



5.5 พลังงานเสรีกิบบ์สกับสมดุลเคมี

5.5.1 พลังงานเสรีกิบบ์สกับค่าคงที่สมดุลของระบบอุดมคติ

สำหรับปฏิกิริยาเคมีที่ผันกลับได้ เมื่อสารในสถานะก๊าซทำปฏิกิริยามีผลทำให้ความดันเปลี่ยนแปลง สมการการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีของปฏิกิริยาเคมีเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงความดันภายใต้อุณหภูมิคงที่ (สมมติว่าเป็นก๊าซอุดมคติ)

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

ถ้า ΔG คิดต่อ 1 โมลของสารภายใต้สภาวะมาตรฐาน ($n=1$, $P_1 = 1 \text{ atm}$)

$$P_2 = P$$

$$\Delta G = G - G^0 = RT \ln P$$

$$G = G^0 + RT \ln P$$



1



ปฏิกิริยาเคมีมากมายที่เกิดขึ้นในสถานะของเหลวหรือในสารละลาย ซึ่งปริมาณสารสามารถแทนด้วยความเข้มข้น ($c = n/V$) ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีต่อ 1 โมลของสาร

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1} = RT \ln \frac{n_2 RT / V_2}{n_1 RT / V_1} = RT \ln \frac{c_2}{c_1}$$

กำหนดให้ที่สภาวะเริ่มต้น, สารมีความเข้มข้น $c_1 = 1 \text{ M}$

$$\Delta G = RT \ln c_2$$

แทน $c_2 = c$ (ที่ความเข้มข้นใดๆ)

$$\Delta G = RT \ln c$$

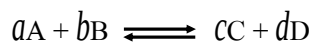
$$G = G^0 + RT \ln c$$



2



พิจารณาปฏิกิริยาเคมีผันกลับได้



กำหนดให้ [A] , [B] , [C] และ [D] เป็นความเข้มข้นของสาร A, B, C และ D ที่สภาวะสมดุล

พลังงานเสรีกิบบ์ของสาร A จำนวน a โมล

$$aG_A = aG_A^0 + aRT \ln[A]$$

G_A^0 : พลังงานเสรีกิบบ์ของสาร A จำนวน 1 โมล ที่สภาวะมาตรฐาน

$$bG_B = bG_B^0 + bRT \ln[B]$$

$$cG_C = cG_C^0 + cRT \ln[C]$$

$$dG_D = dG_D^0 + dRT \ln[D]$$



3



$$\Delta G = cG_C + dG_D - aG_A - bG_B$$

$$= cG_C^0 + dG_D^0 - aG_A^0 - bG_B^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$= \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Q อัตราส่วนความเข้มข้นจากปฏิกิริยา (the reaction quotient)

ที่สภาวะสมดุล $\Delta G = 0$

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right)_{eq}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

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



4



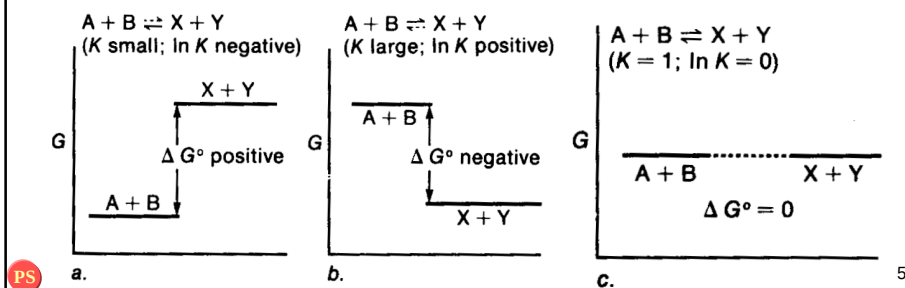
ที่สภาวะหนึ่งๆ ของปฏิกิริยา

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln Q \\ &= -RT \ln K + RT \ln Q \\ &= -RT [\ln K - \ln Q] \\ &= -RT \ln \frac{K}{Q}\end{aligned}$$

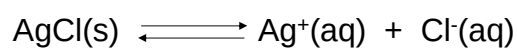
$K > Q$, $\Delta G < 0$ ปฏิกิริยาแบบ spontaneous ในทิศไปข้างหน้า (ซ้ายไปขวา)

$K < Q$, $\Delta G > 0$ ปฏิกิริยาแบบ spontaneous ในทิศไปย้อนกลับ (ขวาไปซ้าย)

$K = Q$, $\Delta G = 0$ ปฏิกิริยาอยู่ในสภาวะสมดุล



โจทย์ จงใช้ค่าคงที่ของการละลายของ AgCl ($K_{\text{sp}} = 1.6 \times 10^{-10}$), คำนวณการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีของกระบวนการดังกล่าว



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.6 \times 10^{-10}$$

จาก $\Delta G^0 = -RT \ln K$

$$= -(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298 \text{ K}) \ln (1.6 \times 10^{-10})$$

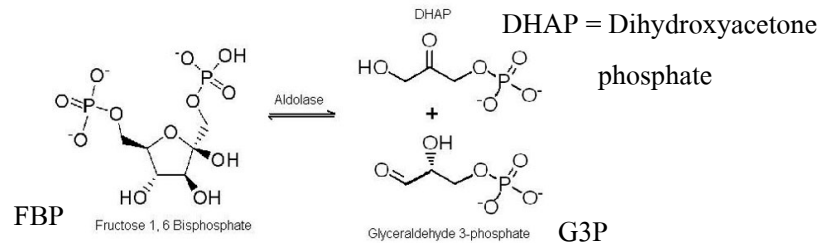
$$= 5.6 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} \text{ or } 56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$\Delta G^0 > 0$ และมีค่าสูงมากแสดงว่า AgCl ละลายในน้ำได้น้อยมาก





โจทย์ เอนไซม์ aldolase ช่วยในปฏิกิริยาย่อยน้ำตาลฟรุคโตส ดังสมการ



ที่อุณหภูมิ 25 °C ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา เท่ากับ 8.9×10^{-5} M
จงหา ΔG^0 ของปฏิกิริยานี้

วิธีทำ $\Delta G^0 = -RT \ln K$
 $= -(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298.15 \text{ K}) \ln (8.9 \times 10^{-5} \text{ M})$
 $= 23.11 \text{ kJ}$ ตอบ



7



โจทย์ จากโจทย์ 5.4 ถ้าผสม 0.01M FBP กับ 10^{-5} M G3P และ 10^{-5} M DHAP จงหาค่า ΔG และทำนายทิศของปฏิกิริยา

วิธีทำ $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\text{DHAP}][\text{G3P}]}{[\text{FBP}]}$
 $= 23.11 \text{ kJ} + (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K}) \ln \frac{(10^{-5})(10^{-5})}{0.01}$
 $= 23.11 \text{ kJ} + (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K}) \ln 10^{-8}$
 $= -22.5 \text{ kJ}$

$K > Q$, $\Delta G < 0$ ปฏิกิริยาแบบ spontaneous ในทิศไปข้างหน้า (ซ้ายไปขวา)

ตอบ



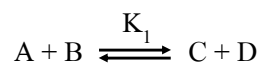
8



5.5.2 พลังงานเสรีกิบบ์สกับสมดุลเชิงซ้อน

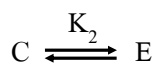
สมดุลเชิงซ้อน

สมดุลที่หนึ่ง



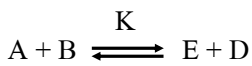
$$K_1 = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

สมดุลที่สอง



$$K_2 = \frac{[E]}{[C]}$$

สมดุลรวมเชิงซ้อน



$$K = K_1 K_2 = \left(\frac{[C][D]}{[A][B]} \right) \left(\frac{[E]}{[C]} \right)$$



9



เติมฟังก์ชัน logarithms ในสมการ

$$\ln K = \ln K_1 + \ln K_2$$

คูณด้วย -RT ในสมการ

$$-RT \ln K = -RT \ln K_1 - RT \ln K_2$$

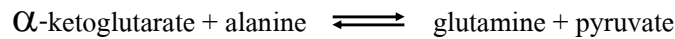
$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$$



10



โจทย์ Aminotransferase เป็นเอนไซม์ที่มีบทบาทในการแปลงชนิดกรดอะมิโน ตัวอย่างเช่น



- ก) จงหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา ถ้า ΔG^0 ของปฏิกิริยานี้เท่ากับ 0.06 kcal ที่อุณหภูมิ 25 °C
- ข) ถ้า pyruvate ที่เกิดขึ้นถูกออกซิไดส์ต่ออีกทอดหนึ่งโดยมีค่า $\Delta G^0 = -61.8$ kcal จงหาค่าคงที่สมดุลรวมของปฏิกิริยา และทำนาย glutamine จะเกิดได้มากขึ้นหรือไม่

วิธีทำ ก) $\Delta G_1^0 = -RT \ln K_1$

$$K_1 = \exp\left(-\frac{\Delta G_1^0}{RT}\right)$$

$$K_1 = \exp\left(-\frac{0.06 \times 10^3 \text{ cal}}{(1.987 \text{ calK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})}\right) = 0.904$$



11



ข) กำหนดให้ ค่าคงที่สมดุลรวม $K = K_1 K_2$

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 \\ &= 0.06 - 61.8 = -61.74 \end{aligned}$$

$$K = \exp\left(-\frac{-61.74 \times 10^3 \text{ cal}}{(1.987 \text{ calK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})}\right) = 1.92 \times 10^{45}$$

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาออกซิเดชันของ pyruvate ซึ่งเป็นการรบกวนสมดุลเนื่องจากการลดความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ของสมดุลในปฏิกิริยาแรก ตามหลักสมดุลเลอชาเตอลิเยร์ ปฏิกิริยาจะเคลื่อนจากซ้ายไปขวามากขึ้นเพื่อปรับเข้าสู่สมดุลใหม่ นั่นคือจะได้ glutamine เพิ่มขึ้น



12



5.5.3 พลังงานเสรีกิบบ์สกับค่าคงที่สมดุลของระบบจริง

สมการพลังงานเสรีกิบบ์สที่กล่าวมา ความเข้มข้นอนุพันธ์มาจากก๊าซอุดมคติ

$$G = G^0 + RT \ln c$$

-ซึ่งหนึ่งในสมบัติที่สำคัญของคือก๊าซอุดมคติ ไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุล

- เราประยุกต์สมการข้างต้นในกรณีสารละลายเจือจางมากๆ เรียกว่า infinite dilution ซึ่งเป็นสารละลายอุดมคติ (ideal solution)

- ในทางปฏิบัติ ความเข้มข้นของสารละลายจะสูงกว่าสารละลายอุดมคติ ดังนั้นความเข้มข้นของสารละลายจริงจะอยู่ในรูปของ activity, a

$$a = \gamma m$$

γ : activity coefficient (สัมประสิทธิ์แอกติวิตี)

m : โมแลลิตี (molality) หรือความเข้มข้นในหน่วย mol solute/ 1 kg solvent



13



สมการพลังงานเสรีกิบบ์สของสารละลายจริง

$$G = G^0 + RT \ln \gamma m$$

สมการพลังงานเสรีกิบบ์สของค่าคงที่ของสมดุลจริง

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$K = \frac{a_c^c a_d^d}{a_a^a a_b^b} = \frac{m_c^c m_d^d}{m_a^a m_b^b} \times \frac{\gamma_c^c \gamma_d^d}{\gamma_a^a \gamma_b^b}$$



14



5.5.4 สมการ Gibbs-Helmholtz กับค่าคงที่สมดุล

สมการ Gibbs-Helmholtz (อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อพลังงานเสรี)

$$\left(\frac{d \Delta G / T}{dT} \right) = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

พิจารณาสมดุลของปฏิกิริยาเคมีที่สภาวะมาตรฐาน และความดันคงที่

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^0}{T} \right) = - \frac{\Delta H^0}{T^2}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-RT \ln K}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} (-R \ln K) = - \frac{\Delta H^0}{T^2}$$

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$



15



ย้าย dT ไปด้านขวาของสมการเพื่ออินทิเกรต

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT$$

แบบที่หนึ่ง

$$\ln K_2 - \ln K_1 = - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

แบบที่สอง

$$\ln K = - \frac{\Delta H^0}{RT} + C$$

ถ้ากราฟระหว่าง $\ln K$ กับ $1/T$ เป็นกราฟเส้นตรง ความชันของกราฟ = $-\frac{\Delta H^0}{R}$
(ΔH^0 คงที่หรือไม่ขึ้นกับอุณหภูมิในช่วงที่วัด)

นั่นคือเราสามารถหาเอนทัลปีของปฏิกิริยาจากการวัด K ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้

$$\ln K = - \frac{\Delta G^0}{RT} = - \frac{(\Delta H^0 - T\Delta S^0)}{RT}$$

แบบที่สอง

$$\ln K = - \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

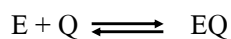
$$C = \frac{\Delta S^0}{R}$$



16



โจทย์ สาร Q สามารถยับยั้งเอนไซม์ชนิดหนึ่ง (E) โดยการจับกับเอนไซม์เกิดเป็นโมเลกุลเชิงซ้อน EQ ตามสมการ



พบว่าค่าคงที่สมดุลเท่ากับ $1.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 25°C และเท่ากับ $3.45 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 40°C สมมติว่า ΔH° คงที่ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว จงหาค่า ΔS°

วิธีทำ

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

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

$$= \left(-1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{3.45 \times 10^3}{1.8 \times 10^3} \right) \left(\frac{(313 \text{ K})(298 \text{ K})}{(298 - 313)} \right) = 8.038 \text{ kcal}$$



17



$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad ; \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{\Delta H^\circ + RT \ln K}{T}$$

$$= \frac{8.038 + (1.987 \times 10^{-3})(313) \ln(3.45 \times 10^3)}{313}$$

$$= 41.87 \text{ cal K}^{-1}$$



18



5.6 สมการอนุพันธ์ย่อยของพลังงานเสรี

5.6.1 พิสูจน์ฟังก์ชัน U ประกอบด้วยตัวแปร S และ V

จากกฎข้อที่หนึ่งทางเทอร์โมไดนามิกส์

$$dU(S,V) = dq(S) + dw(V)$$

เมื่อ พิจารณา $q(S)$ ซึ่งเงื่อนไขสำคัญคือเป็นกระบวนการแบบ reversible

$$q = q_{\text{rev}}, \quad dq_{\text{rev}} = TdS$$

และ $w(V)$ เป็นงานแบบขยายตัวเท่านั้น ($w_{\text{non-expansion}} = 0$)

$$w = w_{\text{rev}}, \quad dw_{\text{rev}} = -PdV + \cancel{dw_{\text{non-expansion}}}$$

$$dU = TdS - PdV$$

จะเห็นว่า $dU \propto dS$ และ $dU \propto dV$ จะได้ว่า U เป็นฟังก์ชันของ S และ V เช่นกัน หรือ $U(S,V)$



19



สมการการอนุพันธ์ย่อยของ $U(S,V)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

$$\text{นั่นคือ} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad \text{และ} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P$$

$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$ คืออัตราส่วนการเปลี่ยนพลังงานภายในเทียบกับเอนโทรปีที่ปริมาตรคงที่

ขยายสมการอนุพันธ์ย่อยข้างต้นโดยหารด้วย dV และเพิ่มเงื่อนไขที่อุณหภูมิคงที่

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \pi_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P$$



ความดันภายใน (บทที่ 3) สัมพันธ์กับอัตราส่วนการเปลี่ยนเอนโทรปีที่เทียบกับ dV



5.6.2 สมการอนุพันธ์ย่อยเมื่อ G เป็นฟังก์ชันของ P และ T

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

ภายใต้เงื่อนไข reversible process และ $dw_c = 0$ จะได้

$$dU = TdS - PdV$$

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

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

$$= VdP - SdT$$

จะเห็นว่า $dG \propto dP$ และ $dU \propto dT$ นั่นคือความดันและอุณหภูมิมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีกิบบ์



21



สมการการอนุพันธ์ย่อยของ $G(P,T)$

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

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

อุณหภูมิและความดันมีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีกิบบ์ส ซึ่ง

การศึกษาผลของตัวแปรทั้งสองจะพิจารณาออกเป็นสองส่วน คือ

ก) ผลของพลังงานเสรีกิบบ์สเนื่องจากการเปลี่ยนความดันที่อุณหภูมิคงที่

ข) ผลของพลังงานเสรีกิบบ์สเนื่องจากการเปลี่ยนอุณหภูมิที่ความดันคงที่



22

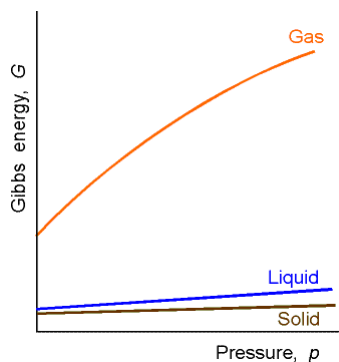


ก) ผลของพลังงานเสรีกิบบ์สเนื่องจากการเปลี่ยนความดันที่อุณหภูมิคงที่

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

ที่อุณหภูมิคงที่ เพราะปริมาตรเป็นบวก พลังงานเสรีกิบบ์สเพิ่มเสมอเมื่อความดันของระบบเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะในสถานะก๊าซพบว่าความดันมีผล

ต่อพลังงานเสรีมากที่สุดในขณะที่สถานะของเหลวและของแข็งแทบไม่แตกต่างกัน



PS

23



จากสมการอนุพันธ์

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$dG = VdP$$

ที่อุณหภูมิคงที่

$$\int dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} VdP = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

ที่ $P_1 = 1 \text{ atm} = P^0$

G_1 คือที่สถานะมาตรฐาน นั่นคือ $G_1 = G^0$

ที่ $P_2 = P \text{ atm} = P$

G_2 คือที่สถานะมาตรฐาน นั่นคือ $G_2 = G$

$$G - G^0 = nRT \ln \frac{P}{P^0}$$

ที่อุณหภูมิคงที่ ก๊าซอุดมคติ 1 โมล

$$G_m = G_m^0 + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

สำหรับ ก๊าซจริง 1 โมล

$$G_m = G_m^0 + RT \ln \frac{f}{P^0}$$

f = fugacity

PS

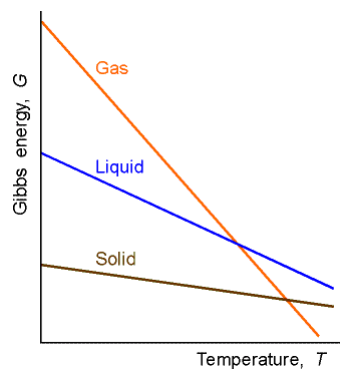
24



ข) ผลของพลังงานเสรีกิบบ์สเนื่องจากการเปลี่ยนอุณหภูมิที่ความดันคงที่

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad S \text{ เพิ่มขึ้น } G \text{ ลดลงเมื่อเพิ่ม } T$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง G และ T ได้กราฟเส้นตรง โดย slope < 0



-ความชันของกราฟบอกถึงค่าเอนโทรปีของระบบ

- ค่าความชัน : gas > liquid > solid
นั่นคืออุณหภูมิมีผลต่อเอนโทรปีที่สถานะก๊าซมากกว่าของเหลวและของเหลวมากกว่าของแข็ง



25



$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad G = H - TS \quad , -S = (G - H)/T$$

ที่ความดันคงที่

$$\frac{dG}{dT} = \frac{G}{T} - \frac{H}{T}$$

$$\frac{dG}{dT} - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T}$$

พิจารณา

$$\frac{d(G/T)}{dT} = \frac{dGT^{-1}}{dT} = T^{-1} \left(\frac{dG}{dT} \right) + G \left(\frac{dT^{-1}}{dT} \right) = \frac{1}{T} \frac{dG}{dT} - \frac{G}{T^2}$$

$$\frac{d(G/T)}{dT} = \frac{1}{T} \left[\frac{dG}{dT} - \frac{G}{T} \right]$$

$$\left(\frac{d(G/T)}{dT} \right) = \frac{1}{T} \left(-\frac{H}{T} \right) = -\frac{H}{T^2}$$

Gibbs-Helmholtz equation



26



Gibbs-Helmholtz equation รูปที่เป็นประโยชน์กว่าคือแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงเช่นปฏิกิริยาเคมี หรือการเปลี่ยนวัฏภาค ซึ่งแทน G ด้วย ΔG และ แทน H ด้วย ΔH จะได้

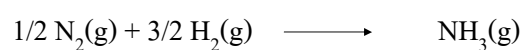
$$\left(\frac{d \Delta G / T}{dT} \right) = - \frac{\Delta H}{T^2}$$



27



$$\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = \Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} - T \Delta S_{\text{rxn}}^{\circ}$$



$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} \text{ kJ mol}^{-1}$	0	0	-46.11
$S^{\circ} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	1/2 (191.61)	3/2 (130.68)	192.45

$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = 0 + 0 + (-46.11) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{rxn}}^{\circ} = -99.38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = -46.11 - [(273.15 + 25 \text{ K}) (-99.38) / 1000] = -16.48 \text{ kJ mol}^{-1}$$



28