



4.2 กฎข้อที่สองทางเทอร์โมไดนามิกส์

- กระบวนการ spontaneous เกิดในทิศที่จะเพิ่มค่าความน่าจะเป็น
- ความน่าจะเป็นเพิ่มขึ้นเมื่อมีรูปแบบการกระจายของสถานะหรือระดับพลังงาน (distribution of energy) ของระบบมากขึ้น
- ค่าความน่าจะเป็นเพิ่มในแนวโน้มที่ลดความเป็นระเบียบของระบบหรือเพิ่มความไม่เป็นระเบียบของระบบ

ในกระบวนการที่เกิดขึ้นเองได้เอนโทรปีของจักรวาลเพิ่มขึ้น

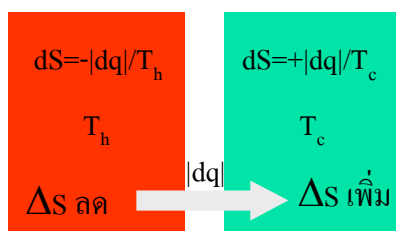
$$\Delta S_{\text{Universe}} \geq 0$$



1



ตัวอย่าง การถ่ายเทความร้อนจากที่ที่อุณหภูมิสูงไปที่ที่มีอุณหภูมิต่ำ



กระบวนการนี้เป็น spontaneous
และ irreversible

$$dS_{\text{total}} = \frac{|dq|}{T_c} - \frac{|dq|}{T_h} = |dq| \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right)$$

$$T_c < T_h$$

$$dS_{\text{total}} > 0$$



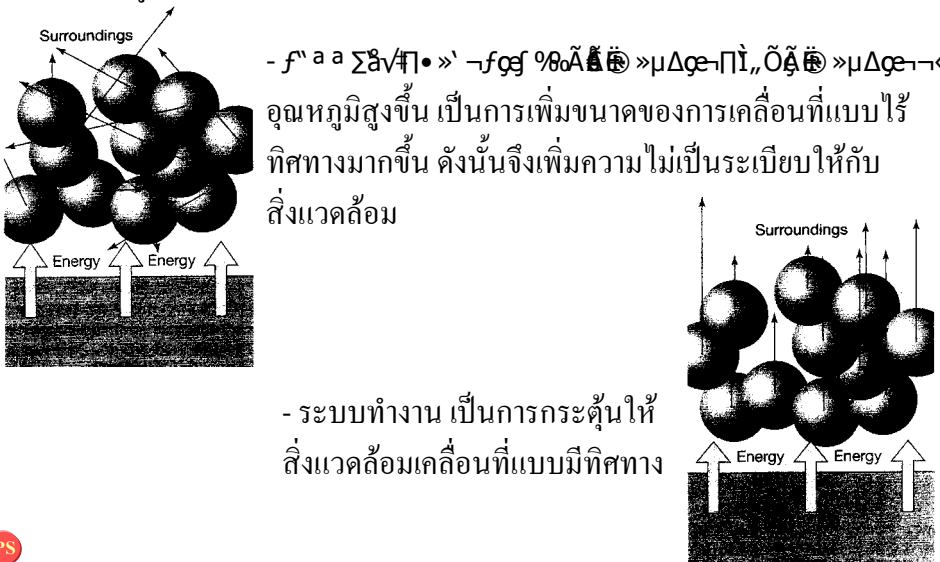
2

- ความร้อนเป็นรูปแบบของพลังงาน **ไม่เป็นระเบียบ** (heat is disordered energy)

- งานเป็นรูปแบบของพลังงาน **เป็นระเบียบ** (work is ordered energy)

อุณหภูมิต่ำขึ้น เป็นการเพิ่มขนาดของการเคลื่อนที่แบบไร้ทิศทางมากขึ้น ดังนั้นจึงเพิ่มความไม่เป็นระเบียบให้กับสิ่งแวดล้อม

ระบบทำงาน เป็นการกระตุ้นให้สิ่งแวดล้อมเคลื่อนที่แบบมีทิศทาง



PS

q_{rev} ของสมการเอนโทรปีคิดจากงานในการกระบวนการผันกลับ

Spontaneous process ก๊าซขยายตัว

ระบบ $\Rightarrow$ งาน $\int dw = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$

$q = -w$ ความร้อน $w = - nRT \ln V_2/V_1$

Reversible process ก๊าซหดตัว

ระบบ $\Leftarrow$ งานผันกลับ, w_{rev} $w = - w_{rev}$

↓

ความร้อนผันกลับ, q_{rev}

$w = - w_{rev} = -q_{rev}$

PS

4



ในกรณีเอนโทรปีเปลี่ยนแปลงอย่างช้าๆ ที่สภาวะ T คงที่

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

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

สำหรับระบบ $dS_{sys} = dq_{rev}/T$

$$\Delta S_{sys} = q_{rev}/T$$

สำหรับสิ่งแวดล้อม $dS_{surr} = dq_{surr}/T$

$$\Delta S_{surr} = q_{surr}/T$$

สำหรับจักรวาล $dS_{univ} = dS_{sys} + dS_{surr}$

$$\Delta S_{univ} = (q_{rev} + q_{surr})/T$$

นั่นคือ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของจักรวาลเท่ากับผลรวมของการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบและของสิ่งแวดล้อม



5



พิจารณาภาวะสมดุลระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมที่อุณหภูมิคงที่

$$dS_{sys} = dq_{rev}/T$$

$$dS_{surr} = dq_{surr}/T$$

$$q_{rev} = q_{sys} = -q_{surr}$$

ความร้อนผันกลับ (q_{rev})
เท่ากับความร้อนที่ให้กับ
ระบบ (q_{sys})

$$dS_{univ} = dS_{sys} + dS_{surr}$$

$$= dq_{rev}/T + dq_{surr}/T$$

$$= dq_{rev}/T - dq_{rev}/T = 0$$

$$\Delta S_{univ} = 0$$

ที่สภาวะสมดุล ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของจักรวาล **ดังนั้นไม่**

เกิด spontaneous change



6



ถ้าระบบและสิ่งแวดล้อมไม่อยู่ในสมดุลซึ่งกันและกัน

$$\begin{aligned} dS_{\text{univ}} &= dS_{\text{sys}} + dS_{\text{surr}} \\ &= dq_{\text{sys}}/T + dq_{\text{surr}}/T \\ &= dq_{\text{rev}}/T - dq/T \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = q_{\text{rev}}/T - q/T$$

โดยที่ $-q/T$ คือการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของสิ่งแวดล้อม เนื่องจากความร้อนที่ระบบถ่ายเทให้กับสิ่งแวดล้อมใน spontaneous process ที่ T คงที่ จาก กฎข้อที่สองทางเทอร์โมไดนามิกส์

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

$$q_{\text{rev}}/T - q/T > 0$$

$$(q_{\text{rev}} - q)/T > 0$$

สำหรับ spontaneous process ที่ T คงที่

$$q_{\text{rev}} - q > 0$$



7



สมการการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของสาร (Classical thermodynamics)

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

- ΔS สัมพันธ์กับ q มากกว่า w เพราะความร้อน q เป็นรูปแบบของ random motion (ขณะที่ w เป็นรูปแบบของ uniform motion)
- T เป็นตัวหาร เพื่อแสดงให้เห็นว่า ΔS ที่ T สูงๆ มีผลน้อย เมื่อเทียบกับที่ T ต่ำๆ
- อาศัยหลักการการผันกลับในการวัดค่า ΔS



8



ตัวอย่าง จงเปรียบเทียบค่า ΔS เมื่อมีการถ่ายเทความร้อนปริมาณ 100 kJ ให้กับน้ำที่อุณหภูมิ 0 °C กับ 100 °C

$$\Delta S_{273K} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{100 \times 10^3 J}{273K} = +366 JK^{-1}$$

$$\Delta S_{373K} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{100 \times 10^3 J}{373K} = +268 JK^{-1}$$

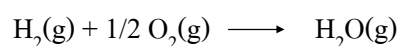
ที่อุณหภูมิต่ำกว่า เอนโทรปีเพิ่มขึ้นมากกว่า



9



โจทย์ 4.1 คำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของสิ่งแวดล้อมจากปฏิกิริยาการเกิดน้ำ 1 โมล ภายในสภาวะมาตรฐาน $T = 298K$ และความดันคงที่ 1 atm



โดย $\Delta H_f^0(H_2O(g)) = -286 \text{ kJ/mole}$

วิธีทำ

$$\Delta S_{surr} = q_{surr} / T$$

ปฏิกิริยาเกิดน้ำ 1 โมล ระบบคายความร้อน 286 kJ ที่สภาวะมาตรฐาน

$$q_{sys} = -286 \text{ kJ}$$

ความร้อนที่ออกจากระบบถ่ายเทให้กับสิ่งแวดล้อม (ดูดความร้อน)

$$-q_{surr} = q_{sys} = -(-286 \text{ kJ}) =$$

ที่ความดันคงที่ $q_p = \Delta H$

$$\Delta S_{surr} = \Delta H_{surr} / T = 286 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} / 298 \text{ (K)}$$

$$= 0.96 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ ตอบ}$$



10



โจทย์ 4.2 คำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของก๊าซอุดมคติ 1 โมลที่ขยายตัวแบบ reversible isothermal expansion จนมีปริมาตรเป็นสองเท่าของปริมาตรเริ่มต้น

วิธีทำ

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

reversible isothermal expansion; $q_{rev} = -w_{rev} = -(nRT \ln V_f/V_i)$

$$q_{rev} = nRT \ln 2V_i/V_i = nRT \ln 2$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{sys} &= nRT \ln 2 / T = nR \ln 2 \\ &= (1 \text{ mol}) (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln 2 \\ &= 5.76 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

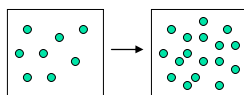


11

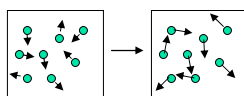


ปัจจัยที่สามารถเพิ่มเอนโทรปีของระบบ

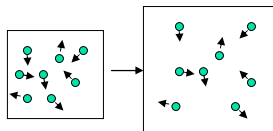
เพิ่มจำนวนอนุภาค



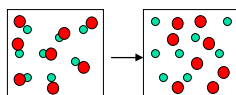
เพิ่มพลังงาน



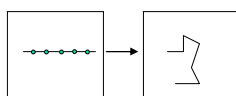
เพิ่มปริมาตร



ปฏิกิริยาการแตกตัว
หรือสลายโมเลกุล



Protein/polymer folding



12



โจทย์ 4.3 โปรตีนไลโซไซม์เสียสภาพทางโครงสร้าง (denature) ที่อุณหภูมิ 75.5 °C โดยมีค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของกระบวนการนี้เท่ากับ 509 kJ mol⁻¹ จงหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของโปรตีนนี้เมื่อเสียสภาพ

วิธีทำ Enthalpy of protein transition, $\Delta H_{tr} = 509 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\Delta S_{sys} = \Delta S_{tr} = \Delta H_{tr} / T = 509 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} / (75.5 + 273) \text{ (K)}$$

$$= 1.46 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \text{ตอบ}$$



13



4.4 เอนโทรปีที่เปลี่ยนไปเมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิ

4.4.1 กระบวนการที่ความดันคงที่

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

ในกรณี วัด ΔS หาได้จากการวัดเอนทัลปีที่ความดันคงที่

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_p}{T} = \int_i^f \frac{dH}{T}$$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$dq_p = dH = C_p dT$$

C_p คงที่

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$S(T_f) - S(T_i) = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT$$

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT$$



14



4.4.2 กระบวนการที่ความปริมาตรคงที่

$$dS = dq_v/T = dU/T$$

For ideal gas $dU = C_v dT$

$$dS = (C_v/T)dT$$

$$\int dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_v}{T} dT$$

$$\Delta S = S(T_f) - S(T_i) = C_v \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$S(T_f) = S(T_i) + C_v \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_v}{T} dT$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$$dq_v = dU = C_v dT$$



15



โจทย์ 4.5 จงหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของไอน้ำเมื่อได้รับความร้อนเปลี่ยนจากที่อุณหภูมิ 160 °C เป็น 170 °C ภายใต้สภาวะปริมาตรคงที่ (กำหนดให้ $C_{v,m} = 26.92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

วิธีทำ $\text{H}_2\text{O(g, 160}^\circ\text{C)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(g, 170}^\circ\text{C)}$

$$dS = dq_v/T = dU/T = (C_v/T)dT$$

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\Delta S = 26.92 \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln [(170+273)/(160+273)]$$

$$= 0.615 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{ตอบ}$$



16

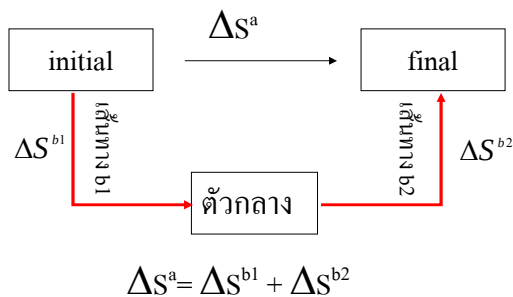


4.4.3 การคำนวณค่าเอนโทรปีจาก thermodynamic cycle

เอนโทรปีเป็นฟังก์ชันสถานะ นั่นคือ

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}}$$

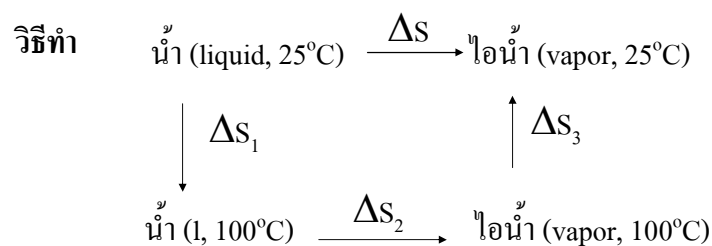
เราสามารถใช้เส้นทาง (pathways) อื่นของ thermodynamic cycle ในการหาค่า ΔS ของกระบวนการที่สนใจได้เช่นเดียวกับการหา ΔS



17



โจทย์ 4.6 จงหาการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของน้ำที่อุณหภูมิ 25 °C เปลี่ยนเป็นไอน้ำที่อุณหภูมิเดียวกัน ภายใต้สภาวะความดันคงที่ (กำหนดให้ $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{liquid}) = 75.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{vapor}) = 33.58 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{vap}} = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ และจุดเดือดของน้ำ = 100°C)



$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

ΔS_1 และ ΔS_3 : เอนโทรปีของน้ำที่เปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิ

ΔS_2 เอนโทรปีของน้ำที่เปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนสถานะ (evaporation, T คงที่)





$$\Delta S_1 = \int_{T_{298}}^{T_{373}} \frac{C_{p,m}(l)}{T} dT$$

$$\Delta S_2 = \frac{q_p}{T} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{373}}^{T_{298}} \frac{C_{p,m}(g)}{T} dT$$

$$\Delta S = \int_{T_{298}}^{T_{373}} \frac{C_{p,m}(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T_{373}}^{T_{298}} \frac{C_{p,m}(g)}{T} dT$$



19



$$\Delta S_1 = C_{p,m}(\text{H}_2\text{O, liquid}) \ln T_f/T_i = (75.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln (373\text{K}/298\text{K})$$

$$= +16.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \Delta H_{vap}/T = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1} / 373\text{K} = 1.09 \times 10^2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = C_{p,m}(\text{H}_2\text{O, vapor}) \ln T_f/T_i = (75.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln (298 \text{ K}/373\text{K})$$

$$= -7.54 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = +118 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{sys}} = +118 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

เอนโทรปีของน้ำเพิ่มขึ้น



20



q_{sur} : ปริมาณความร้อนของสิ่งแวดล้อม

- เมื่อเทียบกับระบบ ค่าที่เป็นสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกสำคัญของ
สิ่งแวดล้อมมีปริมาณมากกว่ามาก ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี
ของสิ่งแวดล้อม ΔS_{sur} จะพิจารณาที่ **ความดันคงที่เสมอ**

นั่นคือ $(q_{\text{surr}})_p = \Delta H_{\text{surr}}$

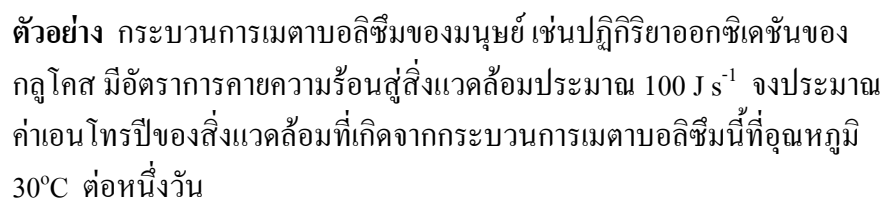
$$\Delta S_{\text{sur}} = \Delta H_{\text{sur}} / T$$

ถ้ามองในแง่ของระบบ $q_{\text{sur}} = -q_{\text{sys}}$ (ปริมาณเท่ากันและเครื่องหมายตรงข้าม)

$$\Delta S_{\text{univ}} = -q_{\text{sys}} / T = -q_p / T = -\Delta H / T$$

ΔS_{surT} คำนวณได้จาก q_p หรือ ΔH ของระบบ โดยมีเครื่องหมายตรงข้าม

21



พิจารณา

ใน 1 s มีการคายความร้อนสู่สิ่งแวดล้อม = 100 J

$$\begin{aligned} \text{ใน 1 วัน} &= (24 \times 60 \times 60) \times 100 \text{ J} \\ &= 86,400 \times 100 \text{ J} \end{aligned}$$

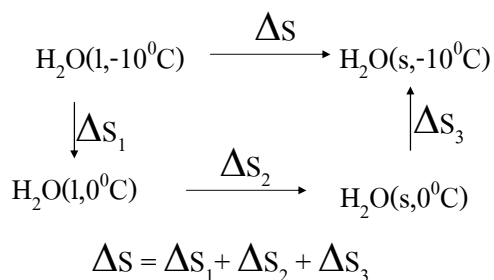
เอนโทรปีของสิ่งแวดล้อม

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{surr}} &= q_{\text{surr}} / T \\ &= (86,400 \times 100) / 303 \text{ K} \\ &= 2.85 \times 10^4 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

22



โจทย์ 4.7 กระบวนการที่น้ำ 1 โมล อุณหภูมิ -10°C เปลี่ยนไปเป็นน้ำแข็งที่อุณหภูมิเดียวกันเกิดขึ้นเองได้หรือไม่ กำหนดให้กระบวนการเกิดที่ความดันคงที่ $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O},l) = 75.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O},s) = 37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{fus}} = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$ และจุดเยือกแข็งของน้ำ $= 0^{\circ}\text{C}$



ΔS_1 และ ΔS_3 : เอนโทรปีของน้ำที่เปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิ

ΔS_2 เอนโทรปีของน้ำที่เปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนสถานะ (condensation, T คงที่)



23



$$\Delta S_1 = \int_{T_{263}}^{T_{273}} \frac{C_{p,m}(l)}{T} dT$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{273}}^{T_{263}} \frac{C_{p,m}(s)}{T} dT$$

$$\Delta S = \int_{T_{263}}^{T_{273}} \frac{C_{p,m}(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{273}}^{T_{263}} \frac{C_{p,m}(s)}{T} dT$$

$$\Delta S_1 = C_{p,m}(l) \ln(273/263) = (75.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln(273/263)$$

$$= -2.81 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = -\Delta H_{\text{fus}}/273 = -6010/273 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -22.01 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



24



$$\Delta S_3 = C_{p,m}(s) \ln(263/273) = (37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln(263/273) = -1.38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{sys}} = 2.81 - 22.01 - 1.38 = -20.58 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

นั่นคือเอนโทรปีของระบบ < 0

เมื่อพิจารณาเอนโทรปีของสิ่งแวดล้อม, ΔS_{surr}

$$\Delta S_{\text{surr}} = q_{\text{surr}}/T = -q_{\text{sys}}/T = -\Delta H/T$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = \Delta S_{1,\text{surr}} + \Delta S_{2,\text{surr}} + \Delta S_{3,\text{surr}}$$

$$= -\Delta H_1/T_{263} - \Delta H_2/T_{273} - \Delta H_3/T_{263}$$

$$= -C_{p,m}(l)\Delta T_1/263 - \Delta H_{\text{cond}}/273 - C_{p,m}(s)\Delta T_3/263$$



25



$$\Delta S_{1,\text{surr}} = -C_{p,m}(l) (0 - (10)) / 263\text{K}$$

$$= - (75.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(-10 \text{ K})/263 \text{ K} = 2.86 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{2,\text{surr}} = -\Delta H_{\text{cond}}/273 \text{ K} = -(-\Delta H_{\text{fus}}) / 273 \text{ K}$$

$$= \Delta H_{\text{fus}} / 273 \text{ K} = 6010 \text{ J mol}^{-1} / 273 \text{ K} = 22.01 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{3,\text{surr}} = -C_{p,m}(s) (-10 - 0) / 263\text{K}$$

$$= - (37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(-10 \text{ K}) / 263 \text{ K} = 1.41 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = \Delta S_{1,\text{surr}} + \Delta S_{2,\text{surr}} + \Delta S_{3,\text{surr}} = 2.86 + 22.01 + 1.41 = 26.28 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



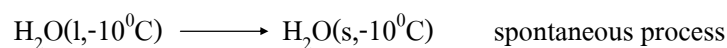
26



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

$$\Delta S_{\text{univ}} = -20.58 + 26.28 = +5.70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

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



27

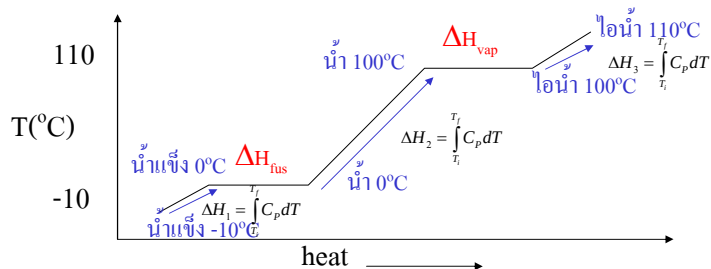


4.5 เอนโทรปีสัมบูรณ์และกฎข้อที่สามทางเทอร์โมไดนามิกส์

4.5.1 เอนโทรปีสัมบูรณ์

ตัวอย่างน้ำแข็งอุณหภูมิ T_i ได้รับความร้อนจนเปลี่ยนเป็นไอน้ำอุณหภูมิ T_f

กราฟการเปลี่ยนแปลงความร้อนของน้ำแข็ง $-10^\circ\text{C} \rightarrow$ ไอน้ำ 110°C

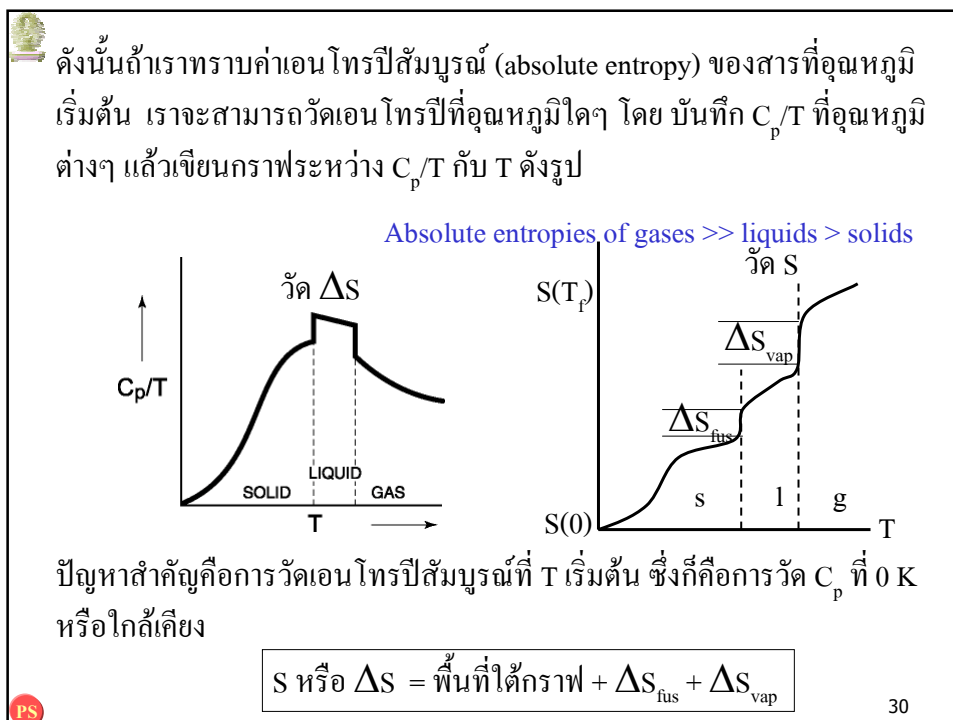
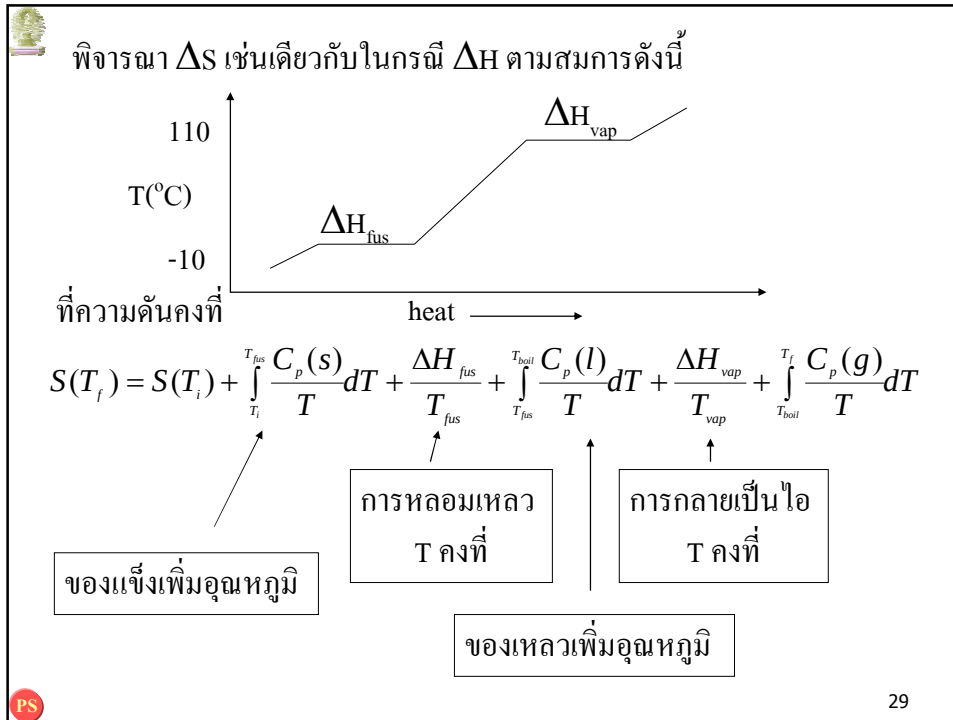


$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_2 + \Delta H_{\text{vap}} + \Delta H_3$$

$$= \int_{T_{-10}}^{T_0} C_{1P} dT + \Delta H_{\text{fus}} + \int_{T_0}^{T_{100}} C_{2P} dT + \Delta H_{\text{vap}} + \int_{T_{100}}^{T_{110}} C_{3P} dT$$

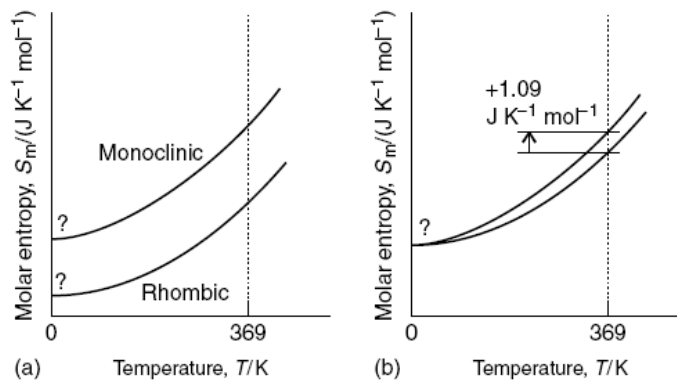


28





ที่ $T = 0 \text{ K}$ อนุภาคหยุดการเคลื่อนไหว ไม่มีการแจกแจงระดับพลังงาน



- (a) ที่ $T = 0$ $S(0)$ ของผลึก Monoclinic และ Rhombic ของซัลเฟอร์ไม่ = 0
 (b) แต่เมื่อเลื่อนกราฟให้ ΔS ที่วัดที่ 369K ตรงกับการทดลอง พบว่า $S(0)$ ของผลึกทั้งสองมีค่าเท่ากัน



31



4.5.2 กฎข้อที่สามทางเทอร์โมไดนามิกส์

เอนโทรปีของสารที่มีโครงสร้างผลึกสมบูรณ์แบบที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ 0 K มีค่าเท่ากับ 0

$$S(0 \text{ K}) = 0$$

โครงสร้างผลึกสมบูรณ์แบบมีการจัดเรียงเพียงแบบเดียว ดังนั้นความน่าจะเป็น $W = 1$

$$S = R \ln W = R \ln 1 = 0$$



32



4.5.3 เอนโทรปีมาตรฐาน (the standard entropy)

เอนโทรปีสัมบูรณ์ที่อุณหภูมิใดๆ ภายใต้สภาวะความดันคงที่

$$\Delta S = S(T_f) - S(T_i) = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT$$

กฎข้อที่สามทางเทอร์โมไดนามิกส์; $S(0 \text{ K}) = 0$

ให้ $T_i = 0 \text{ K}$; $S(T_f) - S(0 \text{ K}) = S(T_f) = \int_0^{T_f} \frac{C_p}{T} dT$

ที่สภาวะมาตรฐาน $T = 298.15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$;

$$S(298 \text{ K}) = \int_0^{298} \frac{C_p}{T} dT$$

$S(298 \text{ K})$ หรือ S^0 เรียกว่า เอนโทรปีมาตรฐานสัมบูรณ์ (the absolute standard entropy) หรือ เอนโทรปีมาตรฐาน (the standard entropy)

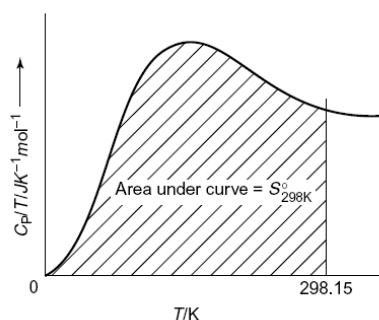


33



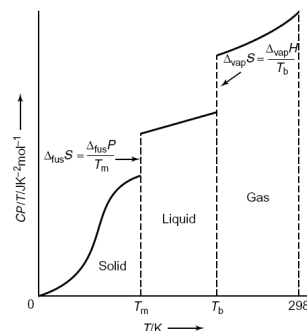
- S_m^0 คือเอนโทรปีมาตรฐานสัมบูรณ์ต่อโมลของสารที่อุณหภูมิ 298 K ความดัน 1 atm

- S_m^0 หาได้จากพื้นที่ใต้กราฟระหว่าง C_p/T กับ T



สารไม่เปลี่ยนวัฏภาค (no phase transition)

$$S^0_{298} = \text{พื้นที่ใต้กราฟ}$$



สารเปลี่ยนวัฏภาค

$$S^0_{298} = \text{พื้นที่ใต้กราฟ} + \Delta S_{fus} + \Delta S_{vap}$$



34



เอนโทรปีมาตรฐานสัมบูรณ์ต่อโมล

Some Standard Molar Entropy Values at 298.15 K*

Compound or Element	Entropy, S° (J/K·mol)	Compound or Element	Entropy, S° (J/K·mol)
C(graphite)	5.740	Ar(g)	154.7
C(g)	158.096	H ₂ (g)	130.684
CH ₄ (g)	186.64	O ₂ (g)	205.138
C ₂ H ₆ (g)	229.60	N ₂ (g)	191.61
C ₃ H ₈ (g)	269.9	H ₂ O(g)	188.825
CH ₃ OH(l)	126.8	H ₂ O(l)	69.91
CO(g)	197.674	NH ₃ (g)	192.45
CO ₂ (g)	213.74	HCl(g)	186.908
Ca(s)	41.42	F ₂ (g)	202.78

Taken from "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties," 1982.

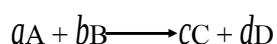


35



4.5.4 เอนโทรปีมาตรฐานของปฏิกิริยา (the standard entropy of reaction)

$\Delta S^\circ_{\text{rxn}}$ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของปฏิกิริยาภายใต้อุณหภูมิ 25 °C ความดัน 1 atm



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

หรือ

$$\Delta S^\circ_{\text{rxn}} : [cS^\circ(C) + dS^\circ(D)] - [aS^\circ(A) + bS^\circ(B)]$$

ΔS°_f : เอนโทรปีของการเกิดสารที่สภาวะมาตรฐาน

S° : เอนโทรปีสัมบูรณ์ที่สภาวะมาตรฐาน

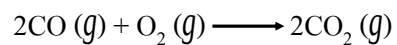
$$\Delta S^\circ_{\text{rxn}} = \sum nS^\circ(\text{products}) - \sum mS^\circ(\text{reactants})$$



36



โจทย์ 4.8 จงหาเอนโทรปีมาตรฐานของปฏิกิริยาที่สภาวะมาตรฐานต่อไปนี้



กำหนดให้ค่าเอนโทรปีสัมบูรณ์ที่สภาวะมาตรฐาน

$$S^0(\text{CO}) = 197.9 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$S^0(\text{CO}_2) = 213.6 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$S^0(\text{O}_2) = 205.0 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

วิธีทำ

$$\Delta S_{\text{rxn}}^0 = 2 \times S^0(\text{CO}_2) - [2 \times S^0(\text{CO}) + S^0(\text{O}_2)]$$

$$\Delta S_{\text{rxn}}^0 = 427.2 - [395.8 + 205.0] = -173.6 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad \text{ตอบ}$$

