

02738452 เคมีเชิงฟิสิกส์ทางวิทยาศาสตร์ชีวภาพ ครั้งที่ 2 (จ. 27 ส.ค. 61 10.00-12.00 น.)

กฎข้อที่สองของเทอร์โมไดนามิกส์

- spontaneous change หมายถึง การเปลี่ยนแปลงที่มีแนวโน้มจะเกิดเองได้โดยไม่ต้องมี work เข้ามากระทำ ตรงข้ามกับ non-spontaneous change

- entropy (เอนโทรปี) เป็นค่าที่ใช้วัดการกระจายของพลังงานและสสารอย่างไม่เป็นระเบียบ ในทางเทอร์โมไดนามิกส์ ใช้สัญลักษณ์ S

- กฎข้อที่สองของเทอร์โมไดนามิกส์ กล่าวว่า “*The entropy of an isolated system tends to increase*” เอนโทรปีของระบบโดดเดี่ยวมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้น

- นิยามของเอนโทรปีคือ $\Delta S = q_{\text{rev}} / T$ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบ มีค่าเท่ากับพลังงานที่ถ่ายโอนในรูป heat เข้าสู่ระบบ(แบบผันกลับได้) หารด้วยอุณหภูมิที่การถ่ายโอนนั้นเกิดขึ้น

ตัวอย่าง สิ่งมีชีวิตตัวหนึ่งอาศัยอยู่ในสระน้ำ ในช่วงชีวิตของมัน ถ่ายโอน heat 100 kJ เข้าสู่ในสระที่ 0°C (273 K) ดังนั้น

การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของน้ำจากการถ่ายโอนนี้คือ $\Delta S = q_{\text{rev}} / T = 100 \times 10^3 \text{ J} / 273 \text{ K} = +366 \text{ J K}^{-1}$

สระน้ำมีขนาดใหญ่พอที่จะแน่ใจได้ว่าอุณหภูมิของน้ำไม่เปลี่ยนแปลงในขณะที่มีการถ่ายโอน heat

การถ่ายโอนแบบเดียวกันนี้ ที่ 100°C (373K) ได้ค่า $\Delta S = q_{\text{rev}} / T = 100 \times 10^3 \text{ J} / 373 \text{ K} = +268 \text{ J K}^{-1}$

แสดงว่าเอนโทรปีเพิ่มขึ้นมากกว่า เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่า

+++ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีเมื่อมีการให้ความร้อนและอุณหภูมิเพิ่มขึ้น +++

หาได้จาก $\Delta S = C \ln(T_f / T_i)$ เมื่อ C คือ heat capacity ของระบบ

แบบฝึกหัด จงคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงในรูป molar entropy เมื่อไอน้ำถูกให้ความร้อน ทำให้อุณหภูมิเพิ่มจาก 160°C เป็น 170°C โดยปริมาตรคงที่ กำหนดให้ $C_{v,m} = 26.92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ตอบ $+0.615 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

+++ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีจากการเปลี่ยนสถานะ +++

ณ อุณหภูมิจุดหลอมเหลว $\Delta_{\text{fus}}S = \Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}}) / T_{\text{fus}}$ Entropy of fusion

ที่ความดันอากาศ 1 bar จะเรียกว่า standard entropy of fusion, $\Delta_{\text{fus}}S^0$

ตัวอย่าง โปรตีน lysozyme ซึ่งเป็นเอนไซม์ที่ย่อยผนังเซลล์แบคทีเรีย คลายตัว (unfold) ที่อุณหภูมิ transition temperature 75.5°C และ standard enthalpy of transition ที่ทดลองหาได้จากแคลอริมิเตอร์คือ $+509 \text{ kJ mol}^{-1}$

ดังนั้น $\Delta_{\text{trs}}S^0 = \Delta_{\text{trs}}H^0(T_{\text{trs}}) / T_{\text{trs}} = +509 \text{ kJ mol}^{-1} / (273.15 + 75.5) \text{ K} = +1.46 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

แบบฝึกหัด จงคำนวณหา standard entropy of fusion (เอนโทรปีมาตรฐานของการหลอมเหลว) ของน้ำแข็งที่ 0°C

กำหนดให้ $\Delta_{\text{fus}}H^0$ ของน้ำ = 6.01 kJ mol^{-1} ตอบ $+22 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

เอนโทรปีของการเปลี่ยนสถานะในรูปแบบอื่น ๆ ก็คำนวณคล้าย ๆ กัน เช่น ที่อุณหภูมิจุดเดือด $\Delta_{\text{vap}}S = \Delta_{\text{vap}}H(T_b) / T_b$

+++ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีในสิ่งแวดล้อม +++

หาได้จาก $\Delta S_{\text{sur}} = -\Delta H / T$

ตัวอย่าง enthalpy ของการกลายเป็นไอของน้ำ ที่ 20°C คือ 44 kJ mol⁻¹ เมื่อน้ำ 10 cm³ (เทียบเท่ากับน้ำ 10 g หรือ 0.55 mol H₂O) ในภาชนะเปิดระเหยที่อุณหภูมิดังกล่าว การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของสิ่งแวดล้อมคือ

$$\Delta S_{\text{sur}} = - (0.55 \text{ mol}) \times (44 \text{ kJ mol}^{-1}) / 293 \text{ K} = - 83 \text{ J K}^{-1}$$

เอนโทรปีของสิ่งแวดล้อมลดลง เพราะว่า heat ไหลออกจากสิ่งแวดล้อมไปยังน้ำ

+++ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีในปฏิกิริยาเคมี +++

ความแตกต่างระหว่าง molar entropy ของ product กับ reactant ที่สภาวะมาตรฐาน เรียกว่า standard reaction entropy, $\Delta_r S^0$ ซึ่งหาได้จาก $\Delta_r S^0 = \sum \nu S_m^0 (\text{products}) - \sum \nu S_m^0 (\text{reactants})$

ตัวอย่าง เอนไซม์ carbonic anhydrase เร่งปฏิกิริยาการ hydration ของแก๊ส CO₂ ในเซลล์เม็ดเลือดแดง ดังปฏิกิริยา CO₂(g) + H₂O(l) → H₂CO₃(aq) นิสิตคาดว่าปฏิกิริยานี้ได้ค่าเอนโทรปีเป็นลบ เนื่องจากมีการใช้แก๊สไป เพื่อที่จะคำนวณหาตัวเลขค่าเอนโทรปีที่ 25°C นิสิตใช้ข้อมูลจาก Resource section ใน textbook มาคำนวณได้ว่า

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0 &= S_m^0(\text{H}_2\text{CO}_3, \text{aq}) - \{ S_m^0(\text{CO}_2, \text{g}) + S_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \} \\ &= (187.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) - \{ (213.74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) + (69.91 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \} \\ &= -96.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

แบบฝึกหัด (a) จงคาดหมายว่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีในการออกซิไดซ์น้ำตาลซูโครสอย่างสมบูรณ์มีเครื่องหมายบวกหรือลบ โดยที่ C₁₂H₂₂O₁₁(s) ถูกออกซิไดซ์ด้วยแก๊ส O₂ กลายเป็นแก๊ส CO₂ และ H₂O(l)

(b) จงคำนวณหาเอนโทรปีมาตรฐานของปฏิกิริยานี้ที่ 25°C ตอบ +512 J K⁻¹ mol⁻¹

+++ work และการเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์ +++

ที่อุณหภูมิและความดันคงที่ $\Delta G = w_{\text{max, non-exp}}$

ตัวอย่าง สมมติว่าหนักเล็ก ๆ ตัวหนึ่งมีมวล 30 g นักตัวนี้ต้องกินน้ำตาลกลูโคสอย่างน้อยกี่กรัม เพื่อที่จะบินขึ้นไปเกาะกิ่งไม้สูง 10 m จากพื้นดิน กำหนดให้การเปลี่ยนแปลงพลังงานกิบส์เนื่องจากการออกซิไดซ์ 1.0 mol C₆H₁₂O₆(s) เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำของเหลวที่ 25°C คือ -2808 kJ

วิธีทำ คำนวณหา non-expansion work จาก $w_{\text{non-exp}} = mgh = (30 \times 10^{-3} \text{ kg}) \times (9.81 \text{ m s}^{-2}) \times (10 \text{ m})$
 $= 3.0 \times 9.81 \times 1.0 \times 10^{-1} \text{ J} \quad (1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 1 \text{ J})$

ต่อไปคำนวณหาจำนวนโมลของกลูโคสที่ต้องใช้ จาก $n = 3.0 \times 9.81 \times 1.0 \times 10^{-1} \text{ J} / 2.808 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}$
 $= 3.0 \times 9.81 \times 1.0 \times 10^{-7} / 2.808 \text{ mol}$

เนื่องจาก molar mass, M ของกลูโคสคือ 180 g mol⁻¹ ดังนั้นมวล m ของกลูโคสที่ต้องใช้จาก

$$m = nM = (3.0 \times 9.81 \times 1.0 \times 10^{-7} / 2.808 \text{ mol}) \times (180 \text{ g mol}^{-1}) = 1.9 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.19 \text{ mg}$$

แบบฝึกหัด สมองของมนุษย์ที่กำลังทำงานหนัก ทำงานด้วยอัตราประมาณ 25 J s⁻¹ จะต้องกินกลูโคสมากเท่าใดเพื่อรักษาอัตราเมแทบอลิซึมนี้เป็นเวลาหนึ่งชั่วโมง ตอบ 5.8 g