



บทที่ 5 พลังงานเสรี (Free energy)

5.1 พลังงานเสรีกิบส์ (Gibbs free energy)

พิจารณาการเปลี่ยนแปลงความร้อนของ spontaneous process แบบ isothermal ที่ P คงที่

กฎข้อที่หนึ่ง $\Delta U = q + w$

กระบวนการ isothermal $\Delta U = 0 \rightarrow q = -w$

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

spontaneous process $q_{\text{sys}}/T + q_{\text{surr}}/T > 0$

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

ภายใต้สภาวะ P คงที่ $q_{\text{rev}}/T - q_p/T > 0$

จาก ($\Delta S = q_{\text{rev}}/T$ และ $q_p = \Delta H$) $\rightarrow T\Delta S - \Delta H > 0$



1



$$T\Delta S - \Delta H > 0$$

หรือ $T(S_2 - S_1) - (H_2 - H_1) > 0$

$$TS_2 - TS_1 - H_2 + H_1 > 0$$

จัดรูปใหม่ $(H_1 - TS_1) - (H_2 - TS_2) > 0$

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

ถ้ากำหนดให้ $G = H - TS$

จากรูปสมการข้างต้น $G_2 - G_1 < 0$

นั่นคือ $\Delta G < 0$

G : พลังงานเสรีกิบส์ (Gibbs free energy)

spontaneous process ที่ T และ P คงที่ $\Delta G < 0$



2



ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานเสรี เอนทัลปี และเอนโทรปี

$$\Delta G = G_2 - G_1$$

$$\begin{aligned}\Delta G &= (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) \\ &= (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1)\end{aligned}$$

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

- กฎข้อที่หนึ่งและข้อที่สองทางเทอร์โมไดนามิกส์นำมาสู่นิยามของพลังงานเสรี
- พลังงานเสรีนำมาใช้บอกทิศทางของกระบวนการหรือปฏิกิริยาเคมี
- สมการพลังงานเสรีกิบบส์แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ระหว่างเอนทัลปี เอนโทรปี และพลังงานเสรี

$$G = H - TS$$



3



พิจารณาภาวะสมดุลระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมที่ T และ P คงที่

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= q_p - q_{rev}\end{aligned}$$

ที่ภาวะสมดุล $q_p = q_{rev}$;

$$\Delta G = 0$$

process	ΔS	ΔG
- Spontaneous	> 0	< 0
- Equilibrium	$= 0$	$= 0$
- Non-spontaneous or spontaneous in reverse direction	< 0	> 0



4



พลังงานเสรีใช้ทำนายทิศของกระบวนการ spontaneous

จากที่มาของสมการเอนโทรปี

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

จากที่มาของสมการพลังงานเสรีกิบส์ (ภายใต้ T และ P คงที่)

$$\Delta G = q_p - q_{\text{rev}} \quad (\text{available energy}) \\ = \Delta H - T\Delta S$$

ในการทำนายทิศของกระบวนการ spontaneous

- ถ้าพิจารณาเอนโทรปีต้องพิจารณาทั้งระบบและสิ่งแวดล้อม นั่นคือ $\Delta S_{\text{univ}} > 0$

- ในขณะที่พลังงานเสรีกิบส์ (ภายใต้ T และ P คงที่) เราดูที่สมบัติของระบบก็เพียงพอแล้ว นั่นคือ $\Delta H - T\Delta S < 0$



5



จากสมการ

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

ΔH	ΔS	ΔG
-	+	ΔG เป็นลบเสมอ ปฏิกริยาเกิดขึ้นเองได้ทุกๆ อุณหภูมิ
+	-	ΔG เป็นบวกเสมอ ปฏิกริยาเกิดขึ้นในทิศผันกลับทุกๆ อุณหภูมิ
+	+	ปฏิกริยาจะเกิดขึ้นเองได้ที่อุณหภูมิสูง (ดูดความร้อน) ที่อุณหภูมิต่ำปฏิกริยาเกิดในทิศผันกลับ
-	-	ปฏิกริยาจะเกิดขึ้นเองได้ที่อุณหภูมิต่ำ (คายความร้อน) ที่อุณหภูมิสูงปฏิกริยาเกิดในทิศผันกลับ

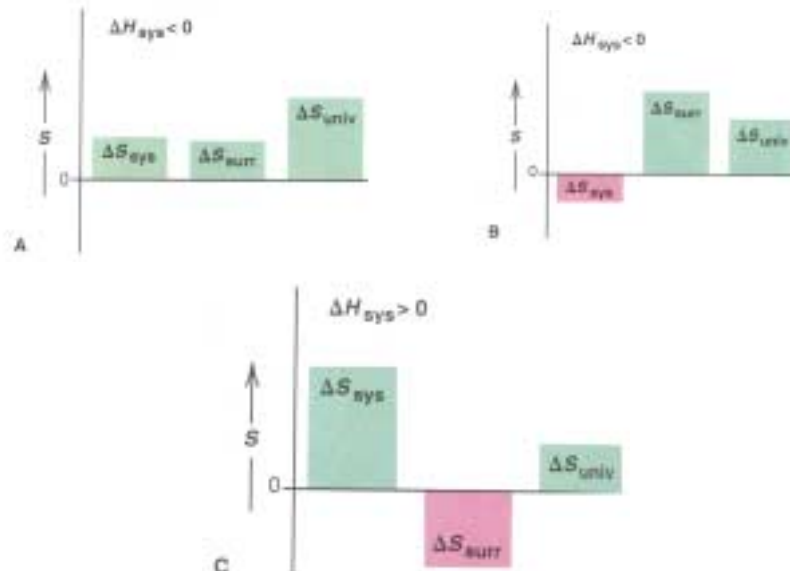
- ถ้าในปฏิกริยา $\Delta G < 0$ แต่ปฏิกริยาอาจเกิดช้ามากก็ได้

- ΔG บอกทิศทางของกระบวนการ spontaneous แต่ไม่ได้บอกอัตราของปฏิกริยา





การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของกระบวนการเกิดขึ้นเองแบบคายและดูดความร้อน (Spontaneous Exothermic and Endothermic Processes)

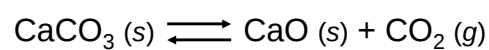


PS

7



โจทย์ จงหาพลังงานเสรีกิบบ์สของปฏิกิริยาที่เกิดที่สภาวะมาตรฐานต่อไปนี้



กำหนดให้ $\Delta H^0 = 177.8 \text{ kJ}$

$$\Delta S^0 = 160.5 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

ที่สภาวะมาตรฐาน 25°C ,

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= 177.8 \text{ kJ} - (25+273 \text{ K}) 160.5 \text{ J/K} \\ &= 130.0 \text{ kJ} \end{aligned}$$

PS

8



พลังงานเสรีกิบบ์คือ maximum non-expansion work

จาก $H = U + PV$
 ที่ P คงที่ $dH = dq + dw + PdV + \cancel{vdP}^0$
 ภายใต้เงื่อนไข reversible process, $dw = dw_{rev}$, $dq = dq_{rev} = TdS$

$$dG = dH - TdS = \cancel{TdS} + dw_{rev} + PdV - \cancel{TdS}$$

$$= dw_{rev} + PdV$$

ถ้า $dw_{rev} = w_{expansion} + \text{some other kinds of work (non-expansion work)}$
 $= -PdV + dw_{non-expansion}$

จะได้ว่า $dG = (\cancel{-PdV} + dw_{non-expansion}) + \cancel{PdV} = dw_{non-expansion}$

PS

9



$$dG = dw_{non-expansion}$$

และเพราะว่าคิดแบบ reversible process $dw_{non-expansion} = dw_{non-expansion,rev}$ หรือ
 maximum non-expansion work ดังนั้น

PS

10



โจทย์ 4.10 จงหาพลังงานที่เก็บสะสมไว้ได้เนื่องจากกระบวนการเมตาบอลิซึมของกลูโคส 1 โมลภายในร่างกาย

กำหนดให้ $\Delta H^\circ_{\text{comb}} = -2808 \text{ kJ mol}^{-1}$ และ $\Delta S^\circ = 182.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ และ T ภายในร่างกาย = 37°C

วิธีทำ พลังงานที่เก็บสะสมที่เกิดจากกระบวนการเมตาบอลิซึมของกลูโคสคือ non-expansion work ซึ่งก็คือพลังงานเสรีกิ๊บส์

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= \Delta H^0 - T \Delta S^0 \\ &= -2808 \text{ kJ mol}^{-1} - (310\text{K}) (182.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &= -2865 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{ตอบ}\end{aligned}$$



11



5.2 พลังงานเสรีเฮล์มโฮลทซ์ (Helmholtz free energy, A)

พลังงานเสรีของกระบวนการที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะอุณหภูมิและปริมาตรคงที่

หรือ

หรือ

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

พลังงานเสรีเฮล์มโฮลทซ์คือ **maximum work**

- พลังงานเสรีของกระบวนการที่อุณหภูมิหนึ่งภายใต้ P คงที่

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

- พลังงานเสรีของกระบวนการที่อุณหภูมิหนึ่งภายใต้ V คงที่

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$



12



5.3 พลังงานเสรีมาตรฐานของปฏิกิริยา (the standard free-energy of reaction $\Delta G^\circ_{\text{rxn}}$)

ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีของปฏิกิริยาภายใต้อุณหภูมิ 25 °C ความดัน 1 atm



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

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

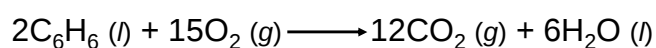
ΔG°_f พลังงานเสรีของการเกิดสารประกอบที่สภาวะมาตรฐาน



13



โจทย์ จงหาพลังงานเสรีมาตรฐานของปฏิกิริยาต่อไปนี้



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

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = [12\Delta G^\circ_f(\text{CO}_2) + 6\Delta G^\circ_f(\text{H}_2\text{O})] - [2\Delta G^\circ_f(\text{C}_6\text{H}_6)]$$

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = [12 \times -394.4 + 6 \times -237.2] - [2 \times 124.5] = -6405 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ = -6405 \text{ kJ} < 0 \quad \text{spontaneous}$$



14



5.4 พลังงานเสรีมาตรฐานของปฏิกิริยา (the standard free-energy of reaction $\Delta G^\circ_{\text{rxn}}$)

- ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีของปฏิกิริยาภายใต้อุณหภูมิ 25 °C ความดัน 1 atm
- $\Delta G^\circ_{\text{rxn}}$ ในปฏิกิริยาหนึ่งๆ สามารถบอกทิศทางของกระบวนการ spontaneous ได้
- การหา $\Delta G^\circ_{\text{rxn}}$ ใช้หลักการเดียวกับการหา $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$ หรือ $\Delta S^\circ_{\text{rxn}}$ นั่นคือ

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

โดยที่ ΔG°_f พลังงานเสรีของการเกิดสารประกอบที่สภาวะมาตรฐาน (standard free energy of formation)



15



สมการ $\Delta G^\circ_{\text{rxn}}$ ดังกล่าวข้างต้น ได้จากการหาค่าการเปลี่ยนแปลงของพลังงานเสรีของการเกิดสารตั้งต้นและของการเกิดผลิตภัณฑ์ที่สภาวะมาตรฐาน สามารถพิสูจน์ได้ดังตัวอย่างต่อไปนี้

พิจารณาตัวอย่างปฏิกิริยา



$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{rxn}} &= \sum n \Delta H^\circ_f (\text{products}) - \sum m \Delta H^\circ_f (\text{reactants}) \\ &= [c \Delta H^\circ_f (C) + d \Delta H^\circ_f (D)] - [a \Delta H^\circ_f (A) + b \Delta H^\circ_f (B)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{\text{rxn}} &= \sum n S^\circ (\text{products}) - \sum m S^\circ (\text{reactants}) \\ &= [c \Delta S^\circ_f (C) + d \Delta S^\circ_f (D)] - [a \Delta S^\circ_f (A) + b \Delta S^\circ_f (B)] \end{aligned}$$



16



จาก

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} &= \Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} - T \Delta S_{\text{rxn}}^{\circ} \\ &= [c \Delta H_f^{\circ}(\text{C}) + d \Delta H_f^{\circ}(\text{D}) - a \Delta H_f^{\circ}(\text{A}) - b \Delta H_f^{\circ}(\text{B})] \\ &\quad - T [c \Delta S_f^{\circ}(\text{C}) + d \Delta S_f^{\circ}(\text{D}) - a \Delta S_f^{\circ}(\text{A}) - b \Delta S_f^{\circ}(\text{B})] \\ \Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} &= c [\Delta H_f^{\circ}(\text{C}) - T \Delta S_f^{\circ}(\text{C})] + d [\Delta H_f^{\circ}(\text{D}) - T \Delta S_f^{\circ}(\text{D})] \\ &\quad - a [\Delta H_f^{\circ}(\text{A}) - T \Delta S_f^{\circ}(\text{A})] + b [\Delta H_f^{\circ}(\text{B}) - T \Delta S_f^{\circ}(\text{B})]\end{aligned}$$

โดยที่ $\Delta G_f^{\circ} = \Delta H_f^{\circ} - T \Delta S_f^{\circ}$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = [c \Delta G_f^{\circ}(\text{C}) + d \Delta G_f^{\circ}(\text{D})] - [a \Delta G_f^{\circ}(\text{A}) + b \Delta G_f^{\circ}(\text{B})]$$

จะได้ว่า

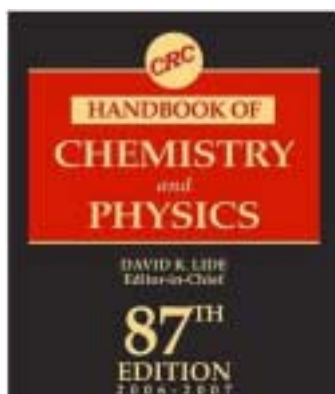
$$\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = \sum n \Delta G_f^{\circ}(\text{products}) - \sum m \Delta G_f^{\circ}(\text{reactants}) = \Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} - T \Delta S_{\text{rxn}}^{\circ}$$



17



- การศึกษาหา ΔG_f° ของสารประกอบพื้นฐานต่างๆและเก็บรวบรวมไว้เป็นมาตรฐานสำหรับประยุกต์ใช้กับปฏิกิริยาอื่นๆ จึงมีความสำคัญ



- ค่า ΔG_f° คำนวณจากสมการ

$$\Delta G_f^{\circ} = \Delta H_f^{\circ} - T \Delta S_f^{\circ}$$

โดยที่ค่ามาตรฐาน ΔH_f° (วัดจากการทดลอง) เก็บรวบรวมอยู่ในตารางฐานข้อมูลเช่นเดียวกับค่ามาตรฐาน S° ซึ่งใช้สำหรับคำนวณ ΔS_f°



18



ตารางแสดงสมบัติเทอร์โมไดนามิกส์ของสารบางชนิดที่สภาวะมาตรฐาน

$(\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T \Delta S_f^\circ)$ c = crystal, g = gas, l=liquid, s=solid

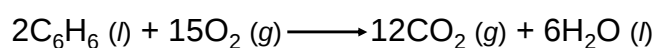
Substance	ΔH_f° , kJ mol ⁻¹	ΔG_f° , kJ mol ⁻¹	S° , J K ⁻¹ mol ⁻¹	C_p° , J K ⁻¹ mol ⁻¹
H(g)	217.96	203.25	114.71	20.78
H ₂ (g)	0	0	130.68	28.82
D ₂ (g)	0	0	144.96	29.20
HD(g)	0.32	-1.46	143.80	29.20
Group 0				
He(g)	0	0	126.15	20.79
Ne(g)	0	0	146.33	20.79
Ar(g)	0	0	154.84	20.79
Kr(g)	0	0	164.08	20.79
Xe(g)	0	0	169.68	20.79
Rn(g)	0	0	176.21	20.79
Group I				
Li(c)	0	0	29.12	24.77
Li(g)	159.37	126.66	138.77	20.79
Na(c)	0	0	51.21	28.24
Na(g)	107.32	76.76	153.71	20.79
Na ₂ O ₂ (c)	-260.2	-218.4	115.9	72.13
Na ₂ O(c)	-414.22	-375.46	75.06	69.12

PS

19



โจทย์ 5 จงหาพลังงานเสรีมาตรฐานของปฏิกิริยาต่อไปนี้ โดยอาศัยตารางที่ให้



วิธีทำ $\Delta G_{\text{rxn}}^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ (\text{products}) - \sum m \Delta G_f^\circ (\text{reactants})$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^\circ = [12\Delta G_f^\circ (\text{CO}_2) + 6\Delta G_f^\circ (\text{H}_2\text{O})] - [2\Delta G_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_6)]$$

พิจารณາตารางแสดงค่า ΔG_f° ของชนิดสาร (รวมทั้งสถานะ) ที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

PS

20

Molecular formula	Name	Crystal				Liquid				Gas			
		$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	S° J/mol K	C_p J/mol K	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	S° J/mol K	C_p J/mol K	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	S° J/mol K	C_p J/mol K
$C_6H_3N_3O_4$	2,5-Dinitroaniline	-44.3											
$C_6H_3N_3O_4$	2,6-Dinitroaniline	-50.6											
$C_6H_3N_3O_4$	3,5-Dinitroaniline	-38.9											
C_6H_6	1,5-Hexadiyne					384.2							
C_6H_6	Benzene					49.1	124.5	173.4	136.0	82.9	129.7	269.2	82.4
C_6H_5ClN	2-Chloroaniline					-4.6							
CNa_2O_3	Sodium carbonate	-1130.7	-1044.4	135.0	112.3								
CO	Carbon monoxide									-110.5	-137.2	197.7	29.1
COS	Carbon oxysulfide									-142.0	-169.2	231.6	41.5
CO ₂	Carbon dioxide									-393.5	-394.4	213.8	37.1
CO ₂ Pb	Lead(II) carbonate	-699.1	-625.5	131.0	87.4								
CO ₂ Rb ₂	Rubidium carbonate	-1136.0	-1051.0	181.3	117.6								
CO ₂ Sr	Strontium carbonate	-1220.1	-1140.1	97.1	81.4								
CO ₂ Tl ₂	Thallium(I) carbonate	-700.0	-614.6	155.2									
H ₂ NiO ₂	Nickel(II) hydroxide	-529.7	-447.2	88.0									
H ₂ O	Water					-285.8	-237.1	70.0	75.3	-241.8	-228.6	188.8	33.6
H ₂ O ₂	Hydrogen peroxide					-187.8	-129.4	109.6	89.1	-136.3	-105.6	232.7	43.1
OZn	Zinc oxide	-350.5	-320.5	43.7	40.3								
O ₂	Oxygen									0.0		205.2	29.4
O ₂ P	Phosphorus dioxide									-279.9	-281.6	252.1	39.5

 $\Delta G_{rxn}^\circ = [12x-394.4 + 6x-237.1] - [2x124.5] = -6405 \text{ kJ}_{21}$

 โจทย์ จงหาพลังงานเสรีมาตรฐานของปฏิกิริยาต่อไปนี้ โดยอาศัยตารางที่ให้

$$\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{3}{2} H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$$

Substance	$\Delta_f H^\circ$ kJ mol ⁻¹	S° J K ⁻¹ mol ⁻¹
H(g)	217.96	114.71
H ₂ (g)	0	130.68
D ₂ (g)	0	144.96
HD(g)	0.32	143.80
N ₂ (g)	0	191.61
NO(g)	90.25	210.76
NO ₂ (g)	33.18	240.06
N ₂ O(g)	82.05	219.85
N ₂ O ₃ (g)	83.72	312.28
N ₂ O ₄ (g)	9.16	304.29
N ₂ O ₅ (g)	11.3	355.7
NH ₃ (g)	-46.11	192.45

22