายเป็นไอที่อิ่มตัวและมีความดันเท่ากับ 1.98 บรรยากาศ ขั้นตอนนี้ของเหลวและความดันไออิ่มตัวอยู่ในสภาวะที่สมดุลต่อกัน

$$\therefore \Delta G_1 = 0$$

2. ความดันไออิ่มตัวจะขยายตัวโดยการลดความดันจาก 1.98 บรรยากาศไปเป็น 1.71 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิ -5°C ดังนั้นในขั้นตอนนี้จะมีการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระ

$$\text{ดังนั้น} \quad \Delta G_2 = \int_{P_1}^{P_2} v \, dP$$

เนื่องจากความดันไอเป็นก๊าซอุดมคติ จะได้ $v = nRT/P$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta G_2 &= \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT \, dP}{P} \\ &= nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \\ &= (1 \text{ mol})(8.3143 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(273.15 - 5) \text{ K} \ln\left(\frac{1.71 \text{ atm}}{1.98 \text{ atm}}\right) \\ &= -326.85 \text{ J} \end{aligned}$$

3. การควบแน่นของความดันไอกลายเป็นของแข็ง ในขั้นตอนนี้ความดันไอ 1.71 บรรยากาศ จะกลายเป็นของแข็งที่สภาวะสมดุล

$$\therefore \Delta G_3 = 0$$

ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงของขบวนการดังกล่าวจะได้

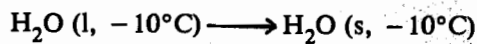
$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 \\ &= 0 + (-326.85 \text{ J}) + 0 \\ \therefore \Delta G &= -326.85 \text{ J} \end{aligned}$$

แสดงให้เห็นว่าในขบวนการแข็งตัวของเบนซีน 1 โมล ระบบจะลดพลังงานอิสระจำนวน 326.85 จูล เพื่อให้เบนซีนอยู่ในสถานะของแข็งที่อุณหภูมิ -5°C

แบบฝึกหัดสำหรับบทที่ 8

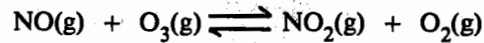
- 8.1 จงคำนวณ ΔE , ΔH , ΔS , ΔA และ ΔG ในการขยายตัวของก๊าซอุดมคติ 1 โมลที่อุณหภูมิ 25°C จากปริมาตร 1 ลิตรไปเป็น 10 ลิตร
- 8.2 1 โมลของก๊าซอุดมคติถูกอัดตัวแบบผันกลับได้ที่อุณหภูมิคงที่เท่ากับ 100°C จากความดัน 10 บรรยากาศ ไปเป็น 25 บรรยากาศ
- จงคำนวณหาค่า ΔG และ ΔA
 - และ ΔE , ΔH , ΔS , q และ w สำหรับกระบวนการนี้
- 8.3 1 โมลของก๊าซอุดมคติชนิดอะตอมเดี่ยวที่ STP ขยายตัวแบบไอโซเทอร์มอลและผันกลับไม่ได้ จนได้ปริมาตร 44.8 ลิตร จงคำนวณ ΔS และ ΔG
- 8.4 จงคำนวณ ΔG ของก๊าซอุดมคติ 1 โมล เมื่อขยายตัวแบบไอโซเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 500 K จนมีความดันเป็นสองเท่าของความดันเริ่มต้น
- 8.5 จงคำนวณ ΔG สำหรับปรอท 1 โมล เมื่อขยายตัวจากความดัน 1 บรรยากาศ ไปเป็น 101 บรรยากาศที่อุณหภูมิคงที่ กำหนดให้ปริมาตรต่อโมลเท่ากับ $200.61/d$ เมื่อ d เป็นความหนาแน่นของปรอท และถือว่าความหนาแน่นของปรอทนี้ไม่เปลี่ยนแปลงในช่วงความดัน 1 ถึง 101 บรรยากาศ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 13.5 กรัม/ซม.³
- 8.6 จงบอกขบวนการซึ่งสอดคล้องกับเงื่อนไขต่อไปนี้
- $\Delta E = 0$
 - $\Delta H = 0$
 - $\Delta A = 0$
 - $\Delta G = 0$
 - $\Delta S = 0$
- 8.7 จงคำนวณ ΔG และบอกด้วยว่าขบวนการใดสามารถเกิดขึ้นได้เอง สำหรับขบวนการต่อไปนี้
- $C_6H_6(l, 1 \text{ บรรยากาศ}) \rightarrow C_6H_6(g, 0.9 \text{ บรรยากาศ})$
 - $C_6H_6(l, 1 \text{ บรรยากาศ}) \rightarrow C_6H_6(g, 1 \text{ บรรยากาศ})$
 - $C_6H_6(l, 1 \text{ บรรยากาศ}) \rightarrow C_6H_6(g, 1.1 \text{ บรรยากาศ})$
- กำหนดให้จุดเดือดปกติของเบนซีนเท่ากับ 80.1°C

8.8 จงคำนวณ ΔG สำหรับขบวนการ



กำหนดให้ ความดันไอของน้ำที่ -10°C มีค่าเท่ากับ 2.149 มม.ของปรอท และความดันไอของน้ำแข็งที่ -10°C มีค่าเท่ากับ 1.950 มม. ของปรอท

8.9 จงคำนวณหา ΔG และ K ที่อุณหภูมิ 25°C สำหรับปฏิกิริยา

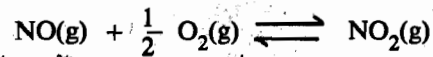


กำหนดให้ ΔG_f° ของ $\text{NO}(\text{g}) = 86.69 \text{ kJ/mol}$

ΔG_f° ของ $\text{O}_3(\text{g}) = 163.43 \text{ kJ/mol}$

ΔG_f° ของ $\text{NO}_2(\text{g}) = 51.84 \text{ kJ/mol}$

8.10 ก. จงคำนวณค่าคงตัวที่สมดุลของปฏิกิริยาที่ 25°C



จงอธิบายว่าปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้หรือไม่ เมื่อกำหนดค่าต่าง ๆ ให้ดังนี้

S° ของ $\text{NO}(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ และ $\text{NO}_2(\text{g})$ มีค่าเท่ากับ 210.62, 205.03 และ 240.45 $\text{J/K}\cdot\text{mol}$ ตามลำดับ

ΔH_f° ของ $\text{NO}(\text{g})$ และ $\text{NO}_2(\text{g})$ มีค่าเท่ากับ 90.37 และ 33.85 kJ/mol

ข. ถ้าสมมติว่า ΔS° และ ΔH° ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ จงคำนวณอุณหภูมิสูงสุดที่จะทำให้ปฏิกิริยาในข้อ (8.10 ก) สามารถเกิดขึ้นได้เอง

ค. จากข้อสมมติในข้อ (8.10 ข) จงคำนวณหาค่า K ที่อุณหภูมิ 398 K